

APLICACIÓN DE LA DESTILACIÓN MOLECULAR DE CAMINO CORTO A LA SEPARACIÓN DE MACROMOLÉCULAS DE ACEITES VEGETALES

Virginia M. Bragagnini Napolitano⁽¹⁾, Tomas J. Vottero⁽¹⁾, Ezequiel Magnani⁽²⁾

Tutor: Mg. Ing. Luis A. Toselli.

⁽¹⁾ Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), - F. R. Villa María de la UTN Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ Ingeniería de proyectos. Área de investigación y desarrollo, Porta Hnos S.A.

e-mail: viri29_1@hotmail.com

RESUMEN

Se han desarrollado ensayos experimentales a escala piloto para concentrar etil ésteres de ácidos grasos obtenidos por transesterificación de aceites vegetales comestibles. Los mismos se llevaron a cabo con el objetivo de concentrar los tipos poliinsaturados de C18, en particular el correspondiente al alfa-linolénico (ALA), dado su interés de comercialización a partir de dichos aceites, a diferencia de otros compuestos de interés como los ácidos eicosapentaenoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA), presentes de manera natural en otros derivados de productos marinos. Tales ensayos constituyen una de las etapas principales de un desarrollo tecnológico que comprende el tratamiento integral del proceso de obtención de etil ésteres de ácidos grasos a partir aceites vegetales comestibles no tradicionales, en el contexto de un convenio específico establecido entre la Facultad Regional Villa María de la UTN y la empresa Porta Hnos S.A.

Se evaluaron diferentes condiciones de operación, principalmente temperaturas y niveles de vacío, a efectos de optimizar la separación deseada utilizando un destilador molecular de camino corto facilitado por la empresa. La concentración del producto se llevó a cabo operando en múltiples etapas. La primera destilación parte del material transesterificado obtenido en una instancia previa, separándose los etil ésteres -EE- de un residuo constituido por otros subproductos de distintos tipos y características (no etil ésteres- NEE). Luego los EE fueron destilados sucesivamente hasta alcanzar un producto concentrado resultante de cortes intermedios entre livianos y pesados, los que se recuperaron luego como subproducto. Se empleó cromatografía en fase gaseosa para su cuantificación. Como resultados se menciona la determinación de las condiciones de operación que permiten llevar el proceso a escala productiva y la obtención de un producto acorde a requerimientos.

INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales provienen de frutos, semillas u otras partes de plantas con alto contenido de ácidos grasos, en los cuales se acumulan como fuente de energía. Las etapas de éste proyecto comprendieron el refinado de éstos aceites y su posterior transesterificación, a efectos de su purificación y elevación del contenido de ácidos grasos y su conversión a ésteres, macromoléculas que finalmente fueron separadas y concentradas.

Algunos aceites comestibles pueden ser utilizados para la producción de concentrados con propiedades funcionales (Patil D., 2014), estos principios activos sirven para tratar una gran cantidad de enfermedades (European Food Information Council, 2003).

Existen diferentes métodos de separación y concentración, entre ellos se incluyen: la separación basada en destilación, cristalización a baja temperatura, extracción supercrítica, separación enzimática, acomplejamiento con urea y también algunas técnicas de cromatografía (Patil, 2014). En este trabajo se utiliza la destilación molecular como objeto de estudio, pretendiéndose comprobar la factibilidad de concentrar compuestos específicos.

Separar y purificar productos orgánicos de elevado peso molecular, presenta la dificultad de evaporarlos y concentrarlos sin que se descompongan o se afecte el color u otras cualidades

por las altas temperaturas requeridas para la operación. Muchas sustancias, tal como éstas, se descomponen químicamente a temperaturas inferiores a su punto de ebullición.

La destilación molecular es una tecnología basada en la evaporación de ciertos componentes de una mezcla de baja volatilidad en contacto con una superficie calefaccionada y su inmediata condensación en una superficie fría muy cercana a la anterior. Es llevada a cabo a muy bajas presiones, del orden de 5 – 10 bar, de este modo se consiguen mayores volatilidades relativas de los componentes intervinientes, lo que permite trabajar a bajas temperaturas, aptas para la separación de este tipo de moléculas termolábiles. El operar a bajas presiones permite separar dos componentes con puntos de ebullición cercanos con mayor facilidad que a presiones mayores. Esto se debe a que las diferencias entre las presiones de vapor aumentan a medida que se reduce la presión de operación. El nombre destilación molecular proviene del nivel de vacío utilizado, el cual se denomina flujo molecular. El equipo donde se lleva a cabo la destilación es un evaporador de camino corto (Pedroni, 2014).

La cromatografía de gases (CG) con detección de ionización de llama es la técnica más elegida para la determinación de composiciones de ácidos grasos, después de la conversión a derivados de éster simples. Estos pueden ser identificados individualmente por CG, con una certeza razonable según sus tiempos de retención relativos (O'Brien R., 2009).

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización de aceites: Las materias primas de partida son conocidos a nivel de investigación por su alto contenido inicial de ácidos grasos de interés nutricional como el oleico, linoleico y linolénico. Se pretende, a futuro, procesar otro aceite crudo disponible como un subproducto de proceso que resulta de interés aprovechar desde el punto de vista comercial. Se mencionan:

- Aceite de Girasol Comercial (AGC): éste cuenta con un contenido importante de ácidos grasos poliinsaturados, y de vitamina E. Se realizó su transesterificación evaluándose su contenido de ácidos grasos por CG a efectos de considerar la posibilidad de concentrar los componentes de interés.
- Aceite Vegetal No Tradicional (AVNT): El mismo no se identifica en razón de tratarse de un desarrollo protegido por cláusulas de confidencialidad establecida en el convenio vigente con la empresa. No obstante, se indica que posee una cantidad importante de ácidos grasos poliinsaturados w-6 y w-3, además de ácido oleico (monoinsaturado). Con éste se realizaron ensayos de refinación y su posterior transesterificación para los mismos fines.

La caracterización de los ácidos grasos presentes se realizó mediante CG. Posteriormente, y previa preparación de la alimentación, se llevaron a cabo ensayos de destilación molecular, en un destilador de camino corto a diferentes condiciones de operación, (presiones y temperaturas). El control composicional de destilado y residuo de esta fase del proceso permitió evaluar la separación alcanzada y se determinó mediante operaciones posteriores la secuencia de procesamiento de los diferentes cortes en varias etapas.

El refinado y la reacción de transesterificación de los aceites estudiados se desarrolló como una secuencia previa a escala laboratorio empleando etanol (producto de interés para la empresa) e hidróxido de sodio como catalizador, previo análisis de su reactividad (Reyero, 2014), obteniéndose los parámetros de reacción. Luego se evaluaron técnicas alternativas de desgaseo previas a la destilación, de acuerdo a:

Desgaseo estándar del alimentador del destilador molecular: el sistema incorporado al equipo consta de un recipiente de vidrio encamisado (Figura 1), por el cual circula agua de calentamiento. El conjunto se mantiene bajo vacío para facilitar la eliminación de gases y vapores presentes. Niveles de vacío combinado con el calentamiento de la muestra en el alimentador se evaluó para diferentes tiempos y temperaturas considerándose su incidencia en el proceso. Opciones de desgaseo con rotovapor: con calentamiento y despresurización con un equipo tradicional y desgaseo con un sistema de laboratorio: empleando agitador magnético con calefacción y sensor de temperatura y fuente de vacío independiente, permitieron evaluar las mismas variables que en el sistema estándar y comparar eficiencias para cada caso.

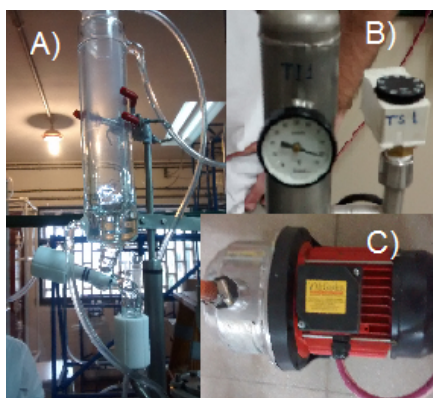


Figura 1. Sistema de desgaseo de destilador molecular. A) Alimentador encamisado. B) Resistencia calefactora con regulador. C) Bomba de agua para sistema de vacío.

Cada fracción a destilar, previamente desgaseada, fue procesado en el equipo experimental que se muestra en la figura 2. Los parámetros de destilación y composiciones fueron medidos y evaluados a efectos de determinar una secuencia operativa óptima para la obtención de un producto acorde a requerimientos. Se llevaron a cabo diferentes ensayos que fueron monitoreados por cromatografía de gases evaluándose concentraciones de productos de transesterificación, desgaseo, destilados y residuos, obteniéndose además sus respectivas relaciones de masa para las distintas etapas.

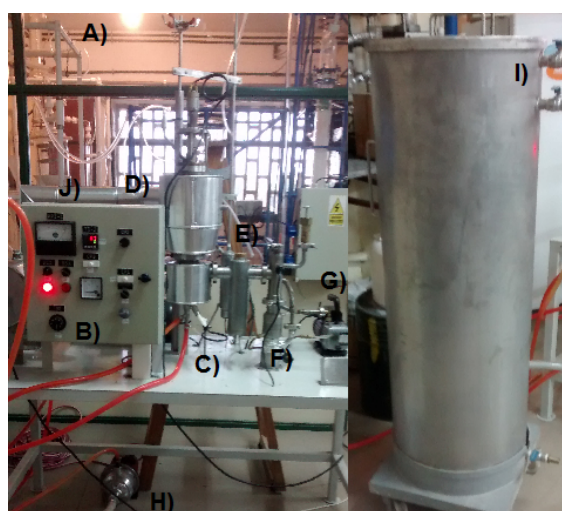


Figura 2. Equipo de destilación molecular: A) Alimentador. B) Tablero. C) Condensador. D) Cuerpo del destilador. E) Trampa de frío. F) Bomba difusora. G) Bomba de vacío. H) Bomba de agua. I) Tanque de agua. J) Sistema de calefacción con aceite térmico.

El control en CG se realizó (luego de su calibración con diluciones de un patrón específico) mediante extracción con hexano de las mezclas de etil esteres, previamente tratado con sulfato de sodio anhidro. Se utilizó un equipo Agilent 6820, columna: HP-FFAP 15 m, 0.53 mm x 1.5 μ m, volumen de inyección: 1 μ L, gas portador: helio (1 mL/min), gases para detector: nitrógeno (10ml/min), aire (300ml/min), hidrógeno (30ml/min). temperatura de detector: 280 $^{\circ}$ C, temperatura de inyector: 250 $^{\circ}$ C, modo split y programa de temperatura: 180 $^{\circ}$ C (2 min), 10 $^{\circ}$ C/min hasta 240 $^{\circ}$ C, mantenidos por 30 min. Los resultados se expresan en % de Área, tomando 100% a la sumatoria de los picos detectado e integrados posteriores al frente del solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del AGR: En la tabla 1 se muestran tiempos de retención para los diferentes ácidos grasos identificados. Se obtuvieron las composiciones porcentuales que fueron comparadas con las referencias disponibles observándose diferencias pocas significativas. A manera de ejemplo, en la figura 3 se observa el cromatograma de una de las muestras analizadas.

Tabla 1. Caracterización promedio de ácidos grasos - AGC.

Ácidos grasos	Tiempo de retención (min)
Palmítico C16:0	13,84
Esteárico C18:0	18,09
Oleico C18:1, n-9	18,95
Linoleico C18:2, n-6	20,52

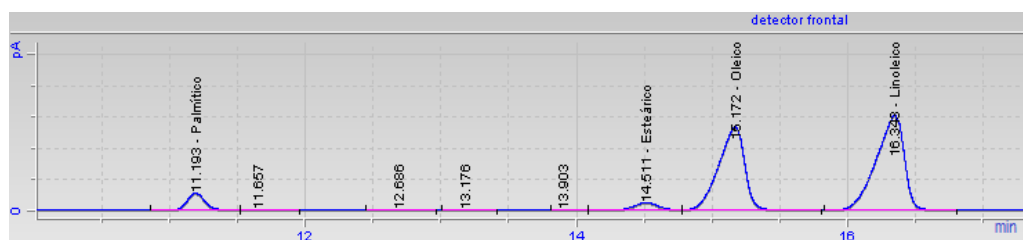


Figura 3. Cromatograma de caracterización de ácidos grasos en Aceite de Girasol.

Análisis del AVNT: En la tabla 2, se muestran los resultados de los tipos de ácidos identificados y sus tiempos de retención

Tabla 2. Caracterización promedio de ácidos grasos - AVNT

Ácidos grasos	Tiempo de retención (min)
Palmítico C16:0	13,73
Esteárico C18:0	17,93
Oleico C18:1, n-9	18,70
Linoleico C18:2, n-6	20,21
Linolénico C18:3, n-3	22,56
Araquidónico C20:4, n-6	24,39
Eicosenoico C20:1	25,58
Eicosadienoico C20:2	27,95
Behénico C22:0	31,74
Erúxico C22:1 n-9	36,63

En la figura 4 se muestra un cromatograma en donde se identifican los ácidos grasos presentes. Para la presentación de análisis posteriores estos se agrupan en livianos (palmítico y esteárico), C-18 (oleico, linoleico y linolénico) y pesados (araquidónico, eicosenoico, eicosadienoico, behénico y erúxico).

Un análisis global de alimentación de producto transesterificado desgaseado en función de % área y % peso versus los de la muestra seca correspondiente se muestra en la tabla 3. Una cuantificación porcentual de ellos se muestra en función de sus áreas y de manera global por cuestiones de confidencialidad, pero fue debidamente obtenida como valores promedios para cada componente a partir del total de las muestras analizadas.

El análisis cromatográfico identifica únicamente los etil ésteres de los ácidos grasos, no así triglicéridos, ni moléculas no saponificables. Se pudo determinar también que la reacción no alcanzaba una conversión completa.

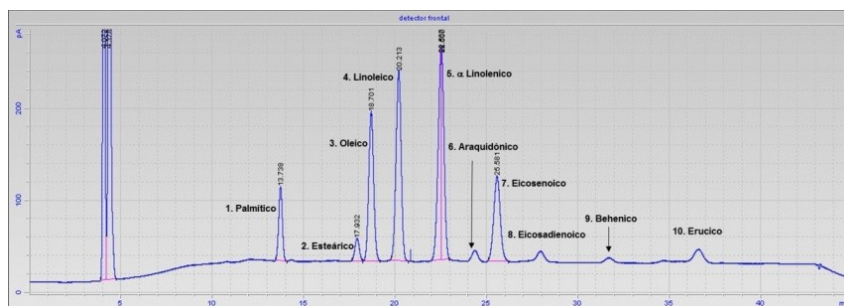


Figura 4. Cromatograma de una muestra de aceite transesterificado.

Tabla 3 Comparación de resultados porcentuales promedios de áreas de la muestra húmeda vs. secas para cada método utilizado.

Ácidos Grasos	% Área Muestra Húmeda	% Área Muestra Seca Alimentador	% Área Muestra Seca Rotovapor	% Área Muestra Seca Kitasato
Livianos	8,35	8,34	8,63	8,07
C-18	68,02	68,35	67,60	67,39
Pesados	23,63	23,31	23,78	24,54
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Ensayos de Destilación Molecular: En primera instancia se realizaron destilaciones con temperaturas superiores a 145 °C, vacío inferior a 1,5 torr y caudales variables de alimentación.

Los resultados muestran una relación de R/D (residuo sobre destilado) de aproximadamente 1 y los cromatogramas de la alimentación seca y el destilado, permiten observar un aumento significativo de la concentración de AG en éste, y una disminución casi a cero en el residuo.

Algunas muestras de residuos no contenían directamente ácidos grasos en un orden detectable para el método utilizado en CG. Los resultados para % área no fueron considerados y para % peso en ese caso fueron considerados como cero.

Se realizaron ensayos de destilación molecular a una menor temperatura a cada uno de los destilados anteriores; el caudal se mantuvo en el mismo al igual que el vacío. Los resultados se muestran en la tabla 4, se consiguió una relación menor R/D, en el orden de 0,5.

Después de analizar los resultados de los ensayos a menor temperatura, se puede ver que, teniendo en cuenta el porcentaje relativo en áreas de los destilados, aumentó la cantidad de C-18 en la muestra en un 13%. Para las mismas también aumentó en porcentaje de livianos, pero disminuyó significativamente el de pesados (148%). En el caso de los residuos, sufrieron una disminución de livianos y C-18, aumentando la cantidad de pesados.

Tabla 4. Resultados de ensayos de destilación molecular en función de los cromatogramas analizados de alimentación seca, destilado y residuo, de bidestilados.

Ácidos Grasos	% Área Alimentación	% Área Destilados	% Área Residuos
Livianos	8,26	12,24	2,70
C-18	68,18	78,27	45,97
Pesados	23,56	9,5	51,33
Total	100	100	100

CONCLUSIONES

De lo expresado en este informe se puede concluir:

- ✓ Con respecto a la caracterización de los aceites por CG, la correlación entre los valores porcentuales experimentales y de referencia, sugieren una correcta selección de método de preparación de muestras y operación del equipo.
- ✓ En función del aceite de partida (transesterificado), se necesita mejorar el rendimiento de reacción y alcanzar una mayor conversión. Una concentración de etil ésteres superior de partida permitiría una mejora de la operación global. Se considera que la técnica de destilación molecular es eficiente en este sentido.
- ✓ El desgaseo no ha mostrado diferencias significativas entre los métodos aplicados.
- ✓ Se debe avanzar en la investigación para conseguir condiciones de operación más estables, y de esta forma, poder llegar a un ensayo que permita concentrar en mayor proporción los ácidos del grupo C-18, que son los de interés. Además, se cree que puede ser necesario agregar a las etapas del proceso, una fase de operación que permita eliminar los ésteres livianos, debido a que los mismos son más difíciles de separar de los C-18.

REFERENCIAS

- Martinello, M; Bonino, F; Gatica, E; Pramparo, M. Modelado y análisis de destilación molecular de película descendente. Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Río Cuarto. 2003.
- M. Pramparo, S. Prizzon y M.A. Martinello. Estudio de la Purificación de Ácidos Grasos, Tocoferoles y Esteroles a partir del Destilado de Desodorización. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto. 2005.
- Oliver, A y Segura C. El Libro Blanco de los Esteroles Vegetales. 2da edición. España, 2005.
- Gunstone, Frank. Oils and fats in the food industry. Food Industry Briefing Series. Dundee, UK, 2008.
- Prizzon, Santiago. Introducción a la tecnología de destilación molecular. Advance Organic Materials S.A., 2009
- O'Brien, Richard D. Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications. 3rd Edition. U.S.A., 2009.
- Kapoor, R. and Patil, U. K., Mini Review: Importance and production of omega-3 fatty acids from natural sources, International Food Research Journal 18, 493-499, 2011.
- Dipak Patil. Recent trends in production of polyunsaturated fatty acids (PUFA) concentrates, Journal of Food Research and Technology, 2, 15-23, 2014.
- Pedroni, Jose M. El destilador molecular y sus aplicaciones en la industria de aceites y grasas. Buenos Aires, Argentina, 2014.
- Reyero, Inés. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. Fuel Processing Technology 129, 147-155, 2015.