

FRACCIONAMIENTO CON UREA DE ETIL ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACION DE ACEITES VEGETALES.

Virginia M. Bragagnini Napolitano⁽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, Cba., Arg. ⁽²⁾Ingeniería de proyectos. Área I+D, Porta Hnos S.A. e-mail: viri29_1@hotmail.com

RESUMEN

Los aceites vegetales comestibles son productos alimenticios constituidos principalmente por glicéridos de ácidos grasos, además de otros lípidos. Los mismos tienen una función vital para el organismo y son una de las más importantes fuentes de energía, proporcionan vitaminas A, D, E y K y ácidos grasos esenciales. Los componentes funcionales presentes en los aceites son necesarios en la nutrición humana para cumplir con funciones de carácter metabólico y/o estructural. Por ese motivo, y al comprobarse que ayudan en la prevención de diversas patologías y deterioros de la salud, se pone especial atención en las investigaciones y desarrollos de alimentos enriquecidos con estas fracciones lipídicas. Por esta razón se elaboran complementos (cápsulas, pastillas, tabletas y otras formas similares) en los que se pueden concentrar tales principios activos.

Actualmente se está trabajando en un desarrollo tecnológico en el contexto del convenio específico establecido entre la Facultad Regional Villa María de la UTN y la empresa Porta Hermanos S.A. El mismo comprende el tratamiento integral del proceso de obtención de etil ésteres de ácidos grasos a partir aceites vegetales comestibles no tradicionales. Como parte de tales actividades se investigó sobre diferentes técnicas para su concentración. De manera particular se evaluó a escala laboratorio diferentes variables para el fraccionamiento mediante formación de complejos con urea.

La misma se basa en la formación de complejo de inclusión de urea y ácidos grasos. Estos resultan en la cristalización de los ácidos grasos saturados y monoinsaturados permitiendo así la separación de los poliinsaturados pretendidos.

Se desarrolló una serie de experiencias a efectos de evaluar el comportamiento de las principales variables tendientes a la optimización de esta metodología y su combinación con otras etapas de separación, lo cual permitió alcanzar una concentración de etil ésteres de ácidos grasos de C18, con valores cercanos al 90%.

Como conclusiones se indica que los resultados obtenidos permitieron disponer de información suficiente para desarrollar los respectivos balances másicos y energéticos a escala piloto que hacen posible evaluar la factibilidad de proyectar el desarrollo e implementación de esta tecnología a una mayor escala de producción.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la importancia de los lípidos en una nutrición sana es un proceso que se inició a partir de los años veinte (Ortega, R.M., 2010). Anteriormente se creía que la grasa no desempeñaba un papel esencial en la alimentación si se consumían cantidades suficientes de vitaminas y minerales con la dieta.

Los componentes funcionales presentes en los aceites son necesarios en la nutrición humana como fuente de energía y para cumplir con funciones de carácter metabólico y/o estructural. Por ese motivo, y al comprobarse que ayudan en la prevención de diversas patologías y deterioros de la salud, se pone especial atención en las investigaciones y desarrollos de alimentos enriquecidos con estas fracciones lipídicas; además de revisar los procesos de producción actuales de modo que sean menos agresivos y la mayoría de los ingredientes funcionales que se encuentran de manera natural permanezcan en el aceite.

Existen muchos métodos patentados para la separación, concentración o purificación de las macromoléculas de interés presentes en los aceites vegetales. Entre los métodos presentados se encuentra el de cromatografía el cual tiene como base para la separación el número de moléculas de carbono y el grado de insaturación, utilizando adsorbentes adecuados. Otro método de interés es el de cristalización a baja temperatura, el cual se basa en la separación de compuestos solubles en solventes orgánicos a temperatura ambiente, que se vuelven insolubles a temperaturas inferiores a 0°C y cristalizan. También existe la separación mediante la utilización de un fluido supercrítico, que utiliza las propiedades de éste para separar por peso molecular y por grado de insaturación. Métodos enzimáticos y de cristalización con urea también fueron y son actualmente estudiados, con buenos resultados para la separación de concentrados de ácidos grasos (Patil, D., 2014).

La separación utilizando el método de acomplejamiento con urea está basada en la formación de un complejo de inclusión de la urea y el ácido graso. Este material sólo es un cristal tetragonal. Sin embargo, en presencia de un ácido graso forma un cristal hexagonal, al constituir este complejo de inclusión. Solamente las moléculas de ácidos grasos lineales tienen la posibilidad de formar tales estructuras. De este modo los saturados y los monoinsaturados pueden ser separados de los poliinsaturados, que son los de interés. Este método es simple y adecuado para obtener concentrados de ácidos grasos C-18 poliinsaturados; pudiéndose emplear en conjunto con otras técnicas de concentración y purificación.

Los métodos para el análisis de las mezclas de ácidos grasos, son esenciales para las investigaciones y el control de calidad; en este sentido las técnicas cromatográficas cobran mucha importancia. La cromatografía de gases (CG) con detección de ionización de llama es la técnica elegida para la determinación de composiciones de ácidos grasos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevó a cabo la caracterización del aceite vegetal no tradicional, ni comercialmente conocido, que por motivos de encontrarse en etapa de evaluación estudio no es posible dar su completa descripción, respondiendo a cláusulas de confidencialidad establecida en el convenio existente. Este producto posee una cantidad inicial importante de ácidos grasos poliinsaturados w-6 y w-3, además de ácido oleico (monoinsaturado).

Se realizaron ensayos de refinación de este aceite y la posterior transesterificación según métodos descritos en la bibliografía utilizada (Reyero, 2014). Se llevó a cabo la caracterización de los ácidos grasos presentes, mediante la técnica de cromatografía de gases, en donde se realizaron ensayos cualitativos y cuantitativos, mediante la comparación con una curva patrón.

Entre las técnicas de concentración evaluadas en este estudio se han desarrollado otras opciones llevándose a cabo ensayos de destilación molecular, en un destilador de camino corto. Finalmente se realizaron ensayos de acomplejamiento con urea. Esta etapa de trabajo se encuentra aún en desarrollo y la información presentada responde a adelantos de resultados a partir de análisis preliminares.

Se analizaron las variables de interés y se descartaron otras luego de evaluar que no afectaban significativamente al proceso. Se estudiaron las mismas, con el fin de mejorar el porcentaje de concentración de w-3 y 6. Además se tuvo en cuenta el rendimiento en masa de concentrado, debido a que dichos valores normalmente son bajos y resultan muy importantes al momento de diseñar un proceso general para su obtención.

El solvente que se utiliza para el tratamiento con urea puede ser un alcohol, que en este caso de estudio es etanol, debido a la integración que se podría obtener con otros procesos de producción existentes. Inicialmente se disuelve la urea en la proporción deseada, llevando dicha mezcla a calentamiento moderado, con agitación mecánica y recuperación de vapores para mantener la relación deseada. Cuando se logra la completa disolución y se alcanza la temperatura de operación se agrega el aceite como etil ésteres y se mezclan a dicha temperatura durante 45 minutos. Posteriormente se permite reposar para iniciar la cristalización a temperatura ambiente, para luego refrigerar y finalizar dicho proceso a bajas temperaturas.

Las variables analizadas fueron la relación urea-ácido graso, la relación urea-alcohol, el tiempo de cristalización a temperatura ambiente y el tiempo de cristalización a -18°C .

Para analizar los resultados se utilizó la técnica de cromatografía de gases. Los resultados se expresan en % de Área, tomando 100% a la sumatoria de las áreas de todos los picos detectado e integrados posteriores al frente del solvente (Norma IRAM para análisis cromatográfico de ácidos grasos).

RESULTADOS

Se estudiaron relaciones urea-ácidos grasos de 2, 2,5 y 3; y la relación urea-alcohol varió entre 3, 3,5 y 3,75. Además los tiempos de cristalización utilizados fueron de 2, 4 y 6 horas, tanto en ambiente como bajo condiciones de refrigeración. Se analizaron las combinaciones posibles mediante un diseño de experimento y se ensayaron; los resultados obtenidos se detallan en forma parcial en la tabla 1.

Tabla 1: Diseño de experimento: Tabla de datos.

BLOQUE	Rel UF ⁽¹⁾	Rel EU ⁽²⁾	Horas a Tamb ⁽³⁾	Horas freezer
1	2	3,5	4	4
1	3	3,75	4	6
1	3	3,75	2	4
1	3	4	4	4
1	2,5	3,5	4	6
1	3	3,75	6	4
1	2,5	3,75	4	4
1	2,5	3,75	4	4
1	2,5	3,5	6	4
1	3	3,75	4	2
1	2,5	4	6	4
1	2,5	3,75	6	2
1	2,5	4	4	6
1	2,5	3,5	4	2

⁽¹⁾Relación urea-ácidos grasos

⁽²⁾Relación urea-etanol

⁽³⁾Horas a temperatura ambiente

Los resultados obtenidos de los ensayos anteriores muestran una marcada concentración de ácidos grasos w-3 y w-6 en la mayoría de los casos analizados. Las concentraciones alcanzadas varían entre 96 y 85% del conjunto de dichos ácidos.

En la figura 1 se muestra un cromatograma de un aceite transesterificado original, sin tratamiento de cristalización con urea.

En la figura 2 se muestra un cromatograma de un aceite que posee una concentración elevada de los ácidos grasos de interés, debido al tratamiento de cristalización.

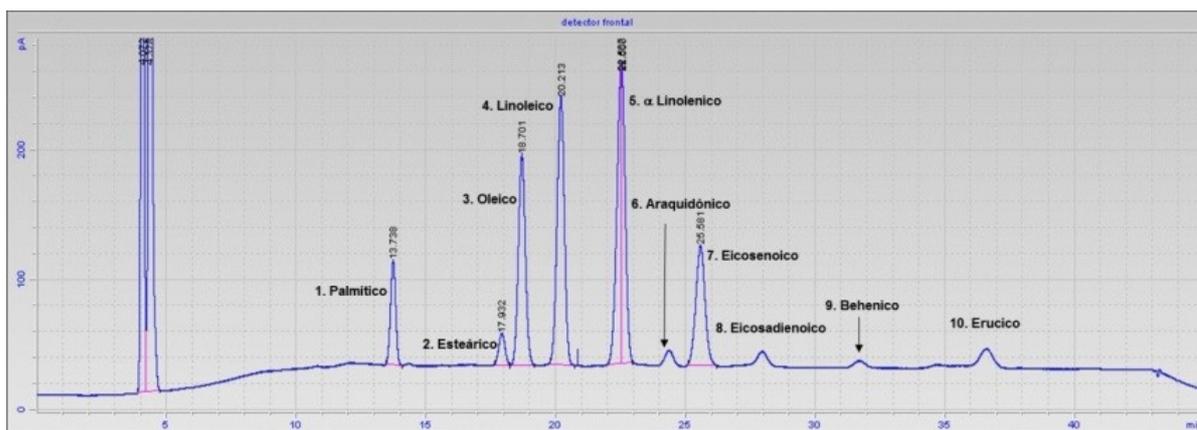


Figura 1: Cromatograma de aceite transesterificado.

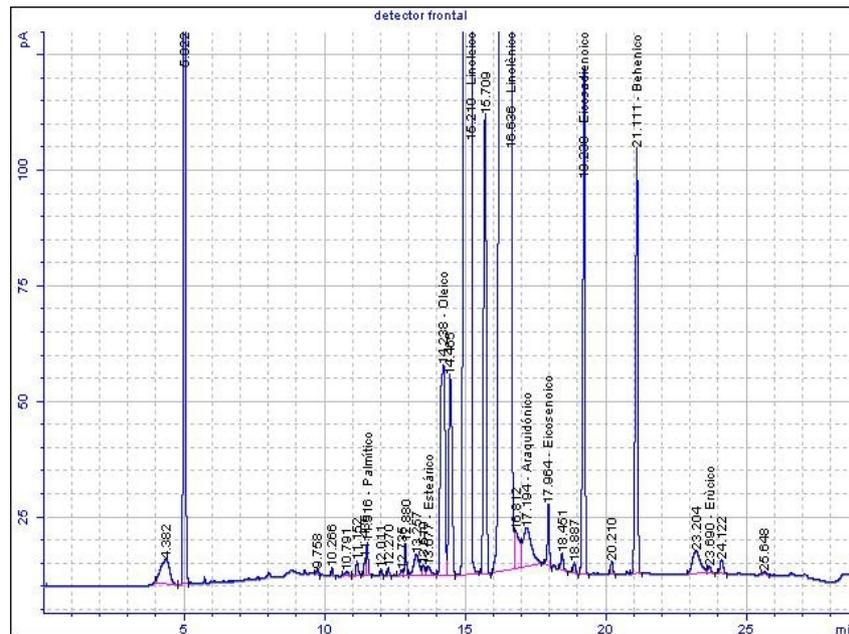


Figura 2: Cromatograma de aceite concentrado por cristalización.

Los porcentajes de concentración mencionados anteriormente son % de área con relación a todos los picos detectados por el cromatógrafo.

Es de especial interés tener en cuenta el rendimiento obtenido posterior a la reacción con urea, en relación a la masa que se extrae de aceite, luego de recuperar el alcohol y lavado del aceite. Los valores obtenidos en cuanto a rendimiento en masa son coincidentes con los valores esperados y presentado en la bibliografía.

CONCLUSIONES

De lo expresado anteriormente se puede concluir que:

- El método de cristalización con urea es de interés para realizar la concentración de ácidos grasos que son importantes para la nutrición, debido a su comprobado aporte en la prevención de patologías y disminución de los deterioros de la salud.
- La selección de variables resulto adecuada para validar el método empleado, siendo las más significativas relación urea-ácido graso y el tiempo de cristalización a baja temperatura para la obtención del producto.
- Las concentraciones finales obtenidas de ácidos w-3 y w-6 fueron satisfactorias y permiten considerar alternativas de producción a mayor escala.

REFERENCIAS

Azreena Idris and Col., Urea Fractionation of used palm oil methyl ester. Journal of palm oil research, Vol. 26. Pag. 226-231. 2014.

Dipak Patil. Recent trends in production of polyunsaturated fatty acids (PUFA) concentrates, Journal of Food Research and Technology, Vol. 2, página 15-23. India, 2014.

Gunstone, Frank. Oils and fats in the food industry. Food Industry Briefing Series. Dundee, UK, 2008.

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. India, 2011.

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.

Reyero, Inés. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology* 129 (2015) 147–155. Pamplona, España, 2014.

O'Brien, Richard D. *Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications*. 3rd Edition. U.S.A., 2009.

Oliver, A y Segura C. *El Libro Blanco de los Esteroles Vegetales*. 2da edición. España, 2005.