

Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Andreatta, Alfonsina Ester

Director: Dra. Susana B. Bottini

## Resumen

Dentro de la denominación genérica de *productos naturales renovables* se incluyen una gran variedad de compuestos de origen vegetal, tales como aromas, esencias, proteínas, alcaloides, etc., de gran aplicación en las industrias alimenticia, farmacéutica y de química fina. Si bien, la cantidad de estos productos químicos contenidos en la biomasa es enorme, la mayoría de ellos pertenece a alguna familia particular con una estructura química característica, surgida del proceso de biosíntesis. Este *ordenamiento natural* abre un camino para explorar la aplicación de *métodos a contribución grupal* en la predicción de las propiedades físicas y termodinámicas de estos compuestos y sus mezclas. Sobre la base de esta hipótesis y teniendo en cuenta las perspectivas actuales de desarrollo de la química verde, el objetivo general de este trabajo de tesis es generar herramientas termodinámicas que permitan analizar distintas alternativas de procesamiento de la biomasa para la obtención de combustibles y productos de química fina. Estas mezclas se caracterizan por la presencia dominante de compuestos con fuerte capacidad de asociar y/o solvatar, por lo que la correcta descripción de este fenómeno es fundamental para asegurar la capacidad predictiva del modelo termodinámico. Para lograr esto, se implementa en esta tesis un procedimiento computacional generalizado que permite cuantificar la contribución asociativa, independientemente del tipo de asociación existente en la mezcla, pudiéndose representar la auto-asociación y la asociación cruzada entre varios grupos funcionales y se aplica a los modelos de GCA-EOS y A-UNIFAC. Esta problemática está discutida en el capítulo II.

El desarrollo de esta tesis aborda el estudio de tres familias de productos naturales: extracción de componentes bioactivos del ajo (*allium sativum* L.); separación de biodiesel de las mezclas provenientes del proceso de transesterificación de aceites vegetales y solubilidades de polifenoles en fluidos supercríticos.

Los Capítulos III a V se dedican a la primera familia de estudio. Esto incluye una intensa búsqueda bibliográfica de la química del ajo, descripción de diferentes condiciones de extracción, junto a las propiedades físicas y el análisis químico de los productos obtenidos en las extracciones por prensado manual, hidrodestilación, arrastre con vapor de agua, CO<sub>2</sub> líquido y supercrítico, propano, solventes líquidos a presión atmosférica,

Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Andreatta, Alfonsina Ester

Director: Dra. Susana B. Bottini

extracción de alina en solución metanólica y mediciones de solubilidades del jugo de ajo en CO<sub>2</sub>.

Los siguientes dos capítulos reportan datos experimentales propios y de la literatura sobre mezclas binarias y ternarias conteniendo, respectivamente, compuestos azufrados y compuestos oxigenados, los que son modelados con la ecuación de estado a contribución grupal GCA-EOS y con el modelo A-UNIFAC.

Finalizando el desarrollo de esta tesis, se trabaja sobre la predicción del equilibrio entre fases de compuestos polifenólicos y sus mezclas con alcanos, CO<sub>2</sub> y alcoholes. Se obtienen nuevos parámetros del modelo GCA-EOS, los que proporcionan una satisfactoria representación del equilibrio sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-fluido supercrítico.

Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Andreatta, Alfonsina Ester

Director: Dra. Susana B. Bottini

### Abstract

Renewable natural products include a wide variety of plant materials, such as aroma, essential oils, proteins, alkaloids, etc., of great application in the food, fine chemicals and pharmaceutical industries. Although the variety of chemical products contained in the biomass is enormous, we can recognize different families of compounds, with characteristic chemical structures originated during biosynthesis. This *natural arrangement* opens the way to explore the application of *group contribution methods* for the prediction of physical and thermodynamic properties of these compounds and their mixtures. On the basis of this hypothesis, and taking in account the current perspectives for the development of green chemistry, the general goal of this thesis is to generate thermodynamic tools that could let analyse the different alternatives for processing biomass to obtain fuels and fine chemicals. These mixtures are characterized by the presence of compounds with strong associating capacity, so the correct description of the association phenomenon is of fundamental importance to assure a good predictive capability of the thermodynamic models. For this purpose, a generalized computational procedure has been implemented in this thesis, which allows the calculation of the associative contribution to non-ideality, independently of the type of associating mixture being studied. The methodology has been implemented in the group-contribution GCA-EOS and A-UNIFAC models to represent self- and cross-association between several functional groups. This subject is discussed in Chapter II.

In the thesis three problems involving natural products have been studied: extraction of bioactive components from garlic (*allium sativum* L.); separation of biodiesel from the product obtained during transesterification of vegetable oils and calculation of polyphenol solubilities in supercritical fluids.

Chapters III to V describe the first family of problems. This includes a search in the bibliography on the chemistry of garlic, a description of different extraction methods and conditions, evaluation of physical properties and chemical analysis of the products obtained during extractions by manual pressing, liquid and supercritical CO<sub>2</sub> and propane, liquid solvents at atmospheric pressure, hydrodistillation, steam stripping, extraction of alliin in methanol solution and measurements of garlic juice solubility in CO<sub>2</sub>.

**Título de la Tesis: “Equilibrio entre fases en el procesamiento de productos naturales renovables”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Andreatta, Alfonsina Ester**

**Director: Dra. Susana B. Bottini**

The next two chapters report our own experimental data and discuss data from the literature on the phase equilibria of binary and ternary mixtures containing sulphur derivatives and oxygenated compounds. These systems are modelled with the group contribution equation GCA-EOS and the A-UNIFAC model.

In the last part of the thesis, the prediction of phase equilibria in polyphenolic compounds and their mixtures with alkanes, CO<sub>2</sub> and alcohols is studied. New parameters for the GCA-EOS equation are provided, which give satisfactory representation of solid-liquid, liquid-vapor and solid-supercritical fluid equilibria.