

# **Título de la Tesis: “Cinética de la interesterificación enzimática de aceites vegetales”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Pacheco, Consuelo**

**Directores: Crapiste, Guillermo Héctor - Carrín, María Elena**

## **Resumen**

La creciente demanda por parte de la industria alimentaria de grasas sólidas y semisólidas con distintas propiedades reológicas y organolépticas ha impulsado el desarrollo de diversas tecnologías y procesos industriales, minimizando la producción de compuestos perjudiciales para la salud del consumidor. Un proceso relativamente nuevo, principalmente a escala industrial, es el de interesterificación enzimática, el cual consiste en utilizar lipasas como biocatalizadores para intercambiar los ácidos grasos constituyentes de los triglicéridos de al menos dos sustratos de naturaleza oleosa, generalmente diferenciados por sus relaciones de ácidos grasos saturados e insaturados. En esta tesis se analiza el comportamiento cinético de la reacción de interesterificación enzimática desde distintos puntos de vista, utilizando mezclas de aceite de soja y aceite de soja hidrogenado como sustratos y dos lipasas inmovilizadas comerciales, Lipozyme RM IM y Lipozyme TL IM, como biocatalizadores. En el Capítulo 1 se hace una introducción general al tema de estudio junto con la revisión bibliográfica. Los materiales utilizados y los métodos empleados, algunos de ellos implementados durante el desarrollo de la presente tesis, se describen en el En el Capítulo 3 se analiza, a través de un diseño experimental incompleto, el efecto que tienen las variables operativas y del sistema más relevantes sobre la composición de triglicéridos (agrupados según su grado de insaturación) y de subproductos (diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres), y sobre el punto de fusión de los productos de reacción. En el Capítulo 4 se realiza el análisis de la evolución en el tiempo de las concentraciones de las diferentes especies involucradas en la reacción en estudio, para los factores definidos anteriormente como más significativos. También se presentan experiencias en sistemas en presencia de hexano y se discute el efecto del solvente sobre la cinética de la reacción. En vista de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, en el Capítulo 5 se analiza en más detalle la distribución de ácidos grasos saturados e insaturados en los glicéridos, principalmente en la posición sn-2. En virtud de los resultados obtenidos con este estudio, se realiza un análisis detallado de la distribución de los diglicéridos entre los isómeros 1(3),2-DAG y 1,3-DAG, que permite discutir el efecto de la acil migración En el Capítulo 6 se desarrollan diferentes modelos teóricos que podrían representar la variación de las concentraciones de reactivos y productos, teniendo en cuenta las reacciones de hidrólisis y de reesterificación. El desarrollo de los mismos se realizó planteando dos hipótesis: rápido equilibrio y estado estacionario, y diferentes formas de complejación de la enzima, así como también distintos pasos en los cuales la molécula de agua ingresa al esquema de reacción. Estos modelos involucran el conocimiento de diversos parámetros cinéticos y de equilibrio, que deben obtenerse mediante la resolución de los mismos y su correlación con los datos experimentales. Además, se desarrolla un modelo considerando la distribución de los ácidos grasos saturados e insaturados en los distintos glicéridos. Por último, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales derivadas del estudio experimental y teórico desarrollado en la presente tesis y las propuestas futuras de trabajo.

**Título de la Tesis: “Cinética de la interesterificación enzimática de aceites vegetales”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Pacheco, Consuelo**

**Directores: Crapiste, Guillermo Héctor - Carrín, María Elena**

### **Abstract**

The food industry demands more oil and fat products with different rheological and organoleptic properties. Therefore, several new technologies and industrial processes have been developed lately to satisfy these needs, minimizing the production of compounds that harms the consumer health. Enzymatic interesterification is a relatively novel industrial process consisting in lipase-catalyzed reactions that interchange the fatty acids of the structure of the triacylglycerols from two oil products, with different composition in the concentration of saturated and unsaturated fatty acids. The main objective of this thesis was to study the kinetic behavior of the enzymatic interesterification reaction, using blends of refined soybean oil and hydrogenated soybean oil as substrates, and two commercial immobilized lipases, Lipozyme RM IM y Lipozyme TL IM, as biocatalysts. A general introduction to the subject and the bibliographic revision is presented in Chapter 1. The materials and methods used in the experimental studies carried out in the thesis are described in Chapter 2. Chapter 3 presents the analysis of the effect of different reaction parameters and operating variables on the composition of triacylglycerols groups (defined in terms of its unsaturation degree) and byproducts (diacylglycerols, monoacylglycerols and free fatty acids), and on the melting point of the reaction products. The effect of the most significant parameters on the reaction kinetics, measured as the evolution of the concentration of the different species during the reaction time, is presented in Chapter 4. Experiences in presence of hexane were carried out in order to study the effect of the solvent on the reaction kinetics; they are also presented and discussed in these chapter. Taking into account the results obtained in the previous study, the distribution of saturated and unsaturated fatty acids in the position sn-2 of the triacylglycerols is analyzed in Chapter 5. In addition, a detailed study of the diacylglycerols distribution between the 1(3),2-DAG y 1,3-DAG isomers is presented, which allows to discuss the effect of the acyl migration. Several theoretical models to represent the variation in the concentration of the species during reaction are developed in Chapter 6, taking into account the hydrolysis and esterification reactions. The derivation of the models was performed using two different approaches: rapid equilibrium and steady state, considering different manners in which the enzyme can undergo complexation and steps in which water molecule enters the reaction scheme. These models require knowledge of the value of different kinetic and equilibrium parameters, which have to be determined through the model solution and its correlation with experimental data. A more complete model that considers the distribution of saturated and unsaturated fatty acids in the acylglycerol species is also presented. Finally, Chapter 7 summarizes the overall conclusions derived of the experimental and theoretical studies presented in the thesis, and suggests future work on the research topic.