

# **Título de la Tesis: “Esterificación enzimática de ácidos grasos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Trubiano, Gustavo**

**Directores: Borio, Daniel O. - Errazu, Alberto**

## **Resumen**

Los mercados internacionales de aceites comestibles se caracterizan por la competitividad y las exigencias de calidad, lo que localmente demanda mejores métodos para la caracterización y el control de calidad de materias primas y productos, la optimización de las tecnologías y condiciones de procesamiento y almacenamiento, y el desarrollo de productos o procesos alternativos que permitan el mejor aprovechamiento de los subproductos. El complejo aceitero argentino es uno de los sectores de la industria alimenticia que ha evidenciado un gran crecimiento durante los últimos años, habiendo incrementado significativamente su capacidad de procesamiento. El aceite de girasol es, en nuestro país, el segundo en importancia después del de soja, teniendo en cuenta sus características de sabor suave y su tenue color amarillo, resulta uno de los preferidos para su empleo doméstico o industrial. La extracción por solvente es la etapa fundamental en la obtención de aceites vegetales a partir de semillas oleaginosas, es un proceso complejo debido a las características de la estructura celular del vegetal y a que junto a los triglicéridos son extraídos los componentes minoritarios. En nuestro país la industria oleaginosa destina la mayor parte de su producción a la exportación, por lo que las exigencias de calidad que enfrentan requieren de la optimización de los procesos de fabricación y un conocimiento detallado de las variables que los afectan. Es por ello que los estudios realizados en esta área tienen una aplicación inmediata en la industria local, y son de gran importancia tanto científica como técnica. Los objetivos de esta tesis son:

1. Estudiar el proceso de extracción por solvente de aceites vegetales, específicamente aceite de girasol, considerando la influencia de los compuestos minoritarios en el procesamiento de la materia prima y la calidad del aceite obtenido.
2. Estudiar la extracción de ceras de girasol mediante el lavado de la semilla evaluando la conveniencia del uso de distintos solventes y el efecto del tiempo de contacto y la temperatura.

A continuación se detalla la organización del trabajo realizado. En cada uno de los capítulos se describen resultados, conclusiones y bibliografía consultada.

En el capítulo 1 se realiza una descripción del panorama mundial de la demanda de aceite de girasol y de los subproductos del sistema oleaginoso. Se analiza brevemente la producción de aceite de girasol en Argentina y se plantean los objetivos específicos de la tesis. En el capítulo 2 se describe al *Helianthus annuus* L. y la composición de aceite analizando compuestos mayoritarios y minoritarios (tocoferoles, fosfolípidos y ceras). Se exhibe una breve reseña del procesamiento de las semillas de girasol para la extracción del aceite y de los procesos de refinamiento del aceite crudo. El capítulo 3 describe las materias primas utilizadas y presenta la metodología experimental empleada. Se detallan las técnicas utilizadas para la cuantificación de los compuestos minoritarios de interés que contribuyen a la calidad y estabilidad del aceite (fosfolípidos, tocoferoles y ceras) En el capítulo 4 se caracteriza la materia prima. Se analizan las características generales y distribución de tamaño de las semillas utilizadas en el estudio de extractabilidad de ceras, así como la distribución en la semilla de los compuestos menores (fosfolípidos, tocoferoles y ceras). En cuanto a las muestras procedentes del proceso de extracción de aceite se presenta un análisis del contenido de humedad, aceite y compuestos minoritarios. En el capítulo 5 se estudia la extracción de ceras de girasol mediante el lavado de las semillas, evaluando la conveniencia del uso de distintos solventes y el efecto del tiempo de contacto y la temperatura. Se analiza también el efecto de este método de eliminación de ceras sobre la aptitud al descascarado que presentan las semillas. En el capítulo 6 se exponen las curvas de extracción del aceite de expellers de girasol y de los compuestos minoritarios (tocoferoles, fosfolípidos y ceras), obtenidas en un sistema batch, a diferentes

**Título de la Tesis: “Esterificación enzimática de ácidos grasos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Trubiano, Gustavo**

**Directores: Borio, Daniel O. - Errazu, Alberto**

temperaturas. El objetivo fue obtener curvas de extracción y la aplicación de un modelo para la determinación de los coeficientes de difusividad efectivos. En el capítulo 7 se presenta un análisis de la variación de la composición del aceite y calidad del mismo simulando las distintas etapas de un extractor industrial en estado estacionario. La información obtenida de las curvas cinéticas del aceite y de los compuestos menores se incorporó en un programa de simulación teniendo en cuenta varias etapas de extracción. El capítulo 8 resume las conclusiones generales y propone algunas futuras líneas de investigación.

# **Título de la Tesis: “Esterificación enzimática de ácidos grasos”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Trubiano, Gustavo**

**Directores: Borio, Daniel O. - Errazu, Alberto**

## **Abstract**

This Thesis is focused on several aspects of enzymatic esterification of fatty acids and alcohol using a commercial immobilized lipase (Novozyme 435) as catalyst. The main goals of this study are to analyse the influence of several operating variables on the reaction performance, to obtain a kinetic model of the system and to analyse the influence of the external mass transfer phenomena.

Based on the stated objectives, the present Thesis is organized as follows:

In Chapter 1- introductory - the importance of the fatty acid esters as well as their main uses and applications are presented. In addition, it is highlighted the relevance of the catalysis by immobilized enzymes, acquired during the last years. Different alternative ways of obtaining fatty acid esters and different media where the reaction takes place are described. Some aspects related to the structure, function and reaction mechanism of the immobilized lipase used are also presented.

In Chapter 2 the experiments carried out are described in detail. Firstly, the raw materials and catalyst features are analysed. Secondly the experimental equipment as well as the methodology utilized on carrying out all the experiments are presented. Finally, the analytical methods used for evaluating the course of the reaction are described.

The influence of operating variables such as temperature, initial molar ratio, enzyme concentration, and initial water content on the equilibrium conversion and the initial reaction rates is analysed in Chapter 3. Although a detailed study on the reuses of the enzyme was not carried out, it could be reused and the results are shown in this chapter. At the end of the chapter, a theoretical study on the external mass transfer effects is presented.

In Chapter 4, a kinetic model describing the set of experimental data is proposed. The different reaction mechanisms by which the esterification reaction could take place are analysed for several kinetic models. For the proposed model the kinetic parameters are obtained fitting them to the experimental data from Chapter 3.

The importance of solving, from a rigorous point of view, the chemical equilibrium and the phase equilibrium simultaneously in a two-phase liquid system, is presented in Chapter 5.

Finally, the most important conclusions as well as the possible future directions extracted from the studies concerning to the present Thesis are summarized in Chapter 6.