

Aprovechamiento de Residuos de la Industria Oleaginosa para la Recuperación de Ácidos Grasos Utilizando la Tecnología de Destilación Molecular

Resumen: El objetivo del presente trabajo es determinar las variables operativas óptimas de la recuperación de ácidos grasos libres en el destilado de oleínas vegetales de mezcla de soja y girasol, mediante el proceso de destilación molecular. La oleína vegetal utilizada como materia prima proviene de una mezcla de residuos de la industria oleaginosa de soja y girasol, y el porcentaje de ácidos grasos libres que se determinó es de alrededor del 70%. Las variables operativas que se manipularon en la destilación molecular fueron temperatura y presión del destilador y flujo de alimentación, cuyos rangos experimentales fueron: temperatura entre 120°C y 180°C, presión entre 10 mtorr y 50 mtorr y flujo entre 1 ml/min y 3 ml/min. El diseño experimental adoptado corresponde a un diseño factorial D-Óptimas y se ajustó a un modelo matemático cuadrático con la interacción de las variables operativas. Los valores de porcentaje de ácidos grasos libres en el destilado no presentaron diferencias significativas a diferencia de la recuperación de ácidos grasos medida como una fracción másica de ácidos grasos libres en el destilado respecto del total de la muestra.

Palabras Claves: ácidos grasos; destilación molecular; residuos, oleaginosas.

Abstract: The aim of this study is to determine the optimum operating variables for the recovery of free fatty acids in the distillate of vegetable oleins mixing soybean and sunflower, by molecular distillation process. The vegetable olein used as raw material comes from a mixture of wastes of the oil industry of soybean and sunflower, and the percentage of free fatty acids was determined around 70%. The operating variables manipulated in the molecular distillation were temperature and pressure of the distiller and the feed flow, whose experimental ranges were: temperature between 120 °C and 180 °C, pressure between 10 mtorr and 50 mtorr and flow between 1 ml/min and 3 ml/min. The experimental design adopted corresponds to a factorial design D-optimal and was adjusted to a quadratic mathematical model with the interaction of the operating variables. Percentage values of free fatty acids in the distillate did not present a significantly difference unlike the recovering fatty acids measure as a mass fraction of free fatty acids in the distillate in the total sample.

Keywords: fatty acids, molecular distillation, waste, oilseed

Sonia C. Nuñez⁽¹⁾, María C. Pramparo⁽²⁾, Sebastián N. Robledo⁽²⁾, María F. Gayol⁽²⁾

⁽¹⁾Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias, Departamento de Ingeniería de Procesos, UNSL, Villa Mercedes, Argentina.

⁽²⁾Facultad de Ingeniería, Departamento de Tecnología Química, UNRC, Río Cuarto, Argentina .

Mail: scnunez@unsl.edu.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La destilación molecular o destilación de camino corto, es un tipo especial de destilación a muy alto vacío, la cual tiene lugar en un equipo construido de tal manera que la distancia que las moléculas deben recorrer entre la evaporación y la condensación es más pequeña que su camino libre medio. Esta tecnología es adecuada para la separación, purificación y concentración de sustancias termolábiles con baja presión de vapor (Weissberger, 1951; Pramparo y colab., 2005).

La principal característica de esta operación es su presión de trabajo, del orden de 10^{-4} a 10^{-6} atm. En estas condiciones, la volatilidad relativa de los componentes se incrementa y la temperatura de operación se reduce, permitiendo la separación de compuestos a menores temperaturas. Las moléculas que abandonan la superficie de evaporación prácticamente no sufren choques antes de su condensación (Bulsari, 1996). Dado que las moléculas que abandonan la superficie de evaporación deben recorrer un corto camino antes de su condensación, acceden a la superficie del condensador sin demora, a diferencia de lo que ocurre en la destilación convencional en la cual se establece un equilibrio de evaporación-condensación. Debido a esta característica de la destilación molecular se producen velocidades muy altas de evaporación, reduciendo así el tiempo de residencia de las moléculas en el proceso. Bajo estas dos condiciones: corto tiempo de residencia y baja temperatura, se evita en gran medida la descomposición térmica de los componentes y se produce la separación a velocidades tecnológicamente aceptables (Weissberger, 1951; Perry, 2008).

Las oleínas son un subproducto de la industria de aceite vegetal que se originan del proceso de refinado de aceite luego de separar los triglicéridos de los ácidos grasos libres, las pastas sódicas originadas se tratan con ácido sulfúrico y se obtienen las oleínas

aciduladas; éstas se lavan con abundante agua, se secan obteniéndose las oleínas comerciales.

El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de destilación molecular para la recuperación de ácidos grasos a partir de oleínas residuales del proceso de refinación de aceites vegetales y determinar las variables operativas óptimas para maximizar la recuperación de ácidos grasos libres en el destilado de oleínas vegetales de mezcla de soja y girasol.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Oleína: La materia prima utilizada en este trabajo fue Oleína Vegetal de mezcla de soja y girasol proveída por OLCA SAIC de la ciudad de General Cabrera.

Destilador Molecular: el equipo usado es un prototipo semipiloto modelo DDC4 diseñado y elaborado en conjunto con la empresa argentina Bernoulli S.A. y el grupo SIMAP del Dpto. de Tecnología Química de la Universidad Nacional de Río Cuarto que consta de un evaporador de película descendente con una superficie de 4 dm^2 , condensador interno de 2 dm^2 , un sistema de alimentación calefaccionado y un sistema de recolección de destilado y residuo. El sistema de vacío tiene una bomba mecánica y bomba difusora. En la Figura 1 se esquematiza el equipo utilizado en las experiencias. En la Figura 2 se muestra una foto del equipo.

Métodos

Acondicionamiento de Materia Prima: Para lograr los objetivos planteados la metodología utilizada consistió en poner a punto la técnica analítica para determinación de ácidos grasos libres (Técnica AOCS

Ca 5a-40) y posterior determinación de acidez en la materia prima obtenidos durante el desarrollo del trabajo experimental.

La limpieza de sólidos en la materia prima consistió en separación mediante filtrado de las partículas en suspensión como se puede ver en Figura 4. La limpieza de gases se hizo utilizando un equipo de rotovapor.

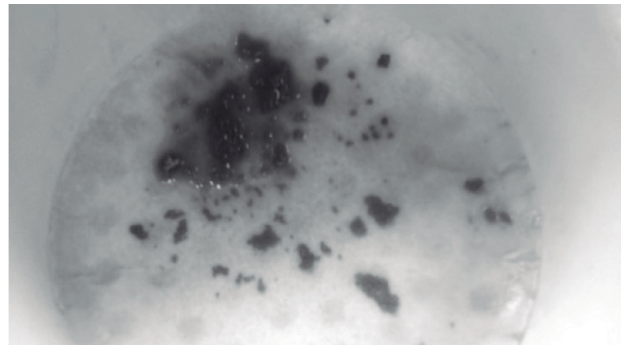


Figura 4 - Residuo del Filtrado de muestra de Oleína.

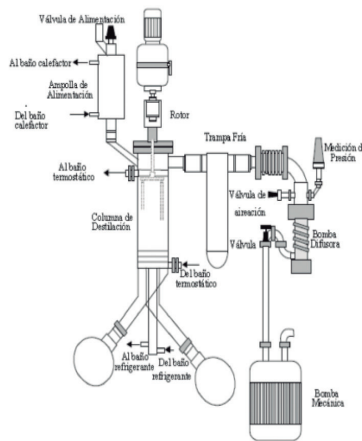


Figura 1 - Destilador Molecular DCC4.

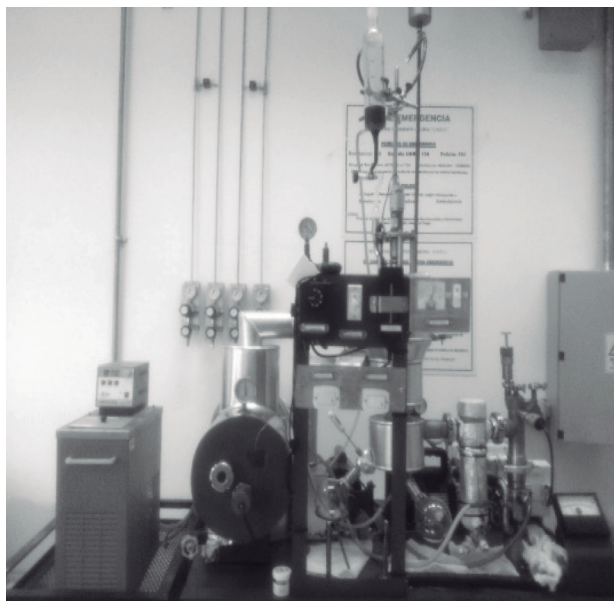


Figura 2 - Foto Global del destilador molecular DCC4.

Destilación Molecular: En las experiencias de laboratorio se realizaron las destilaciones moleculares para la separación y purificación de los ácidos grasos a partir de oleínas de mezcla de soja y girasol. Las variables operativas que se manipularon fueron temperatura del destilador, presión de destilador y flujo de alimentación de la materia prima. Los valores mínimos y máximos se muestran en la Tabla 1.

| | Valores máximos | Valores Mínimos |
|------------------|-----------------|-----------------|
| Temperatura (°C) | 180 | 120 |
| Flujo (ml/min) | 3 | 1 |
| Presión (mtorr) | 50 | 10 |

Tabla 1. Valores máximos y mínimos de Variables de Proceso.

De las tres variables que se muestran en la Tabla 1, temperatura, flujo y presión, la variable de flujo fue una de las más dificultosas para controlar, ya que el alimentador dispone de una válvula aguja que cuenta con cierta sensibilidad al trabajar a alto vacío. Las variables de presión y flujo requirieron bastante atención para lograr que se mantuvieran en los valores necesarios.

Diseño Experimental: El Diseño experimental se realizó mediante la asistencia de Design Expert v7, determinando una cantidad de doce experiencias necesarias para el modelo seleccionado mediante la metodología de superficie de respuesta (RMS), el modelo seleccionado fue D-Optimal.

Para realizar el análisis cuantitativo en el destilado de oleína y debido a que los valores de porcentaje de ácidos grasos libres no presentaron diferencias significativas, se realizó una combinación de las variables de salida, evaluando la Recuperación de ácidos grasos en el Destilado de la siguiente manera:

$$recuperación = \frac{masa\ destilado}{masa\ de\ residuo + masa\ destilado} * acidez\ de\ destilado \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El valor obtenido de ácidos grasos libres en la materia prima fue 69%. También se realizó determinación de ácidos grasos en la materia prima mediante la técnica de cromatografía de capa fina TLC obteniéndose un porcentaje de 73% de ácidos grasos libres en la materia prima como se muestra en la Figura 3.

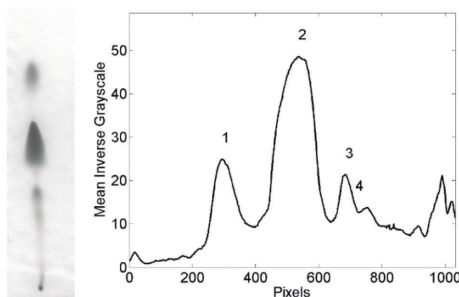


Figura 3 – TLC Oleínas,

El mejor ajuste que se pudo determinar en función de datos experimentales, analizando los errores residuales mediante la implementación de diagnóstico e influencia, fue el ajuste por función cuadrática que nos proporcionó un p-valor acorde a lo requerido. A partir del análisis del ANOVA, se eliminaron aquellos términos que no resultaron significativos estadísticamente. De esta manera, los términos contemplados fueron los que involucran Temperatura, Flujo, interacción Temperatura-Presión y los términos cuadráticos

de Temperatura y Flujo, logrando así que los errores estandarizados respondan a una distribución normal.

Los valores de las variables operativas del proceso mediante el diseño experimental se muestran en la Tabla 2.

| N° experiencia | Temp. Destilac. (°C) | Flujo (ml/min) | Presión (mtorr) |
|----------------|----------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 150 | 1 | 10 |
| 2 | 150 | 1 | 10 |
| 3 | 120 | 1 | 30 |
| 4 | 180 | 1 | 10 |
| 5 | 180 | 3 | 10 |
| 6 | 120 | 3 | 50 |
| 7 | 120 | 1 | 10 |
| 8 | 120 | 3 | 10 |
| 9 | 120 | 2 | 10 |
| 10 | 180 | 1 | 30 |
| 11 | 150 | 1 | 50 |
| 12 | 180 | 3 | 50 |

En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos de masa del destilado, porcentaje de ácidos grasos libres, y el valor de recuperación calculado según la ecuación (1).

| N° experiencia | Destilado | | Recuperación de ácidos grasos en destilado |
|----------------|-----------|--------|--|
| | MASA (gr) | Acidez | |
| 1 | 63,1203 | 88,5% | 0,6026 |
| 2 | 58,7213 | 78,2% | 0,6079 |
| 3 | 39,3415 | 86,7% | 0,3213 |
| 4 | 60,0931 | 82,2% | 0,6116 |
| 5 | 66,1801 | 86,8% | 0,4749 |
| 6 | 16,3656 | 84,6% | 0,1397 |
| 7 | 21,1336 | 89,1% | 0,3809 |
| 8 | 24,6709 | 88,3% | 0,2439 |
| 9 | 13,2992 | 90,5% | 0,3469 |
| 10 | 44,5993 | 82,9% | 0,6411 |
| 11 | 29,9898 | 90,8% | 0,6224 |
| 12 | 37,2288 | 91,3% | 0,4536 |

Tabla 3 – Valores de recuperación de ácidos grasos libres en el destilado de oleínas.

El valor óptimo de recuperación de ácidos grasos libres en el destilado realizado mediante el proceso de destilación molecular de oleínas vegetales de mezcla de soja y girasol, y de acuerdo al diseño experimental D-Optimal seleccionado corresponde a un valor de 0.701457. En la Tabla 4 se presentan los valores óptimos de las variables de proceso para lograr este valor maximizado en la respuesta.

| | |
|--------------------|-------------|
| Temperatura | 174,83 °C |
| Flujo | 1,30 ml/min |
| Presión | 50 mtorr |

Tabla 4 - Valores variables de proceso para un óptimo maximizado de respuesta.

En la Figura 7 se muestra el gráfico para el óptimo maximizado de respuesta

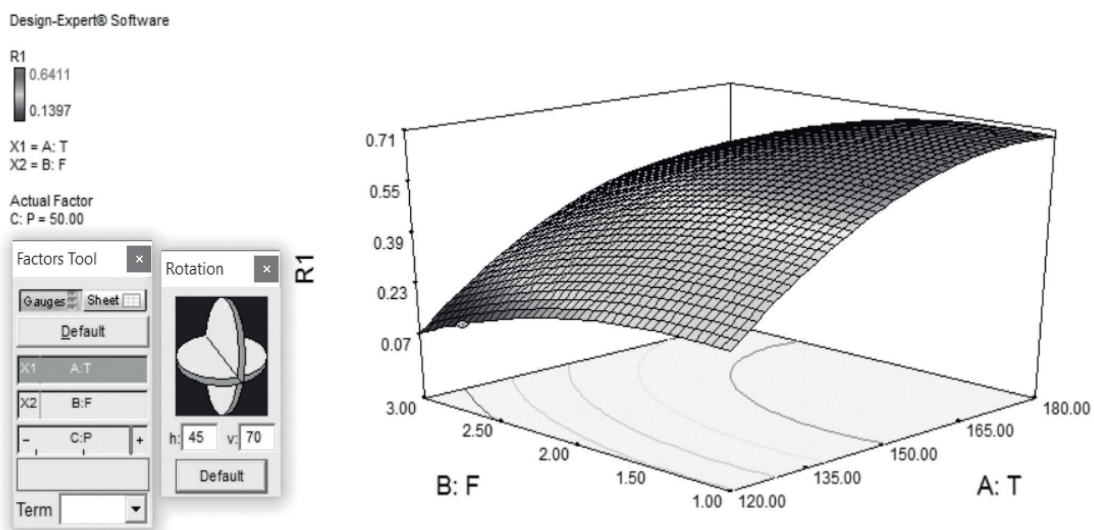


Figura 7 - Diagrama de superficie de respuesta.

CONCLUSIONES

Existe en la actualidad una marcada tendencia, impulsada por la presión de la búsqueda de mayor rentabilidad y por legislaciones cada vez más severas en materia de eliminación de residuos, a implementar tecnologías que permitan aprovechar las corrientes residuales elaborando productos con un importante valor agregado. La industria oleaginosa, que procesa semillas para obtener aceites vegetales constituye un ejemplo de esta situación. Del proceso de refinación de aceites vegetales se obtienen dos importantes corrientes subproductos o residuales. Una de ellas es la corriente de borras de neutralización, proveniente de la operación de desacidificación por neutralización básica. Las borras de neutralización son ricas en ácidos grasos, los cuales tienen un gran número de aplicaciones una vez separados y purificados de dicha corriente residual. Mediante el proceso de destilación molecular se puede obtener una excelente recuperación de éstos ácidos grasos.

REFERENCIAS

Bulsari A. (1995) *Neural networks for chemical engineers*. Elsevier Science Inc. New York.

Perry R., Green D., Don W. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition*, McGraw Hill.

Pramparo M., Prizzon S., Martinello M. (2005). Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroles a partir del destilado de desodorización. *Grasas y Aceites*, 56(3), 228-234.

Weissberger A. (1951). *Distillation under high vacuum in technique of organic chemistry*. Interscience Publishers. Vol. IV 495-602.

K. Thirugnanasambandham, V. Sivakumar. (2015). Application of D-optimal design to extract the pectin from lime-bagasse using microwave green irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1351-1357.

Gabriela Natalia Mezza, Ana V. Borgarello, Jorge D. Daguerro, and Maria C. Pramparo. (2013). Obtention of Rosemary Essential Oil Concentrates by Molecular

Distillation and Free Radical Scavenging Capacity Analysis. *International Journal of Food Engineering*, 9(2): 147-153.

Ana V. Borgarello, Gabriela N. Mezza, María C. Pramparo, María F. Gayol. (2015). Thymol enrichment from oregano essential oil by molecular distillation. *Separation and Purification Technology* 153, 60-66.

Pablo C Rossi, María del C Pramparo, María C Gaich, Nelson R Grosso y Valeria Nepote. (2011). Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl esters of eicosapentaenoic (20 : 5 ω -3) and docosahexaenoic acids (22 : 6 ω -3) using simplified phenomenological modeling. Publicado online en Wiley Online Library: 7 March 2011.

Pablo Rossi. (2015). Estudio del Fraccionamiento y concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 poli-insaturados a partir del aceite de pescado. Tesis Doctoral, Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Universidad Nacional de Córdoba. Febrero