

DESARROLLO DE PROCESOS ENZIMÁTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR A PARTIR DE LOS RESIDUOS DEL DESGOMADO DEL ACEITE

Maquirriain, Maira Alejandra

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (FIQ-UNL/CONICET)

Área: Ingeniería

Sub-Área: Ingeniería Química

Grupo: Y

Palabras clave: Fosfolípidos, enzimas, biodiesel

INTRODUCCIÓN

El complejo oleaginoso Argentino es uno de los más importantes del mundo, y uno de los motores de la economía del país. En la industria aceitera, se procesan las semillas separando el aceite de las harinas. Los desechos de esta industria provienen del tratamiento de aceites crudos que deben ser refinados para ser aptos para el consumo de alimentos o para aplicaciones tales como la generación de biodiesel.

El proceso de refinamiento de aceite crudo posee varias etapas, que incluyen el desgomado, o remoción de fosfolípidos y otros lípidos anfipáticos; la neutralización o remoción de ácidos grasos libres, colorantes y la desodorización (Dijkstra, A.J., Seger, J.C., 2007). Los residuos del desgomado representan un 5% del aceite tratado, y contienen hasta un 20% de aceite que no puede ser separado físicamente o ser recuperado de la emulsión, lo cual representa una pérdida significativa del proceso.

Las gomas obtenidas pueden ser utilizadas para la producción de lecitina pero, dado que la generación de gomas excede largamente la demanda de la misma, surge la necesidad de obtener nuevos productos con valor comercial a partir de estos residuos. Es conocido que se pueden recuperar los ácidos grasos de residuos del desgomado del aceite por hidrólisis en presencia de un ácido fuerte. Sin embargo, el tratamiento es extremadamente nocivo para el medio ambiente.

Existen enzimas que actúan sobre los fosfolípidos (de nombre trivial fosfolipasas), produciendo la ruptura de distintos enlaces y por lo tanto conduciendo a diferentes productos.

En este trabajo se estudia el empleo de catálisis enzimática para hidrolizar los fosfolípidos presentes en los residuos del desgomado de aceite.

En función de lo obtenido en la hidrólisis, caracterizando adecuadamente el producto obtenido, se diseñará una estrategia adecuada para producir biocombustibles.

OBJETIVOS

El objetivo central de esta investigación es desarrollar procesos enzimáticos para procesar los residuos del desgomado de aceites, recuperando el aceite ocluido en las emulsiones y la materia grasa presente en los fosfolípidos, ya sea como ácidos

grasos, mono o di-glicéridos.

METODOLOGÍA

Caracterización de la materia prima y productos de reacción

Para la caracterización de la materia prima los principales parámetros analizados fueron la acidez, el contenido de humedad y la cantidad de fosfolípidos presentes. El contenido de ácidos grasos se expresa como acidez (gr ácidos grasos/ 100 gr de muestra) se determina mediante un análisis volumétrico, siguiendo la norma EN 14104. El contenido de humedad se obtiene por la norma AOCS Ja 2-46.

La determinación del contenido de fosfolípidos se realiza empleando diferentes técnicas. El Material Insoluble en Acetona (AIM) conforme a la norma AOCS Ja 4-46 determina el contenido de fosfolípidos como tal. Mientras que mediante la norma AOCS Ca 12-55 se determina el contenido de fósforo de la muestra y este se puede expresar como fosfolípidos multiplicando por un factor de $31,7 \pm 0,9$ (JAOS 55 1978 521) (List G.R., Heakin A.J., Evans C.D., Black L.T., Mounts, T.L., 1978.).

En lo que respecta a la caracterización de los productos obtenidos, una vez finalizada la reacción la mezcla se centrifuga y en todos los casos se observan 2 o más fases para las diferentes experiencias. Se cuantifican las fases y se procede a los análisis correspondientes. La fase superior tiene características oleosas (rica en di- y tri-glicéridos), y en la parte inferior, en menor proporción, se observan sedimentos y en algunas experiencias una pequeña fase se caracteriza acuosas.

Se analiza el contenido de glicéridos y de acidez en la fase superior oleosa. La cantidad de mono-, di- y triglicéridos se realiza por cromatografía gaseosa similar a lo descrito por las normas ASTM D 6584 y UNE-EN 14105.

Además se desarrolló un método en base a los reportados en la bibliografía para el análisis de la lecitina (Nollet, L.M.L. 2000), para la determinación de fosfolípidos que quedaron sin reaccionar mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC). Para tal fin se usó una columna de Si con un caudal de 0,8 ml/min y se estudió distintas alternativas para la fase móvil.

Reacción

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch, en un baño de agua a diferentes temperaturas de trabajo. La agitación de la mezcla de reacción es otro parámetro de estudio. Para ello se emplea agitación magnética y mecánica. En el caso de la agitación mecánica está dada por un mezclador IKA® Ultra-Turrax T25 digital.

Como materia prima se utilizaron residuos de desgomados cedidos por industrias aceiteras de la zona. La mezcla de enzimas empleadas contiene fosfolipasas A2 (PLA2) y C (PLC), con una actividad de 16900PLCU/g, marca Purifine®.

Los parámetros o condiciones de reacción que se estudiaron fueron la temperatura a la cual ocurre la misma, las proporciones de materia prima y solvente, la concentración de enzimas y el contenido acuoso.

RESULTADOS/ CONCLUSIONES

Caracterización

De las experiencias de caracterización de la muestra de gomas se determinó su composición: 50.5 % de fosfolípidos (AIM), 37.5% de humedad y 7% de acidez. Por otro lado, los análisis de fósforo realizados, permitieron obtener resultados concordantes a los determinados mediante el análisis de AIM. Estos resultados se conciben con los expuestos en numerosas publicaciones acerca de la composición del residuo de desgomado. Por lo tanto, se tiene seguridad de que los métodos elegidos como caracterización son los adecuados (Scholfield, C.R., 1981).

Para el desarrollo de un nuevo método cromatográfico (HPLC) se partió de mezclas de fosfolípidos con biodiesel y se analizaron su solubilidad en diversos solventes ampliamente reportada en la bibliografía para el análisis de lecitinas y en base al índice de polaridad se eligieron las alternativas a estos. En la **tabla 1** se muestran los resultados de solubilidad.

Tabla 1. Resultados del estudio de solubilidad de los fosfolípidos.

AIM con biodiesel	Solubiliza
Acetonitrilo	No
Butanol	No
Cloroformo	No
Etanol	No
Metanol	Si
Hexanos	Si
n-propanol	Si
Iso-propanol	Si

En base a los resultados de las pruebas de solubilidad realizadas se optó usar como fase móvil una mezcla Hexanos/Isopropanol/Acetato Buffer (47:47:6). El Acetato buffer es una solución de Acetato de sodio y ácido acético en metanol que se agrega para regular el pH. En la **Figura 1** se muestra el espectro obtenido y la asignación de los picos.

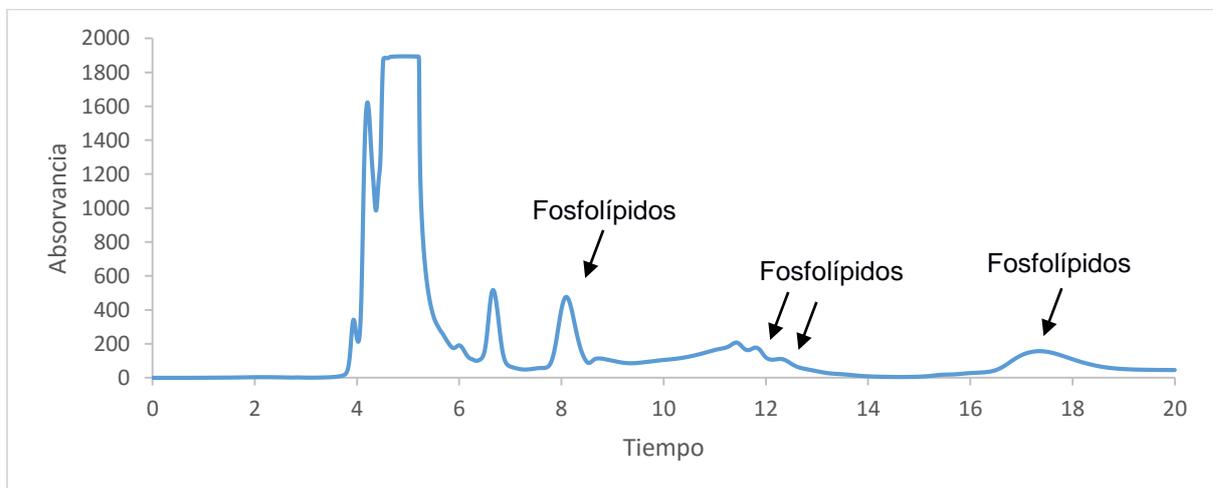


Figura 1. Cromatograma (HPLC) de las gomas.

Acción catalítica de las enzimas

En la **Figura 1** se muestran los cromatogramas (GC) correspondientes a los fosfolípidos aislados de las gomas y a la mezcla producto de reacción de las gomas mediante cromatografía gaseosa. Dicha experiencia se realizó con una proporción 50:50 de residuo de desgomado y metil éster, con una concentración de la solución de

enzimas del 1,5%, por 2,5 horas a 50°C. Dicha figura pone en evidencia que se produjo una transformación de los fosfolípidos en diglicéridos.

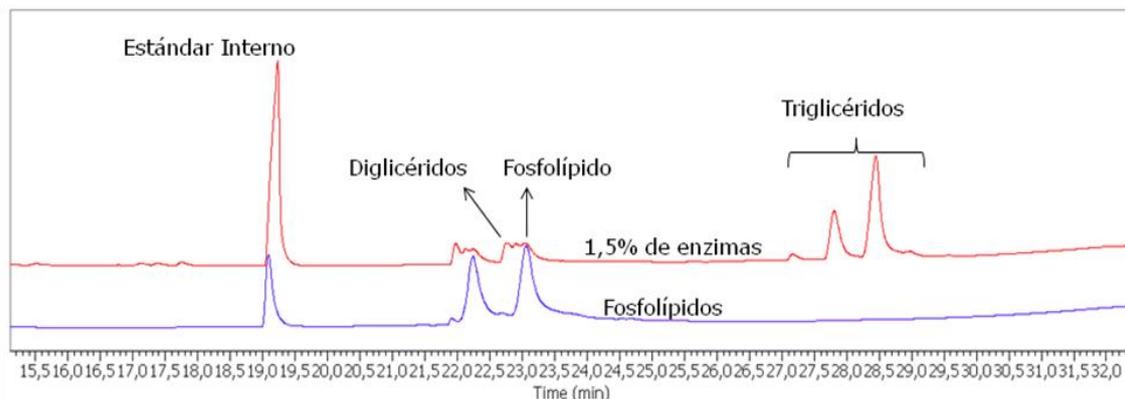


Figura 1: Cromatogramas (GC) de los fosfolípidos aislados y la mezcla producto de reacción

Por otro lado, se realizaron experiencias con diferentes concentraciones de enzimas (1% y 3,5%) a 50°C, con un 45% de metil éster en la mezcla de reacción, por 2,5 horas. Se pudo observar que con una mayor cantidad de enzimas se aprecia una disminución de la altura del pico correspondiente a los fosfolípidos, y un aumento de la altura de los picos de diglicéridos. Esto demuestra una mayor conversión a medida que se aumenta la concentración de enzimas en la mezcla de reacción.

Se determinó la acidez una vez finalizada la reacción, obteniéndose 9,10% y 11,8% para una concentración de enzimas de 1% y 3,5 % respectivamente. Esto se condicen con el hecho de que, a mayor concentración enzimática, mayor conversión. El aumento de la acidez en la muestra con mayor concentración de la solución enzimática está relacionado a que se produjo mayor cantidad de ácidos grasos a partir de los fosfolípidos.

Se realizaron experiencias de reacción a diferentes temperaturas (45, 50 y 55 °C). En todos los casos se empleó un 1,5% de la mezcla de enzimas referido a la masa de gomas y un 45% de metil éster en la mezcla de reacción. Se pudo determinar que la concentración de ácidos grasos libres y de diglicéridos prácticamente no varió. Esto indicaría que la conversión no se modifica para este rango de temperaturas de reacción. Si bien es conocido que la actividad enzimática es muy sensible a la temperatura, es probable que la mezcla de enzimas comerciales empleadas mejore la estabilidad de las mismas en este rango de temperaturas.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Dijkstra, A.J., Segers, J.C.**, 2007. Production and Refining of Oils and Fast. The Lipid Handbook, Third Edition: CRC Press. pp. 143-262.
- List G.R., Heakin A.J., Evans C.D., Black L.T., Mounts, T.L.**, 1978. J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 521.
- Nollet, L.M.L.**, 2000. Food Analysis by HPLC. Second Edition. Pp. 252-285.
- Scholfield, C.R.**, 1981 J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 889.