



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI**  
**Școala Doctorală Chimie Aplicată și Știința Materialelor**  
**Departamentul Inginerie Chimică și Biochimică**

# **SEPARAREA ESTERILOR ACIZILOR GRAȘI OMEGA PRIN DISTILARE MOLECULARĂ**

## **Rezumatul tezei de doctorat**

Doctorand:

Ing. Cristina Emanuela ADAM (ENĂȘCUȚĂ)

Conducător științific:

Prof. dr. ing. Grigore BOZGA

---

## CUPRINS

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCERE .....                                                                                         | 5  |
| 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETARILOR REFERITOARE LA OBTINEREA<br>ESTERILOR DE TIP OMEGA DIN BIORESURSE ..... | 8  |
| 1.1 Generalitati.....                                                                                     | 8  |
| 1.2 Surse de acizi grasi omega-3 .....                                                                    | 11 |
| 1.3 Obtinerea uleiurilor bogate in acizi grasi polinesaturati omega-3.....                                | 14 |
| 1.4 Chimismul reactiei de transesterificare.....                                                          | 15 |
| 1.4.1 Esterificarea si transesterificarea in mediul acid .....                                            | 16 |
| 1.4.2 Transesterificarea in mediul bazic .....                                                            | 17 |
| 1.5 Separarea esterilor acizilor grasi omega-3 din amestecurile de esterii alchilici .....                | 18 |
| 1.5.1 Distilare sub vid .....                                                                             | 19 |
| 1.5.2 Distilarea moleculara .....                                                                         | 21 |
| 1.6 Modelarea matematica a proceselor de separare prin distilare moleculara .....                         | 26 |
| 1.6.1 Modelul Lutisan, 2002.....                                                                          | 26 |
| 1.6.2 Modelul Rossi, 2011 .....                                                                           | 30 |
| 1.6.3 Modelul Martinez, 2011 .....                                                                        | 32 |
| 1.7 Estimarea proprietatilor esterilor etilici ai acizilor grasi .....                                    | 34 |
| 1.7.1 Presiunea de vapori si temperatura normala de fierbere.....                                         | 34 |
| 1.7.2 Densitatea in faza lichida .....                                                                    | 36 |
| 1.7.3 Viscositatea dinamica .....                                                                         | 37 |
| 2. OBTINEREA SI CARACTERIZAREA ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR<br>GRASI POLINESATURATI .....                | 39 |
| 2.1 Materiile prime utilizate la sinteza esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati ..            | 39 |
| 2.2 Extractia uleiurilor din diferite surse .....                                                         | 40 |
| 2.2.1 Extractia uleiurilor bogate in acizi grasi polinesaturati din deseuri de peste.....                 | 40 |

---

|                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.2 Extractia uleiurilor bogate in acizi grasi polinesaturati din microalge .....                                                                                  | 41  |
| 2.3 Purificarea uleiurilor bogate in acizi grasi polinesaturati in vederea transesterificarii                                                                        | 44  |
| 2.4 Esterificarea acizilor grasi liberi din uleiurile bogate in acizi grasi polinesaturati...                                                                        | 45  |
| 2.5 Sinteza esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati, prin transesterificare .....                                                                         | 49  |
| 2.6 Purificarea esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati .....                                                                                             | 50  |
| 2.7 Procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati.....                                                                            | 51  |
| 2.8 Caracterizarea (analitica) a amestecurilor esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati                                                                    | 53  |
| 2.8.1 Determinarea continutului de acizi liberi (indicele de aciditate) .....                                                                                        | 53  |
| 2.8.2 Determinarea cromatografica a continutului de esterii etilici ai acizilor grasi .....                                                                          | 54  |
| 3. DETERMINAREA UNOR PROPRIETATI FIZICE ALE ESTERILOR ACIZILOR GRASI .....                                                                                           | 60  |
| 3.1 Determinarea temperaturilor de fierbere ale esterilor acizilor grasi .....                                                                                       | 60  |
| 3.1.1 Evaluarea experimentală a metodei de calcul al presiunii de vapori din contributiile de grup, propusa de catre Ceriani si Meirelles (2004).....                | 60  |
| 3.1.2 Evaluarea predictiei temperaturilor de fierbere pentru amestecurile de esterii alchilici ai acizilor grasi cu ajutorul programelor COSMOtherm si Simulis ..... | 67  |
| 3.1.3 Evaluarea predictiei temperaturilor de fierbere pentru metanol si glicerina, cu ajutorul programelor COSMOtherm, Simulis si AspenPlus .....                    | 73  |
| 3.2 Estimarea densitatii si viscozitatii esterilor metilici ai acizilor grasi.....                                                                                   | 76  |
| 4. SEPARAREA ESTERILOR ALCHILICI AI ACIZILOR GRASI.....                                                                                                              | 82  |
| 4.1 Procedura de separare utilizat in obtinerea concentratelor de esterii ai acizilor omega-3                                                                        | 82  |
| 4.2 Etapa de separare a esterilor etilici ai acizilor grasi omega-3 din ulei de peste prin distilare sub vid inaintat (prima etapa) .....                            | 83  |
| 4.3 Separarea esterilor etilici ai acizilor grasi omega-3 din ulei de peste prin distilare moleculara (a doua etapa) .....                                           | 92  |
| 4.4 Modelarea matematica a procesului de separare prin distilare moleculara .....                                                                                    | 102 |
| 4.4.1 Modelarea distilarii moleculare bazata pe principiile fizico-chimice ale procesului                                                                            | 102 |

---

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.2 Modelarea si optimizarea procesului de distilare moleculara utilizand retelele neuronale artificiale ..... | 107 |
| 5. CONCLUZII GENERALE.....                                                                                       | 112 |
| BIBLIOGRAFIE.....                                                                                                | 115 |
| LISTA LUCRARILOR PUBLICATE.....                                                                                  | 124 |

## INTRODUCERE

In acord cu preocuparile majore manifestate in ultimii ani, de identificare a unor noi resurse de origine animala sau vegetala pentru obtinerea de compusi utilizabili in domeniile: farmaceutic, alimentar sau industrial si de valorificare completa a acestora, prezenta lucrare si-a propus dezvoltarea de noi procedee de procesare a unor bioresurse, in vederea obtinerii de concentrate de esteri ai acizilor grasi polinesaturati omega-3.

Acizii grasi sunt elemente nutritionale importante pentru viata organismelor, iar acizii grasi polinesaturati (PUFA) sunt esentiali pentru metabolismul uman, in special cei de tip omega-3, cum ar fi acizii eicosapentaenoic (EPA, C20:5) si docosahexaenoic (DHA, C22:6). Acesti acizi grasi prezinta efecte benefice impotriva unor boli cum ar fi cele coronariene, inflamatii, hipertensiune arteriala.

Esterii acizilor grasi omega-3 sunt substante termolabile, cu volatilitate foarte scazuta si puncte de fierbere relativ apropiate. Una din tehnicile larg raspandite de separare a acestui grup de compusi, din amestecurile complexe din care se obtin, este distilarea sub vid avansat si in particular distilarea moleculara.

Studiul de documentare referitor la stadiul cercetarilor legate de obtinerea si purificarea esterilor acizilor grasi de tip ‘omega-3’ a condus la stabilirea urmatoarelor obiective ale acestei lucrari:

- Analiza si imbunatatirea metodelor de obtinere a uleiurilor cu continut ridicat de acizi grasi polinesaturati tip ‘omega-3’, in special din reziduurile rezultate la prelucrarea pestelui;
- Elaborarea unor procedee specifice de sinteza a esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati omega-3 din astfel de uleiuri;
- Dezvoltarea unor tehnici de imbogatire a amestecurilor de esteri etilici ai acizilor grasi polinesaturati omega-3, prin distilare sub vid si distilare moleculara;
- Dezvoltarea unor modele matematice ale operatiei de separare a amestecurilor de esteri prin distilare moleculara.

Teza este structurata in patru capitole, o sectiune introductiva, o sectiune de concluzii generale si respectiv o sectiune de prezentare a bibliografiei lucrarii (lista lucrarilor consultate respectiv publicate).

**Capitolul 1** al tezei prezinta o sinteza a principalelor publicatii din literatura, referitoare la subiectul tezei: surse de materii prime cu continut ridicat de acizi grasi ‘omega-3’, procedee de separare a uleiurilor bogate in gliceride ale acestor acizi, prelucrarea fizico-chimica a uleiurilor in vederea obtinerii esterilor alchilici ai acizilor grasi si in final metode de imbogatire a acestor amestecuri in esteri de tip ‘omega-3’, cu accent pe metodele de distilare sub vid inaintat, in particular distilarea moleculara.

---

In **Capitolul 2**, este descrisa pe larg obtinerea si caracterizarea esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati proveniti din uleiurile de peste si cele din microalge, uleiuri cu continut ridicat de esteri ai glicerinei (gliceride) cu acizi de tip ‘omega-3’.

Au fost realizate consecutiv: (i) etape de extractie a uleiurilor din deseuri provenite din prelucrarea pestelui, respectiv din microalge de cultura; (ii) purificarea uleiurilor la nivelul cerut de prelucrarea ulterioara a acestora; (iii) o etapa preliminara de esterificare cu etanol, in mediu acid, a acizilor grasi liberi prezenti in aceste uleiuri in concentratii importante, acizi ce deranjeaza in etapa de sinteza, prin transesterificare, a esterilor alchilici ai acizilor grasi; (iv) transesterificarea uleiurilor cu etanol in cataliza bazica; (v) purificarea esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati astfel obtinuti (spalare cu etanol, decolorare si uscare); (vi) concentrarea amestecului de esteri etilici astfel obtinut, in esteri ai acizilor grasi de tip omega-3, prin distilare sub vid inaintat combinata cu distilare moleculara. Aceasta etapa este detaliata in capitolul 4 al tezei, impreuna cu studiile de modelare matematica a distilarii moleculare; (vii) elaborarea si testarea experimentală a unui procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati, prin transesterificarea esterilor etilici ai acizilor omega-3 cu glicerina.

Instalatiile utilizate in aceasta etapa se gasesc in cadrul laboratorului “Bioresurse” din ICECHIM si respectiv laboratorul «Produse si Procedee Inovative» din Departamentul Inginerie Chimica si Biochimica (UPB).

In acelasi capitol sunt prezentate detalii referitoare la analizele de compozitie efectuate in cadrul studiilor descrise mai sus.

In **Capitolul 3** s-au prezentat rezultatele unui studiu legat de determinarea unor proprietati fizice ale esterilor acizilor grasi: date existente in literatura, metode publicate de estimare a acestor proprietati, respectiv comparatii intre predictiile acestora utilizand produse software specifice domeniului ingineriei chimice (COSMOtherm, AspenPlus si respectiv Simulis).

Avand in vedere ca principalii parametri ce intervin in procesul de separare prin distilare sunt temperatura de fierbere si presiunea de vapori, un accent mai mare s-a pus pe determinarea acestor proprietati. Evaluarea predictiei temperaturilor de fierbere pentru amestecurile de esteri alchilici ai acizilor grasi si a produsilor secundari ce apar in procesul de transesterificare (metanol, glicerina) cu ajutorul programelor COSMOtherm, Aspen Plus si Simulis. Predictiile ultimelor doua s-au dovedit usor superioare celor obtinute cu COSMOtherm.

In urma studiului efectuat, s-a selectat ca metoda de calcul al presiunilor de vapori, pentru studiile de modelare-simulare a distilarii moleculare, metoda Ceriani-Meirelles. Pentru evaluarea acuratetei acestei metode, s-a realizat o comparatie intre predictiile acesteia si valori experimentale obtinute in cadrul lucrarii, pe o instalatie moderna de studiu al echilibrului lichid-vapori. Rezultatele au confirmat adecvanta buna a acestei metode pentru estimarea presiunilor de vapori ale esterilor acizilor grasi.

**Capitolul 4** descrie rezultatele studiilor experimentale si teoretice ale proceselor de concentrare a amestecurilor de esteri etilici, in esteri ai acizilor de tip omega-3.

Procedura de separare adoptata consta in doua etape, prima de distilare sub vid (2.5-5.8 Pa) si a doua de distilare moleculara (0.1-0.25 Pa).

Pentru realizarea celor doua etape de distilare, s-au utilizat echipamentele special destinate, existente in cadrul catedrei de “Inginerie chimica si biochimica”, laboratorul de “Procese si produse inovative”. In cadrul capitolului sunt prezentate detaliat, descrierea echipamentelor folosite, modul de lucru, parametrii de lucru si performantele de separare. Concentratul astfel obtinut prezinta un continut bogat de acizi grasi ‘omega-3’ de pana la 87% (masic).

In ultima parte a acestui capitol sunt descrise studiile de modelare matematica si simulare a operatiei de distilare moleculara.

Un prim studiu de modelare este bazat pe o abordare analitica, utilizand ecuatii de bilant masic combinate cu predictia vitezei de evaporare data de relatiile Langmuir-Knudsen si a presiunilor de vapori cu relatia Ceriani-Meirelles.

Rezultatele simularilor in diferite conditii de lucru evidentiaza o concordanta a debitelor fractiilor usoara si grea, respectiv a compozitiilor in aceste fractii, cu datele experimentale in limitele de erori ce caracterizeaza datele experimentale.

Un al doilea studiu de modelare este bazat pe utilizarea metodei Retelelor Neuronale Artificiale (RNA). Sunt construite doua variante de retele, cu unul sau doua straturi intermediare de neuroni, ce descriu dependenta concentratiei totale de ester omega in fractia grea rezultata din distilarea moleculara, functie de temperatura de evaporare si respectiv debitul de alimentare. Modelul astfel elaborat este utilizat pentru optimizarea procesului de distilare moleculara.

## 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETARILOR REFERITOARE LA OBTINEREA ESTERILOR DE TIP OMEGA DIN BIORESURSE

### 1.1 Generalitati

Grasimile de origine animala sau vegetala sunt amestecuri de trigliceride ale diversilor acizi grasi (FA). Tipurile de acizi grasi din compozitia lor face ca acestea sa fie lichide sau solide. Trigliceridele lichide la temperatura camerei contin preponderent acizi grasi nesaturati, in timp ce trigliceridele solide contin preponderent acizi grasi saturati. Uleiurile si grasimile pot fi de origine terestra sau acvatica, pot fi comestibile sau necomestibile, cele necomestibile fiind folosite in industria cosmetica, lacuri si vopsele etc. Uleiurile comestibile, cum ar fi uleiul de arahide, uleiul de mustar, uleiul de floarea-soarelui etc. sunt utilizate, in general, in industria alimentara. In plus, unele uleiuri comestibile sunt utilizate si pentru obtinerea unor acizi grasi nesaturati (Yang et al., 2004; Goli et al., 2008a; Wu et al., 2008).

Acizii grasi sunt acizi carboxilici cu catene liniare, saturati sau nesaturati (avand una sau mai multe duble legaturi) si lungimea acesteia variind intre 4 si 36 atomi de carbon. Structura acizilor grasi contine la un capat al catenei o grupare  $-CH_3$ , de unde pornesc si dublele legaturi (cunoscuta ca si terminatie  $\omega$ ), iar la celalalt capat se afla o grupare acida (carboxil)  $-COOH$ . Cei mai des intalniti acizi grasi sunt cei ce au catena cuprinsa intre 12 si 24 atomi de carbon. Dintre acestia, acizii grasi cu 16 sau 18 atomi de carbon (palmitic si stearic) sunt cel mai des intalniti in plante si animale. Acizii grasi nesaturati reprezinta mai mult de jumatate din totalul de lipide al plantelor si animalelor.

Esterii glicerinei cu acizii grasi (trigliceridele) reprezinta sursele uzuale de acizi grasi sau ester ai acestora cu alti alcooli. La transesterificarea trigliceridelor cu alcooli inferiori (C1-C2) se obtin esterii metilici sau etilici ai acizilor grasi ( $R-COOCH_3$  sau  $R-COOC_2H_5$ ). Esterii metilici ai acizilor grasi intra in compozitia combustibilului de tip biodiesel, obtinut prin transesterificarea trigliceridelor din grasimi cu metanol.

Acizii grasi omega-3 sunt acizi grasi polinesaturati (PUFA) ce contin duble legaturi ( $C=C$ ) incepand cu cel de-al treilea atom de carbon si continuand spre sfarsitul catenei. Se regasesc cel mai frecvent in plante, animale, alge, fungi sau bacteria. Comercial, sunt obtinuti din semintele diferitelor plante sau din surse marine.

Formulele structurale ale celor mai cunoscuti esterii (etilici) ai acizilor grasi omega-3 sunt descrise in figurile 1.1-1.6.

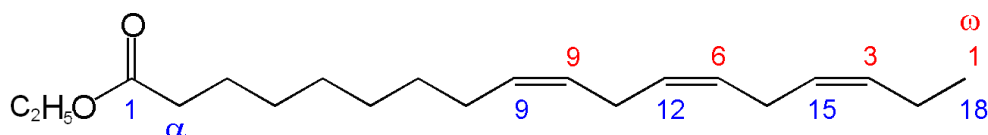


Fig. 1.1 Esterul etilic al acidului cis-9,12,15-octadecatrienoic, C18:3 (ALA)

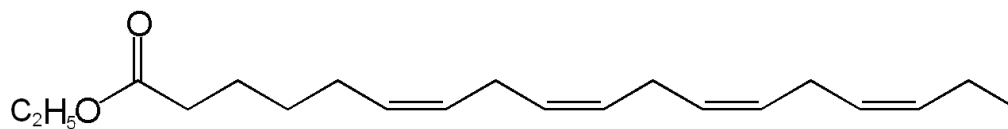


Fig. 1.2 Esterul etilic al acidului cis-6,9,12,15-octadecatetraenoic, C18:4 (SDA)

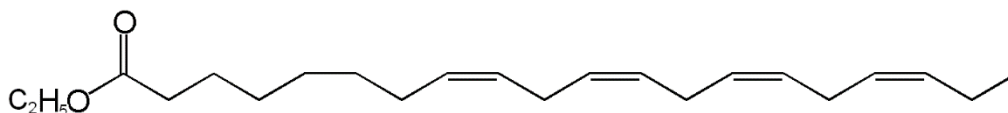


Fig. 1.3 Esterul etilic al acidului cis-8,11,14,17-eicosatetraenoic, C20:4 (ETA)

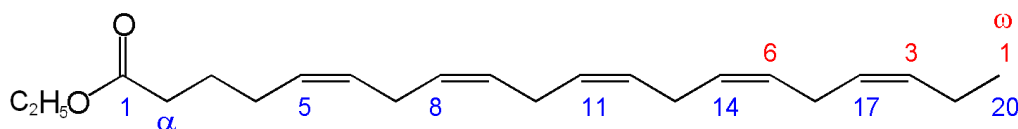


Fig. 1.4 Esterul etilic al acidului cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic, C20:5 (EPA)

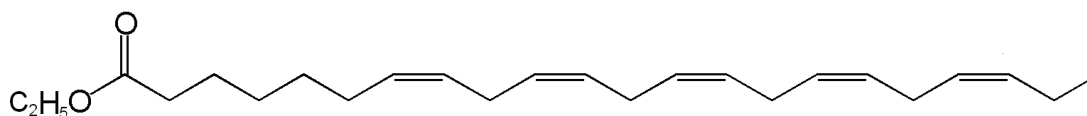


Fig. 1.5 Esterul etilic al acidului cis-7,10,13,16,19-docosapentaenoic, C22:5 (DPA)

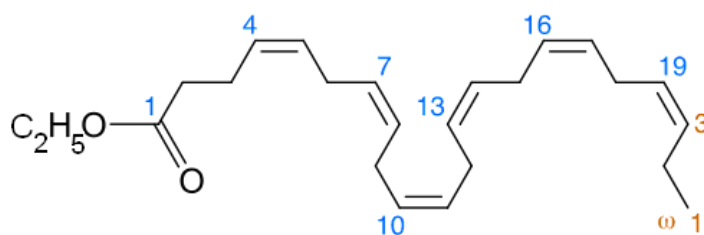


Fig. 1.6 Esterul etilic al acidului cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic, C22:6 (DHA)

### Obiectivele tezei de doctorat

Studiul de documentare referitor la stadiul cercetarilor legate de obtinerea si purificarea esterilor acizilor grasi de tip 'omega-3' a condus la stabilirea urmatoarelor obiective ale acestei lucrari:

- ✓ Analiza si imbunatatirea metodelor de obtinere a uleiurilor cu continut ridicat de acizi grasi polinesaturati tip 'omega-3', in special din reziduurile rezultate la prelucrarea pestelui;
- ✓ Elaborarea unor procedee specifice de sinteza a esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati omega-3 din astfel de uleiuri;
- ✓ Dezvoltarea unor tehnici de imbogatire a amestecurilor de esterii etilici ai acizilor grasi polinesaturati omega-3, prin distilare sub vid si distilare moleculara;

- ✓ Dezvoltarea unor modele matematice ale operației de separare a amestecurilor de esteri prin distilare moleculară.

## 2. OBTINEREA SI CARACTERIZAREA ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR GRASI POLINESATURATI

### 2.4 Esterificarea acizilor grasi liberi din uleiurile bogate in acizi grasi polinesaturati

Indicele de aciditate a uleiului de peste obtinut din deseuri este de  $16.94 \pm 0.5$  mg KOH/g. Pentru o imbunatatire a procesului de transesterificare a uleiului (evitarea formarii de sapunuri) si o crestere a randamentului final de FAEE este necesara o etapa preliminara de esterificare a acizilor grasi liberi (FFA). Esterificarea acizilor grasi liberi s-a realizat cu alcool etilic pe catalizator superacid solid de tipul  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ , la presiune atmosferica in conditii similare celor mentionate de catre Stepan et al. (2016).

Pentru a studia influenta parametrilor de reactie asupra esterificarii, a fost utilizata metodologia programului D-optimal (Adekoya et al., 2015). A fost studiata dependenta indicelui de aciditate in functie de raportul molar etanol: FFA si a concentratiei de catalizator.

Modelul statistic de gradul doi, cel mai general este descris de ecuatia (2.2):

$$y = a + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + c \cdot x_1 \cdot x_2 + d_1 \cdot x_1^2 + d_2 \cdot x_2^2 \quad (2.2)$$

$$x_i = \frac{V_i - V_{\text{imin}}}{V_{\text{imax}} - V_{\text{imin}}}$$

unde:

y – predictia modelului ales (indicele de aciditate);  $v_1$  - raportul molar etanol: FFA (variat între 1 - 12) ;  $v_2$  - concentratia de catalizator (1-10 % masa).

Relatia utilizata pentru calculul conversiei acizilor grasi liberi este:

$$C_{\text{FFA}} = (A_{\text{initial FFA}} - A_{\text{final FFA}}) / A_{\text{initial FFA}} \times 100 \quad (2.3)$$

$A_{\text{initial FFA}}$  si  $A_{\text{final FFA}}$  reprezinta indicii de aciditate initial si respectiv final (mg KOH/g).

Programul experimental generat utilizand metodologia Box-Behnken este prezentat in Tabelul 2.4. S-au realizat 7 experimente conform programului experimental iar pentru experimentele 2, 4 si 7 s-au efectuat replicare pentru o verificare a corectitudinii masuratorilor.

Rezultatele esterificarii acizilor grasi liberi din uleiul de peste cu etanol peste catalizatorul superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  sunt prezentate in Fig. 2.7.



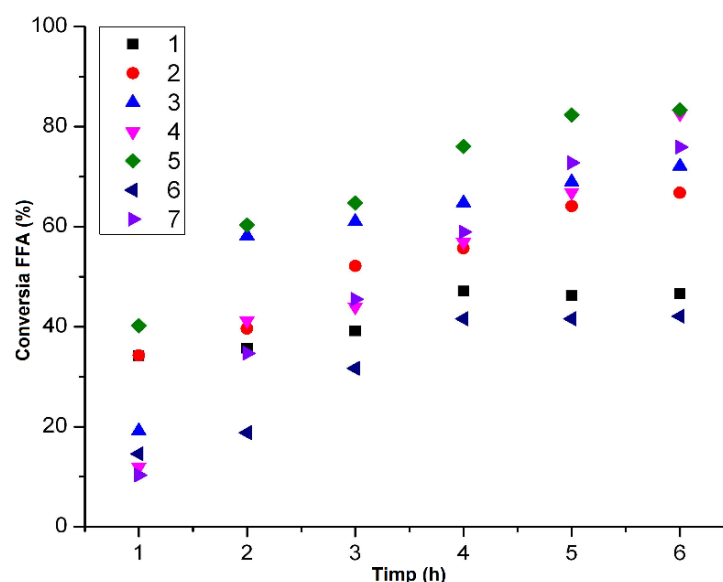


Fig. 2.7 Influenta parametrilor de reactiei asupra conversiei FFA (Enascuta et al. 2017)

Dupa cum se poate observa, conversia FFA este pozitiv influentata de masa de catalizator, ea creste aproape linear odata cu cresterea masei de catalizator. In absenta catalizatorului, conversia FFA este foarte mica. Cea mai mare conversie are loc cu 10 % masa de catalizator  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  dar la un raport molar de etanol:ulei de 12.

### 3. DETERMINAREA UNOR PROPRIETATI FIZICE ALE ESTERILOR ACIZILOR GRASI

#### 3.1 Determinarea temperaturilor de fierbere ale esterilor acizilor grasi

##### 3.1.1 Evaluarea experimentală a metodei de calcul al presiunii de vapori din contributii de grup, propusa de catre Ceriani si Meirelles (2004)

Pe langa relatiile clasice de corelare a presiunii de vapori cu temperatura, de tip Antoine, au fost propuse si metode specifice pentru clasa esterilor acizilor grasi. Dintre acestea, este de mentionat metoda propusa de catre Ceriani si Meirelles (2004), bazata pe contributii de grup.

In cele ce urmeaza, se prezinta un studiu de determinare experimentală a dependentei de temperatura a presiunii de vapori pentru miristatul de etil (tetradecanoat de etil), pentru care exista putine date publicate. Scopul este, in primul rand, evaluarea preciziei predictiilor teoretice pe care le ofera metoda Ceriani – Meirelles si in acelasi timp, completarea setului de date existent.

In Figura 3.1 este prezentata instalatia utilizata pentru determinarea echilibrului lichid vapori si principalele componente ale acesteia.

Cu ajutorul instalatiei descrise in Figura 3.1 a fost masurata dependenta de temperatura a presiunii de vapori pentru miristatul de etil, pe domeniul 150-220 °C. Alegerea miristatului de etil pentru efectuarea determinarilor, s-a realizat din motive economice si datorita concentratiei ridicate a acestuia.

##### *Estimarea presiunii de vapori prin metoda Ceriani-Meirelles*

Metoda Ceriani-Meirelles, bazata pe contributii de grup (Ceriani si Meirelles, 2004), permite estimarea presiunilor de vapori, utilizand ecuatia (3.2):

$$\ln P = \sum_k N_k \left( A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T^{1.5}} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[ M_i \sum_k N_k \left( A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T^{1.5}} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad (3.2)$$

unde:

P - presiunea de vapori (Pa); T - temperatura (K);  $N_k$  - numarul de grupuri k din molecula;  $M_i$  - masa moleculara a componentului i;

$A_{1k}, B_{1k}, C_{1k}, D_{1k}, A_{2k}, B_{2k}, C_{2k}, D_{2k}$  – parametri obtinuti din regresia datelor experimentale;

k – numarul de grupuri din componentul i; Q – termen de corectie, acesta este calculat utilizand ecuatia (3.3):

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (3.3)$$

unde:

$$\xi_1 = f_0 + N_c \cdot f_1 \quad (3.4)$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1.5}} - \gamma \ln(T) - \delta T \quad (3.5)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_{cs} \cdot s_1 \quad (3.6)$$

In aceste expresii sunt utilizati urmatoorii parametri:

$N_c$  – numarul de atomi de carbon din molecula;

$N_{cs}$  – numarul de atomi de carbon din gruparea alcoolica;

$f_0, f_1, \alpha, \beta, \gamma, \delta, s_0, s_1$  – parametrii de optimizare obtinuti prin regresia datelor experimentale, acestea se regasesc in Tabelul 3.2.

Gruparile functionale caracteristice esterilor alchilici sunt:  $-CH_3$ ,  $-CH_2$  si  $-COOH$ . In Tabelul 3.2 sunt descrise valorile acestora, ele fiind specifice metodei Ceriani-Meirelles.

Dependenta presiunii de vapori functie de temperatura pentru miristatul de etil este prezentata in Figura 3.3a, comparativ cu valorile estimate prin metoda Ceriani-Meirelles.

Valorile estimate sunt intr-o mai buna concordanta cu determinarile experimentale pe primul interval de temperatura diferentele fiind semnificative la temperaturi de peste 210 °C (eroarea este de aproximativ 10 % pentru temperatura 220 °C). Rezultatele sunt de remarcate, avand in vedere faptul ca, in metoda Ceriani-Meirelles, calculul nu necesita parametri specifici ai substantei, dedusi experimental, predictia fiind generala.

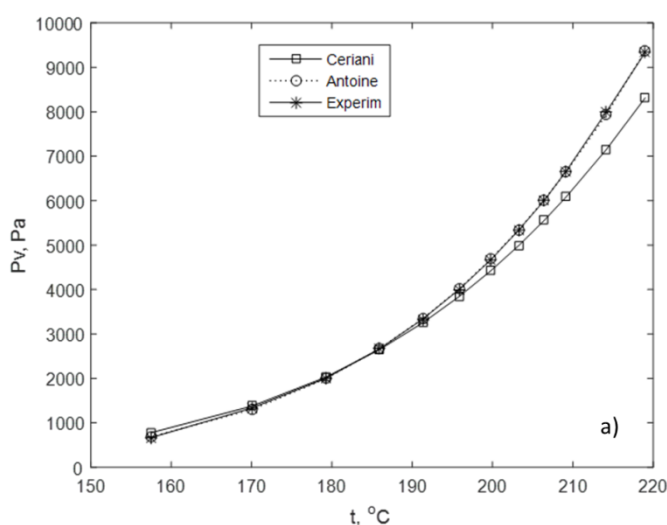


Fig. 3.3 Presiunile de vapori pentru miristatul de etil (Enascuta et al., 2017)

## 4. SEPARAREA ESTERILOR ALCHILICI AI ACIZILOR GRASI

S-a adoptat o procedura de separare ce consta din doua etape (Fig. 4.1). Intr-o prima etapa, de distilare sub vid inaintat, s-a realizat o separare preliminara la presiuni cuprinse între 2.4-5.8 Pa si temperaturi între 150-170 °C. In schema prezentata in Fig. 4.1, prin D1, D2, D3 si respectiv R1, R2, R3, s-au notat fractiile usoare si respectiv cele grele, rezultate din trei experimente diferite de distilare (DP1-DP3), realizate pe aceeași coloana de distilare. In aceasta prima etapa s-au obtinut fractiile usoare D1-D3, bogate in esteri ai acizilor grasi saturati acestea fiind utilizabile ca si combustibil biodiesel si fractiile grele R1-R3, bogate in esteri ai acizilor grasi omega-3.

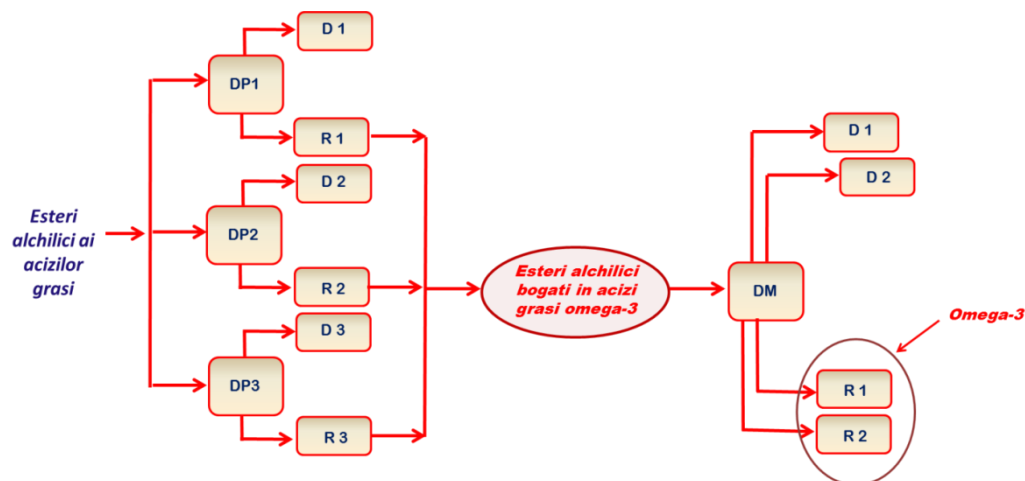


Fig. 4.1 Schema generala de separare a esterilor alchilici ai acizilor grasi proveniti din uleiul de peste

### 4.2 Etapa de separare a esterilor etilici ai acizilor grasi omega-3 din ulei de peste prin distilare sub vid inaintat (prima etapa)

Dupa stabilirea conditiilor de lucru, s-a urmarit realizarea unor separari avansate si obtinerea unor concentrate de esteri ai acizilor grasi omega-3 din uleiul de camelina (preponderent C18:3, ALA) si uleiul de peste (C20:5, EPA, C22:6, DHA) cu ajutorul instalatiei de distilare la vid inaintat.

Tabelul 4.2 Parametrii de lucru pentru separarea esterilor etilici ai acizilor grasi din uleiul de peste in instalatia de distilare la vid inaintat

| Parametrii                                   | Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 |
|----------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Presiune lucru, Pa                           | 4.6    | 2.4    | 5.8    |
| T <sub>vaporiz</sub> , °C                    | 156    | 157.4  | 165.2  |
| Debit alimentare, g/h                        | 111    | 109    | 467    |
| Turatie de uniformizare a filmului (rot/min) | 331    | 320    | 321    |
| T <sub>ulei</sub> alimentare, °C             | 85     | 85     | 85     |
| T <sub>ulei</sub> evaporator, °C             | 195    | 195    | 205    |
| T <sub>condensator</sub> , °C                | 33     | 32     | 32     |
| Comp. omega 3 in alimentare, % masice        | 47.75  |        |        |
| Comp. omega 3 in fractia usoara, % masice    | 27.43  | 30.28  | 33.33  |
| Comp. omega 3 in fractia grea, % masice      | 62.93  | 69.04  | 76.31  |

S-au realizat trei experimente plecand de la aceeași materie primă, modificandu-se debitul de reziduu și temperatura uleiului de încălzire. Parametrii de operare utilizați sunt descriși în Tabelul 4.2.

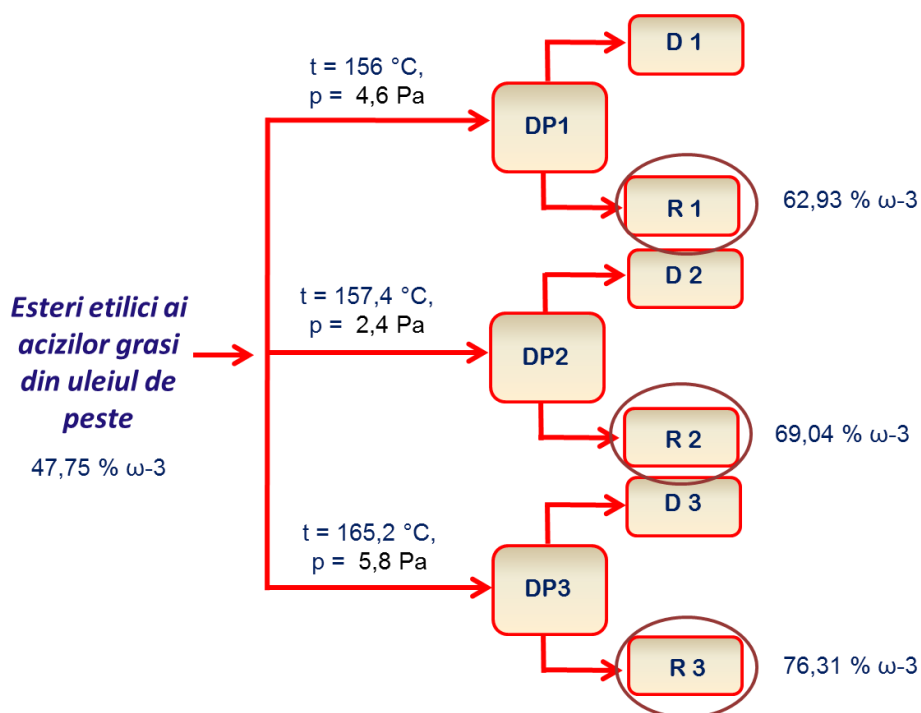


Fig. 4.5 Schema de separare a esterilor etilici ai acizilor grași omega-3 prin distilare la vid înaintat

În Figura 4.5 este descrisă schema de separare realizată pentru obținerea celor trei fracții de reziduu bogate în acizi grași omega-3. Se poate observa că, plecând de la o concentrație a amestecului de alimentare de 47,75 % masice s-au putut obține fracții grele bogate în acizi grași polinesaturați de până la 76 % prin modificarea debitului de reziduu și cel de alimentare. Prin modificarea acestuia s-a modificat atât presiunea de lucru cât și temperatura vaporilor. Compozițiile fracțiilor grele, ușoare cât și a amestecului inițial se găsesc în Tabelul 4.3.

În urma distilării esterilor etilici din ulei de peste la vid înaintat au rezultat trei fracții de grele și trei fracții ușoare. În Figura 4.6 se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii crește și concentrația de acizi grași omega-3, aceasta fiind semnificativ mai mare în reziduu față de cea din distilat.

În Figura 4.7 se observa că în fracția ușoară, din clasa 'omega-3' se găsesc doar esterii acizilor C16:3 (max. 30,2 %) și C18:4 (max. 4 %). Restul compusilor omega-3 se găsesc doar în fracția grea. Toți compuşii cuprinși între C14-C18 saturați sau nesaturați se află în concentrație mare în fracția ușoară (distilat).

#### 4.3 Separarea esterilor etilici ai acizilor grași omega-3 din ulei de peste prin distilare moleculară (a doua etapă)

Tabelul 4.5 Parametrii de lucru pentru separarea esterilor etilici ai acizilor grași omega-3 din uleiul de peste în instalația de distilare moleculară

| Parametrii         | Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 | Exp. 4 | Exp. 5 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Timp, min          | 15     | 29     | 47     | 62     | 82     |
| Presiune lucru, Pa | 0.18   | 0.24   | 0.24   | 0.17   | 0.21   |

|                                              |        |        |        |        |        |
|----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Tvapori, °C                                  | 90     | 90     | 100    | 100    | 110    |
| Debit alimentare, g/h                        | 268.00 | 372.86 | 446.67 | 320.00 | 702.00 |
| Turatie de uniformizare a filmului (rot/min) | 311    |        |        |        |        |
| T <sub>ulei</sub> alimentare, °C             | 85     |        |        |        |        |
| Tcondensator, °C                             | 22     |        |        |        |        |
| Comp. omega 3 la alimentare, % masice        | 71.41  |        |        |        |        |
| Comp. omega 3 in fractie usoara, % masice    | 48.22  | 43.79  | 44.86  | 51.27  | 53.23  |
| Comp. omega 3 in fractie grea, % masice      | 80.13  | 74.9   | 78.9   | 87.47  | 84.49  |

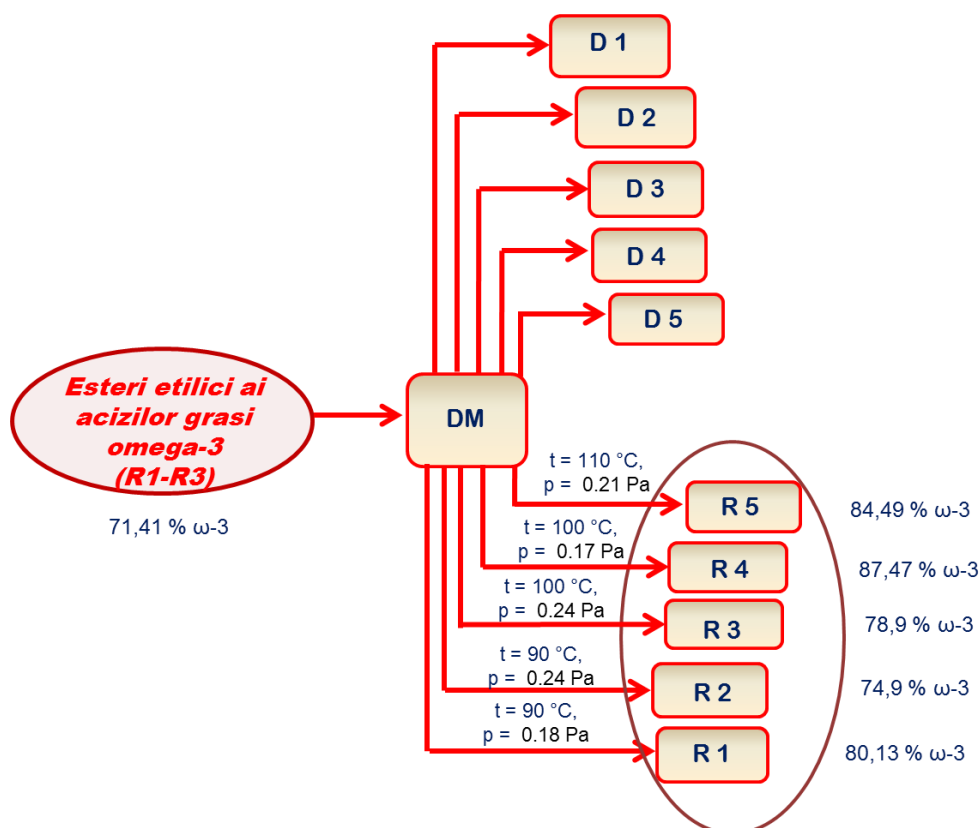


Fig. 4.15 Schema de separare/concentrare a esterilor etilici ai acizilor grasi omega-3 din uleiul de peste prin distilare moleculara

Compozitiile fractiilor grele, usoare cat si a amestecului initial se gasesc in Tabelul 4.6.

Esterii etilici saturati cu lanturi mici de atomi de carbon (C14-C16) se gasesc in cantitati foarte mici in fractia grea, acestia concentrandu-se predominant in fractia usoara (distilat). Esterii polinesaturati din fractiile grele (reziduu) s-au concentrat eficient, acestia ajungand la concentratii de pana la 87 %. Cele mai bune rezultate s-au obtinut la temperatura de 100 °C si presiunea de 0.17 Pa.

#### 4.4 Modelarea matematica a procesului de separare prin distilare moleculara

##### 4.4.1 Modelarea distilarii moleculare bazata pe principiile fizico-chimice ale procesului

Dupa cum s-a amintit si in primul capitol, pentru procesul de separare prin distilare moleculară, au fost dezvoltate diferite modele teoretice importante. Plecand de la metoda propusa de Martinez si colab., (2011), se urmareste in continuare modelarea procesului de distilare moleculara prin evaluarea efectelor conditiilor de operare asupra acestuia. Rezultatele experimentate prezentate in subcapitolul 4.1, obtinute cu ajutorul instalatiei de distilare

moleculara au fost comparate cu predictiile modelului date de ecuatiile Langmuir-Knudsen impreuna cu metoda ce se bazeaza pe contributiile de grup (Ceriani *et.al.*, 2003) necesara pentru estimarea presiunilor de vapori ale componentilor.

Au fost analizate mai multe variabile de proces privind fractiile usoare cat si grele, inclusiv compozitiile acestora.

Ecuatia Langmuir-Knudsen ce defineste viteza molară de evaporare pe unitatea de suprafata ( $j_i$ ) si sta la baza acestui model, are forma:

$$n_i = x_i p_i^0 \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i R T}} \quad (4.5)$$

Neglijand fenomenele de amestecare a fazei lichide in directie verticala, variatia debitului de component  $i$  in lichidul supus separarii (fractie grea), functie de pozitia in lungul suprafetei de evaporare este exprimata prin ecuatie:

$$\frac{dW_i}{dz} = -\pi d_{ev} n_i \phi, \quad i=1,..N_c, \quad z=0, \quad W_i=W_{i0} \quad (4.6)$$

In ecuatie (4.6) Martinez *et al.*, (2011) au introdus factorul de corectie,  $\phi$ , dependent de presiunea de lucru si respectiv debitul de amestec supus distilarii. Acest coeficient este introdus pentru a corecta unele imperfectiuni ale modelului, derivate din faptul ca modelul Langmuir Knudsen supraestimeaza fluxul de component evaporat (prezice fluxul maxim teoretic de evaporare), intrucat nu ia in considerare reversibilitatea procesului (re-evaporarea unei parti din distilatul format pe suprafata de condensare) si nici efectul moleculelor de aer rezidual existente in spatiul coloanei. Pentru calculul lui  $\phi$ , autorii au propus expresia:

$$\phi = \frac{1}{\alpha P + \beta/D_m} \quad (4.7)$$

In care  $\alpha$  si  $\beta$  sunt parametri dependenti de natura amestecului.

Sistemul de ecuatii (4.6) s-a integrat in conditii de temperatura constanta a suprafetei de evaporare, utilizand pentru fluxul  $n_i$  expresia (4.5).

Presiunile de vapori s-au calculat utilizand metoda Ceriani-Meirelles, prezentata in paragraful 3.1.1. In acest scop, s-au utilizat relatiile (3.2)-(3.6), in care au fost luate in considerare grupurile si contributiile de grup prezentate in Tabelul 3.2.

Debitele molare formate pe suprafata de condensare (de distilat),  $D_i$ , se calculeaza, neglijand pierderile de vapori in spatiul de realizare a distilarii moleculare, din relatie:

$$D_i = W_{i0} - W_i \quad (4.9)$$

Integrarea sistemului de ecuatii diferentiale (4.6) s-a efectuat numeric, utilizand functia *ode45* din macrolimbajul de calcul stiintific *Matlab*.

Rezultatele sunt prezentate in figurile (4.22) – (4.24), sub forma evolutiilor debitelor masice si fractiilor masice in lungul suprafetei de evaporare a coloanei, pentru doua din cele 5 experimente descrise in paragraful anterior (experimentele 1 si 4). In aceste diagrame, valorile la iesirea din coloana, ale debitelor si concentratiilor, sunt comparate cu valorile obtinute experimental ale acelorasi marimi.

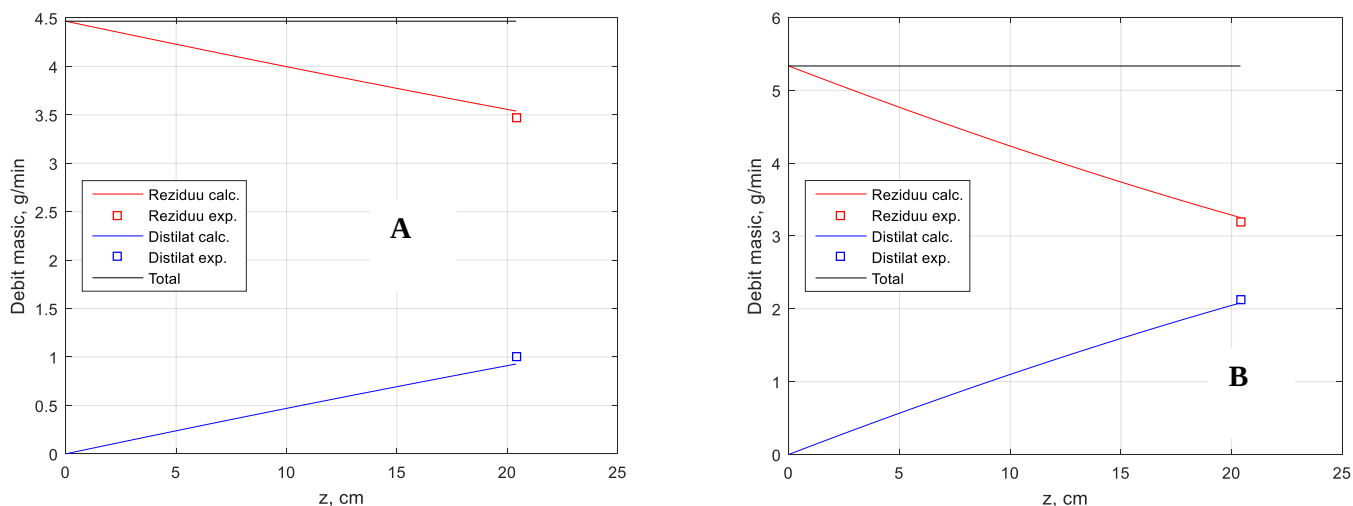


Fig. 4.22 Evoluții ale debitelor masice pentru fracția grea (reziduu), fracția ușoară (distilat) și cel total, A) experimentul 1; B) experimentul 4

În Figura 4.22 sunt descrise evoluțiile calculate ale debitelor masice de distilat și respectiv reziduu, în lungul coloanei de distilare, pentru experimentele 1 și 4. Valorile acestora la ieșirea din aparat, sunt practic egale cu cele obținute experimental. În figurile 4.23 și 4.24 sunt reprezentate evoluțiile calculate ale fracțiilor masice ale componentelor în fracție ușoară și respectiv grea, pentru cele două experimente. Atât pentru experimentul 1 cât și pentru 4, valorile calculate ale fracțiilor masice pentru compuşii C20:5 (EPA) și C18:1 în distilat, se abat cel mai mult față de valorile obținute experimental la ieșirea din aparat, fiind supraevaluate. În fracția grea, abaterile maxime ale valorilor calculate apar pentru esterii C20:5 și respectiv C22:6.

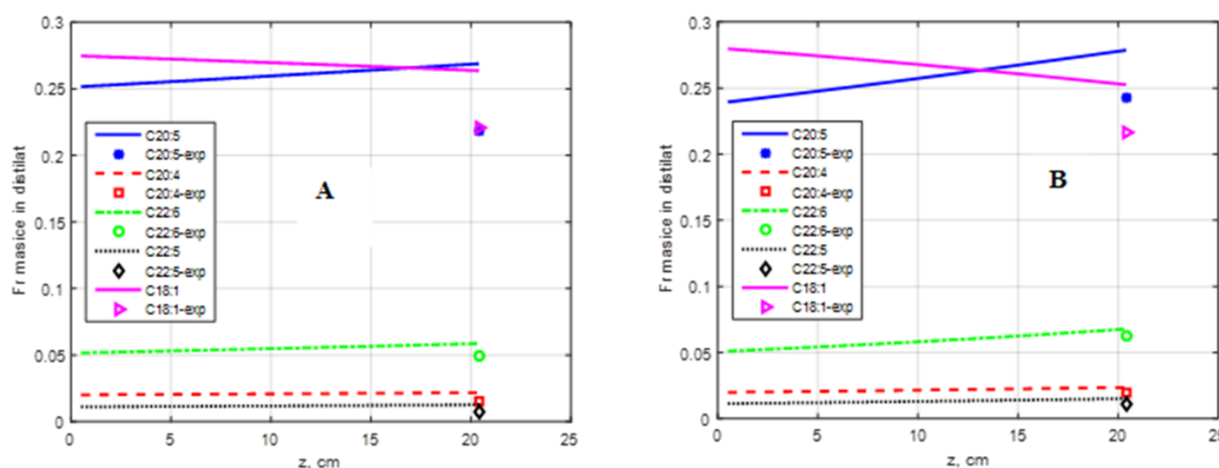


Fig. 4.23 Concentrațiile (fracții masice) în fracția grea (distilat), A) experimentul 1; B) experimentul 4

Erorile de modelare constatate pot proveni din ipotezele simplificatoare ale modelului, din erorile existente în calculul presiunii de vapori cât și din măsurătorile experimentale ale compozițiilor, ale caror erori sunt analizate mai sus

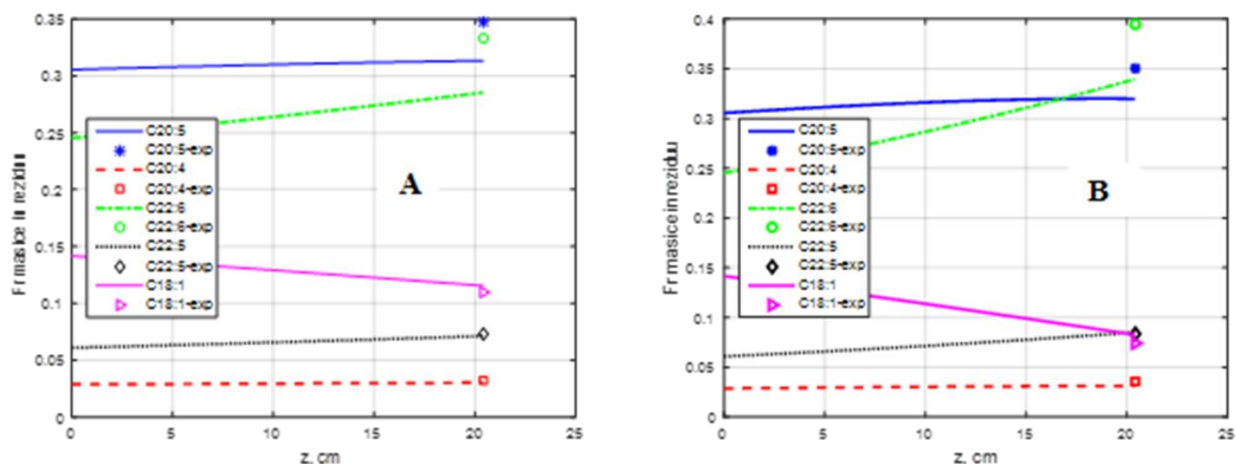


Fig. 4.24 Concentrațiile (fracții masice) în fracția grea (reziduu),  
A) experimentul 1, B) experimentul 4

#### 4.4.2 Modelarea și optimizarea procesului de distilare moleculară utilizând rețelele neuronale artificiale

Pentru coloana de distilare moleculară se considera o arhitectură a rețelelor neuronale artificiale ce va cuprinde patru neuroni de intrare: temperatura  $T$ , debitul de alimentare  $D$ , compoziția fracției saturate,  $FS$  ( $C18:0$ ), și compozițiile fracțiilor de compuși nesaturați  $FN$ , ( $C18:1$ ,  $C18:2$ ,  $C20:1$ ,  $C20:4$ ,  $C22:5$ ). Pentru stratul ascuns se utilizează în primul caz 1 neuron și în al doilea caz 2 neuroni, iar ca neuroni de ieșire se folosește doar fracția masică de compuși omega-3,  $F\omega-3$  ( $C20:5$  EPA și  $C22:6$  DHA). Cu  $\omega_{11} \dots \omega_{24}$  s-au notat ponderile. Nu s-au folosit mai mulți neuroni ascunși datorită numărului mic de date cunoscute.

Arhitecturile obținute pentru coloana de distilare moleculară sunt descrise în Figura 4.25.

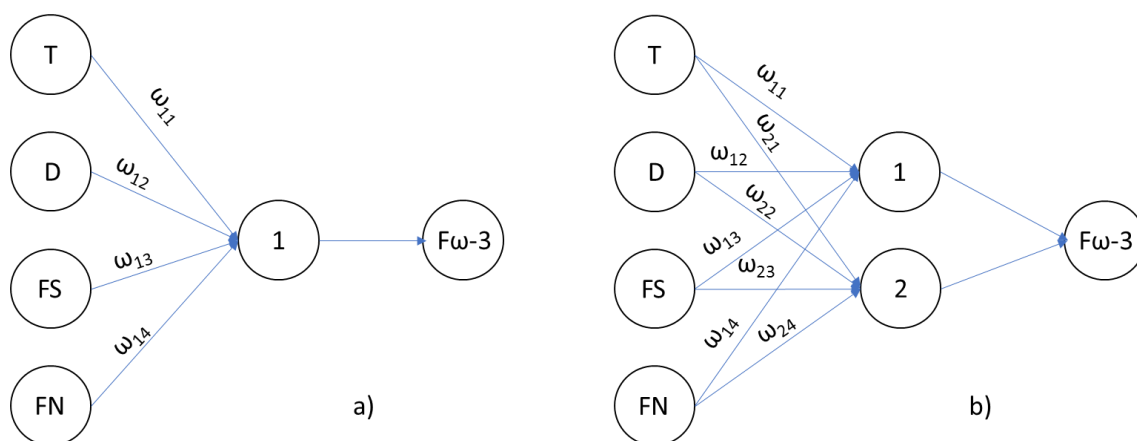


Fig. 4.25 Arhitectura Rețelelor Neuronale Artificiale pentru procesul studiat (a) un neuron ascuns, (b) doi neuroni ascunși

În Tabelul 4.8 sunt descrise valorile datelor ce intră în structura rețelei. Debitul de alimentare utilizat este cuprins între 200-400 g/h, iar temperatura de lucru se încadrează între 95-145 °C.

Procesul de separare este influențat de foarte mulți factori. Sunt identificate mai multe variabile optime cum ar fi: temperatura, debitul de alimentare și compozițiile fracțiilor de esteri etilici ai acizilor grași.



Conform arhitecturii alese pentru estimarea procesului de distilare moleculara necesare coloanei de distilare s-a utilizat programul de calcul *Regstats* din *Matlab R2015a*.

Arhitecturile utilizate in acest studiu cu unul si doua straturi ascunse, sunt sintetizate in Tabelul 4.9.

Din Figura 4.25a se poate observa ca datele prezise de retea neuronală artificială cu 2 neuroni ascunsi sunt in concordanta cu cele experimentate. In cazul rețelei cu un singur neuron ascuns (Fig. 4.25b) rezultatele sunt satisfacatoare ele putand fi imbunatatite. Analiza datelor obtinute sunt descrise in Tabelul 4.10 si in cele doua grafice de regresie.

In Figura 4.25 sunt redade graficele de paritate obtinute pentru cele doua rețele.

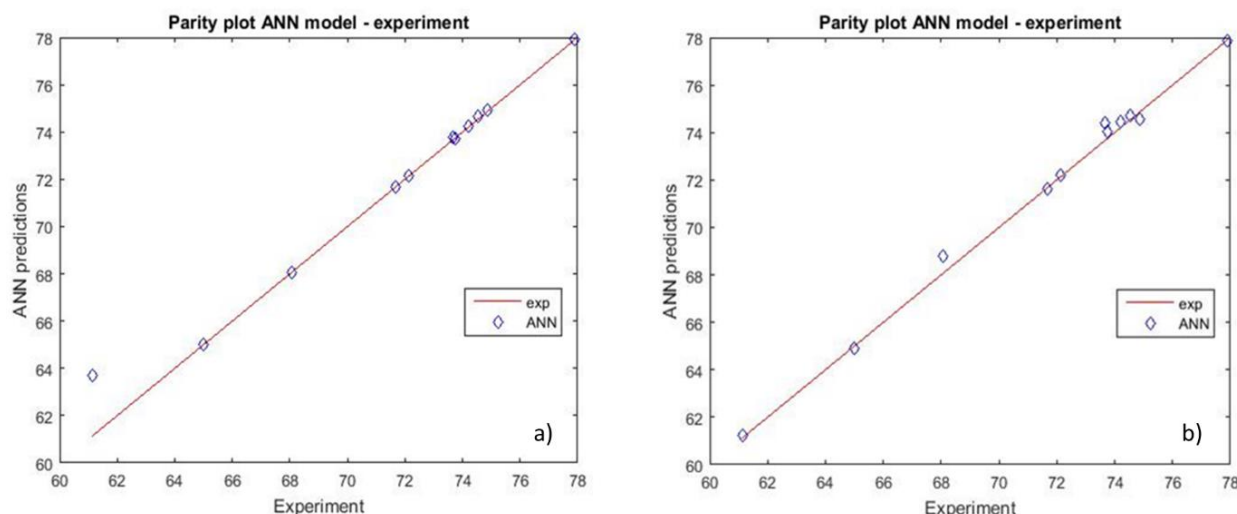


Fig. 4.25 Compararea datelor model-experiment pentru procesul de distilare moleculara  
a) un neuron ascuns, b) doi neuroni ascunsi

Tabelul 4.10 Valorile optime estimate de model

| Nr. crt. | Neuroni ascunsi | D      | T  | FS   | FN    | F $\omega$ -3 | R <sup>2</sup> |
|----------|-----------------|--------|----|------|-------|---------------|----------------|
| 1        | 1               | 180    | 81 | 0.79 | 19.09 | 82.35         | 0.99126        |
| 2        | 2               | 402.21 | 81 | 0.79 | 19.1  | 87.36         | 0.99938        |

unde:

R<sup>2</sup> – coeficient de determinare.

Atat din Figura 4.25a cat si din Tabelul 4.11 se observa ca rezultatele prezise de model aproape pe intreg domeniul studiat sunt in concordanta cu datele obtinute experimental. Singurele diferente se regasesc in cazul experimentelor 8 si 9 unde valorile prezise de model sunt putin mai ridicate fata de cele experimentale.

---

## 5. CONCLUZII GENERALE

Esterii acizilor grasi omega-3 sunt substante termolabile, cu volatilitate foarte scazuta si puncte de fierbere relativ apropiate. Una din tehnicile larg raspandite de separare a acestui grup de compusi, din amestecurile complexe in care se obtin, este distilarea sub vid avansat si in particular distilarea moleculara.

Cercetarile efectuate in cadrul tezei, au vizat obiective legate de: (i) extractia unor uleiuri bogate in componenti de tipul ,omega-3', din microalge, respectiv deseuri de peste si purificarea acestora; (ii) prepararea, prin transesterificare, a esterilor acizilor grasi cu continut bogat in componenti de tipul ,omega-3'; (iii) determinarea unor proprietati ale acestor esteri, utile in elaborarea procedurilor de separare prin distilare; (iv) elaborarea unor proceduri de obtinere a unor concentrate de esteri ai acizilor grasi de tip ,omega-3', prin operatii combinate de distilare sub vid si distilare moleculara; (v) elaborarea unor modele matematice utile in proiectarea si optimizarea proceselor de separare a esterilor acizilor grasi de tip ,omega-3' prin distilare moleculara.

Studiile efectuate au condus la urmatoarele concluzii principale:

1. Microalgele si deseurile de peste derivate din prelucrarea normala a acestuia, in scopuri alimentare, constituie surse interesante de obtinere a uleiurilor bogate in esteri ai acizilor grasi de tipul ,omega-3'. S-au elaborat si testat procedeele de obtinere, prin extractie a unor uleiuri relativ bogate in trigliceride ale acizilor grasi polinesaturati din deseuri de peste si respectiv microalge cultivate in laboratoarele ICECHIM Bucuresti. Procedeele includ o etapa de extractie urmata de o etapa de purificare a uleiului brut. Analizele de compozitie au evidentiat concentratii mai mari in esteri ai acizilor grasi ,omega-3' in uleiul de peste (~ 35 % in uleiul de peste, comparativ cu ~ 20 % in cel de alge).

2. Uleiurile de peste avand o aciditate relativ ridicata (indice de aciditate ~ 17), s-a efectuat un studiu al etapei de esterificare a acizilor liberi continuti in aceste uleiuri. Esterificarea s-a realizat cu etanol pe un catalizator solid acid, de tipul  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  aplicand o procedura de programare a experimentelor (program D-optimal). Rezultatele obtinute au permis deducerea unui model neliniar, de tip statistic, ce exprima dependententa conversiei acizilor grasi functie de temperatura de lucru si respectiv raportul molar alcool/acizi grasi liberi.

3. S-a efectuat un studiu de transesterificare a uleiurilor cu aciditate redusa, obtinute dupa etapa anterioara, cu etanol, in prezenta de catalizator bazic (KOH). Procedeu propus consta in doua etape de transesterificare, cu separarea intermediara a glicerinei, ce asigura conversii practic totale a trigliceridelor din uleiuri. Analizele de compozitie pentru amestecurile de esteri astfel obtinute sunt efectuate prin metode cromatografice combinate cu spectrometrie de masa (GC-MS).

4. Au fost evaluate principalele metode propuse in literatura pentru evaluarea proprietatilor fizice ale esterilor acizilor grasi nesaturati (presiuni de vapori/temperaturi de fierbere, densitati, viscozitati). Pentru calculul presiunilor de vapori ale acestor clase de compusi, este utilizabila metoda Ceriani-Meirelles, bazata pe contributi de grup. Metoda a fost testata, prin comparare cu date experimentale obtinute in cadrul actualului studiu, pentru un ester accesibil in stare pura (miristatul de etil). Rezultatele au evidentiat o capacitate de predictie acceptabila a acestei metode, utilizata in continuare in modelarea operatiei de distilare moleculara.

Estimarea densitatilor si viscozitatilor cinematice ale amestecurilor de esteri alchilici ai acizilor grasi de interes rezultati din procesul de transesterificare a uleiurilor s-a realizat cu ajutorul programelor de calcul AspenPlus, Simulis si CosmoTherm. Comparatia cu datele din literatura a evidentiat adecvanta acestor predictii, in special utilizand AspenPlus si Simulis.

5. Pentru obtinerea concentratelor de esteri omega-3, au fost adoptata o procedura de separare in doua etape, o prima etapa de distilare sub vid inaintat (presiuni ~ 1-5.4 Pa), urmata de

o a doua etapa de distilare moleculara la vid si mai mare (presiune  $\sim 0.1$  Pa). Ca rezultate tipice, se mentioneaza ca, plecand de la o concentratie a amestecului de alimentare de 47,75 % masice esterii ‘omega-3’, s-au obtinut fractii imbogatite in acesti esterii, cu concentratii de pana la 76 %. In continuare, in etapa de distilare moleculara concentratiile esterilor polinesaturati au ajuns pana la 87 %. (masa). Randamentul global in concentrate de esterii nesaturati ‘omega-3’, calculat in raport cu uleiul purificat de peste, este de aproximativ 33 %, neluand in considerare valorificarea fractiilor usoare rezultate in cele doua etape de distilare (sub vid si moleculara).

6. Valoarea de utilizare a esterilor etilici ai acizilor ‘omega-3’ este inferioara celor ai esterilor glicerinei cu acesti acizi nesaturati (trigliceridele acizilor grasi ‘omega-3’. Avand in vedere acest considerent, s-a efectuat un studiu de transesterificare a esterilor etilici obtinuti in concentratele rezultate din etapele de separare descrise anterior, cu glicerina (transesterificare ‘retro’). Conducand reactia sub vid (presiune de 25-30 mbar) cu eliminare continua a produsului de reactie (etanolul), in cataliza bazica (KOH) la 125-135°C in sistem discontinuu sub agitare, timp de 6-8 ore, se obtin conversii practic totale la trigliceride.

7. Studiul de modelare matematica si simulare a operatiei de distilare moleculara consta din aplicarea a doua metode, una analitica bazata pe ecuatii de conservare si o alta empirica, bazata pe algoritmul Retelelor Neuronale Artificiale (RNA).

In prima metoda, s-a adoptat modelul propus de catre Martinez et al (2011), cuplat cu metoda Ceriani - Meireilles (2004) pentru evaluarea presiunilor de vapori ale componentilor. Modelul astfel rezultat asigura o precizie satisfacatoare a predictiei separarii prin distilare moleculara, conducand la erori de modelare de acelasi ordin de marime cu cele identificate in datele experimentale.

Modelarea prin metoda RNA, efectuata in doua variante structural ale retelei, a condus la o foarte buna corelare a variabilelor procesului de distilare moleculara. Procedura RNA astfel elaborata permite predictii ale separarii si optimizarea conditiilor de lucru, in domeniul de temperatura, presiune si compozitii, studiat experimental.

### *Propuneri de continuare a cercetarilor*

Rezultatele experimentale ale cercetarilor elaborate în cadrul acestei teze deschid noi cai de valorificare a materiilor prime bogate in acizi grasi polinesaturati  
Dintre directiile viitoare de cercetare ce pot fi abordate se pot enumera:

- Continuarea studiilor privind perfectionarea procedeului de recuperare a uleiurilor din deseurile de peste;
- Studiul recuperarii componentilor valorosi (esterii omega-3) din fractiile usoare obtinute la distilarea sub vid si respectiv distilarea moleculara;
- Perfectionarea metodelor de estimare a proprietatilor fizice ale acestor esterii;
- Elaborarea unor modele mai complexe ale operatiei de distilare moleculara, prin luarea in considerare a variatiilor temperaturii si respectiv vitezelor de curgere in filmele de lichid formate pe suprafetele de evaporare si condensare.

---

## BIBLIOGRAFIE (selectiv)

- Adarme-Vega T., Thomas-Hall S., Schenk P., **2014**. Towards sustainable sources for omega-3 fatty acids production. *Current Opinion in Biotechnology*, 26, 14-18.
- Adekoya Q. A., Yusuff A.S., Giwa A., **2015**. D-Optimal Experimental Design of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil of ABUAD Cafeterias. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6, (7), July.
- Ceriani R., Meirelles A., **2004**. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibrium*, 215(2), 227–236.
- Cheng B., Wu G., Vrinten P., Falk K., Bauer J., Qiu X., **2010**. Towards the production of high levels of eicosapentaenoic acid in transgenic plants: the effects of different host species, genes and promoters. *Transgenic Research*, 19(2), 221–229.
- Christie W., **2003**. Lipid analysis: isolation, separation, identification and structural analysis of lipids. *Lipid Analysis*. 3rd edition The Oily Press, Bridgwater, UK.
- Das L., Bhaumik E., Raychaudhuri U., Chakraborty R., **2012**. Role of nutraceuticals in human health. *J Food Sci Technol.*, 49(2), 173–183.
- Enascuta C.**, Tuluc A., Stepan E., Plesu V., Bozga G., **2017**. Vapor pressure measurements for ethyl myristate. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 79, Iss. 2.
- Enascuta C.**, Stepan E., , Plesu, V., Stefan, N., **2017**. Procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati si a unui biocarburant diesel, RO Patent 129,836.
- Enascuta C.**, Stepan E., Bolocan I., Bombos D., Calin C., Oprescu E-E., Lavric V., **2017**. Simultaneous production of oil enriched in  $\omega$ -3 polyunsaturated fatty acids and biodiesel from fish wastes. Under review, *Waste Management* 22.02.17
- Enascuta C.**, Stepan E., Radu A., **2015**. Fish wastes – a cheap renewable source of high polyunsaturated fatty acid esters. 19<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE19, Sibiu.
- Estiasih T., Ahmadi K., Nisa F., **2013**. Optimizing conditions for the Pption of omega-3 fatty acids from the by-product of tuna canning processing. *Advance Journal of Food Science and Technology* 5(5): 522-529.
- Freitas S., Oliveira M., Lima A., Coutinho J., **2012**. Measurement and Prediction of Biodiesel Volatility, *Energy Fuels* 26, 3048.
- Goli S., Kadivar M., Keramat J., Fazilati M., 2008a. Conjugated linoleic acid (CLA) production and lipase-catalyzed interesterification of purified CLA with canola oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 400-404.
- Martinez G., Gutierrez A., Garcia H., **2011**. Experimental analysis and modeling of the separation of triacylglycerol and free fatty acid mixture using molecular distillation. *Industrial Engineering Chemistry Research* 50, 11237–11244.
- Rossi P., Gaich M., Grosso N., Nepote V. Pramparo M., 2012. Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl esters of eicosapentaenoic (20:5  $\omega$ -3) and docosahexaenoic acids (22:6  $\omega$ -3) using simplified phenomenological modeling, *Journal Scientific Food Agricultural*, 91, 1452–1458.
- Stepan E., Enăscuță C., Oprescu E-E., Radu E., Radu A., Galan A-M., Vasilievici G., Lavric V., Velea S., 2016. Intermediates for synthetic paraffinic kerosene from microalgae, *Fuel*, 172, 29-36.
- Solaesa A., Sanz M., Falkeborg M., Beltran S., Guo Z., 2016. Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry* 190, 960–967.
- Yuan W., Hansen A., Zhang Q., 2005. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84, 7-8, 943-950.

---

## LISTA LUCRARILOR PUBLICATE

### • Articole ISI si Brevete

1. **Enășcuță C.**, Tuluc A., Stepan E., Plesu V., Bozga G., **2017**. Vapor pressure measurements for ethyl myristate, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 79, Iss. 2.
2. **Enășcuță C.**, Stepan E., Plesu, V., Stefan, N., **2017**. Procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati si a unui biocarburant diesel, RO Patent 129,836.
3. Stepan E., Oprescu E., Radu A., **Enășcuță C.**, **2017**. "Process for obtaining acetals and ketals of glycerol", RO Patent 128,997
4. Stepan E., **Enășcuță C.**, Oprescu E-E., Radu E., Radu A., Galan A-M., Vasilievici G., Lavric V., Velea S., **2016**. Intermediates for synthetic paraffinic kerosene from microalgae, Fuel, 172, 29-36.
5. Stepan E., Velea S., Tanase C., Radu A., **Enășcuță C.**, Oprescu E-E., **2012**. Biodiesel and Surfactants from Fats, Revista de Chimie, 63(6), 646-650.
6. Stepan E., Velea S., Tanase C., Radu A., **Enășcuță C.**, Oprescu E, **2012**. Process for obtaining a diesel biofuel and tensides from fatty material, RO Patent 126,669.
7. Stepan E., Velea S., **Enășcuță C.**, Radu A., Oprescu E. E., Tudor A., **2012**. "Process for obtaining sulfurized fatty acid methyl esters, from fats", RO Patent 127,647.

### • Articole BDI

1. Oprescu E., Stepan E., Rosca P., Radu A., **Enășcuță C.**, **2012**. "Green synthesis of cyclohexanone glycerol ketal catalyzed by a solid superacid", *Analele Universitatii "Ovidius" Constanta-Seria Chimie*, 23 (1), 72-76, (ISSN 1223-7221)

### • Conferinte

1. Enășcuță C., Stepan E., Radu A., Fish wastes – a cheap renewable source of high polyunsaturated fatty acid esters. 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE19, 2015, Sibiu.
2. Enășcuță C., Stepan E., Radu A., Lavric V., "Separation of omega-3 fatty acid esters by molecular distillation. Use of artificial neural network as modeling tool" Simpozion internațional– PRIOCHEM, ediția a IX-a, 29 - 30 octombrie 2015, București.
3. E. Radu, E.E. Oprescu, E. Stepan, R. Stoica, A. Radu, G. Vasilievici, C.E. Enăscuță, M. Bombos, I. Bolocan, "Renewable Solvent with Glycerol Acetal Ester Structure", 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE19, 2-5 septembrie, 2015, Sibiu.
4. Stefan N. G., Enășcuță C., Stepan E., Tuluc A., Plesu V., Bonet-Ruiz J., Iancu P., "High vacuum distillation for  $\omega$ -3 fatty acids esters separation", 18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE18, 4-7 septembrie, 2013, Sinaia.
5. Stefan N., Enășcuță C., Stepan E., Tuluc A., Plesu V., Bonet-Ruiz J., Iancu P., "High vacuum distillation for omega-3 fatty acids esters separation", International Conference "Chemistry for a Sustainable Development – PRIOCHEM", 9th Edition, Chemical Engineering Section, ICECHIM, , October 29th 2013, Bucharest.
6. Pleșu V., Stepan E., Enășcuță C., Iancu P., Bonet-Ruiz J., Modelling and experiments for separation of omega fatty acids esters. PRES 2012 International Conference, Praga, Cehia.

- 
7. Marton G., Soriga S., Plesu V., Bonet-Ruiz J., Tuluc A, Enășcuță C., Using molecular modeling for sustainable biofuel production. International Conference PRESS 2012, Praga, Cehia.
  8. Plesu V., Iavorschi G., Tuluc A., Enășcută C., Neamtu C., Petre R., Bonet-Ruiz A.E., „Advanced experimental devices for sustainable process development”, PRES 2012 International Conference., Praga, Cehia.
  9. Plesu V., Bonet-Ruiz J., Bumbac G., Enășcută C., Tuluc A., „Modeling and simulation for sustainable biodiesel production”, PRES 2012 International Conference, Praga, Cehia.
  10. Oprescu E., Stepan E., Roșca P., Radu A., Enășcuță C., Glycerol compound used as a green component for diesel fuel, 4th EuCheMS Chemistry Congress, 26-30 August 2012, Praga, Cehia.