



Universitatea POLITEHNICA din București
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Școala doctorală de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Decizie Senat 579 din 25.09.2020

TEZĂ DOCTORAT

***Obținerea unor derivați ai acizilor grași
polinesaturați ω din produse naturale***

(Rezumatul tezei de doctorat)

Autor: Nicoleta Gabriela ȘTEFAN

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Ioan CĂLINESCU

Președinte	Prof.dr.ing. Vasile LAVRIC	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing. Ioan CĂLINESCU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Membru	Prof.dr.ing. Mircea Vasile CRISTEA	de la	Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca
Membru	Prof.dr.ing. Dorin BOMBOȘ	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Membru	Prof.dr.ing. Valentin PLEȘU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București

BUCUREȘTI

-2021-

CUPRINS

CAPITOL 1. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	- 14 -
1.1. Motivație	- 15 -
1.2. Contribuții originale	- 16 -
1.3. Structura tezei.....	- 20 -
1.4. Publicații și comunicări la conferințe științifice în subiectul tezei.....	- 23 -
CAPITOL 2. ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR ESTERILOR METILICI ω -PUFA.....	- 25 -
2.1. Introducere	- 26 -
2.2. Presiunile de vapori ale esterilor metilici ai acizilor grași	- 27 -
2.2.1. Determinarea experimentală a presiunilor de vapori	- 30 -
2.2.2. Modele de predicție a presiunilor de vapori	- 32 -
2.3. Prezentarea rezultatelor	- 38 -
2.3.1. Presiunile de vapori determinate experimental.....	- 38 -
2.3.2. Presiunile de vapori estimate prin metode CM.....	- 39 -
2.3.3. Presiunile de vapori estimate prin metoda GCM.....	- 44 -
2.3.4. Presiunile de vapori estimate prin metoda CSPM	- 44 -
2.3.5. Compararea metodelor de predicție a presiunilor de vapori.....	- 49 -
2.3.6. Estimarea presiunii de vapori a esterilor metilici puri C14-C22 prin metoda CSMP	- 50 -
2.4. Viscositatea amestecurilor FAME	- 52 -
2.4.1. Modele de estimare a viscozității esterilor din date experimentale	- 52 -
2.4.2. Modele de estimare a viscozității esterilor prin contribuții de grup	- 59 -
2.4.3. Estimarea viscozității amestecurilor de FAME din ulei de camelină prin contribuții de grup.....	- 61 -
2.4.4. Determinarea experimentală a viscozității amestecurilor de FAME din ulei de camelină la presiune atmosferică.....	- 64 -
2.5. Densitatea amestecurilor FAME	- 70 -
2.5.1. Modele de estimare a densității esterilor din date experimentale	- 70 -
2.5.2. Modele de estimare bazate pe principiul stărilor corespondente	- 72 -
2.5.3. Model de estimare bazat pe reguli de amestecare	- 74 -
2.5.4. Modele de estimare a densității esterilor prin contribuții de grup	- 74 -
2.5.5. Estimarea densității amestecurilor de FAME din ulei de camelină.....	- 75 -
2.5.6. Determinarea experimentală a densității amestecurilor de FAME din ulei de camelină la presiune atmosferică	- 77 -
CAPITOL 3. PURIFICAREA ULEIULUI DE CAMELINĂ PRIN METODE DE SEPARARE MODERNE (DISTILARE MOLECULARĂ)	- 84 -
3.1. Introducere	- 85 -
3.2. Deacidifiere prin distilare moleculară	- 86 -
3.3. Studii experimentale privind deacidifierea uleiului de <i>Camelina sativa</i> prin distilare moleculară	- 89 -
3.3.1. Caracterizarea uleiului de <i>Camelina sativa</i>	- 89 -
3.3.1.1 Conținutul uleiului de <i>Camelina sativa</i>	- 89 -
3.3.1.2 Proprietăți fizico-chimice ale acizilor grași și gliceridelor	- 90 -
3.3.2. Descrierea instalației.....	- 91 -
3.3.3. Studii experimentale pentru identificarea parametrilor de operare	- 92 -
3.3.4. Optimizarea procesului de deacidifiere a uleiului de <i>Camelina Sativa</i>	- 95 -
3.4. Rezultate și discuții	- 106 -
3.4.1. Studii experimentale privind deacidifierea uleiului de <i>Camelina sativa</i>	- 106 -
3.4.2. Optimizarea procesului de deacidifiere prin distilare moleculară	- 114 -
CAPITOL 4. SCHEME DE CONCENTRARE A ESTERILOR METILICI ω -PUFA PRIN METODE DE SEPARARE MODERNE. OBTINERE DE COMPUȘI CU VALOARE ADĂUGATĂ.....	- 125 -
4.1. Introducere	- 126 -
4.2. Metode de concentrare ω -PUFA din uleiuri	- 129 -
4.3. Strategii de separare a esterilor metilici ω -PUFA din ulei de camelină	- 139 -
4.3.1. Caracterizarea materiei prime	- 139 -
4.3.2. Identificarea parametrilor pentru concentrarea esterilor metilici ω -PUFA.....	- 142 -
4.4. Modele experimentale de separare a esterilor metilici ω -PUFA	- 148 -

4.4.1. Model de separare prin distilare moleculară în trei trepte (TSM-MD)	- 148 -
4.4.2. Model de separare prin distilare moleculară în șase trepte (SSM-MD)	- 150 -
4.4.3. Model de separare prin distilare moleculară în trepte combinate (CSM-MD).....	- 151 -
4.4.4. Model de separare prin distilare în vid înaintat combinat cu distilare moleculară (HVD-MD).....	- 152 -
4.5. Caracterizarea compușilor prin metode analitice	- 153 -
4.6. Rezultatele cercetărilor experimentale	- 154 -
4.6.1. Caracterizarea materiei prime	- 155 -
4.6.2. Separarea esterilor metilici ω -PUFA	- 156 -
4.6.2.1. Strategia TSM-MD.....	- 156 -
4.6.2.2. Strategia SSM-MD	- 160 -
4.6.2.3. Strategia CSM-MD	- 163 -
4.6.2.4. Strategia HVD-MD	- 167 -
4.6.3. Compararea strategiilor propuse pentru separarea esterilor metilici ω -PUFA.....	- 170 -
4.6.4. Utilizarea produșilor secundari ca produși cu valoare adăugată	- 174 -
CAPITOL 5. CONCLUZII	- 176 -
CAPITOL 6. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	- 181 -

Cuvinte cheie: ester metilici ω -PUFA, ulei de *Camelina sativa*, presiuni de vapori FAME, viscozități FAME, densități FAME, determinări experimentale, date prezise, contribuții de grup, deacidifierea uleiului, optimizare, matrice Box-Behnken, suprafață de răspuns, distilare moleculară, distilare în vid înaintat.

INTRODUCERE

Consumul de acizi grași polinesaturați omega (ω -3 PUFA și ω -6 PUFA) este asociat cu o serie de efecte benefice asupra sănătății. Din categoria acizilor grași ω -3 PUFA fac parte acidul eicosapentaenoic (C20:5), acidul docosahexaenoic (C22:6), acidul docosapentaenoic (C22:5) și acidul linolenic (18:3). Primii trei acizi se găsesc în resursele marine precum pești și alge iar ultimul acid se găsește preponderent în surse vegetale, precum uleiurile vegetale. Din categoria acizilor grași ω -6 PUFA face parte acidul linoleic (C18:2) care se găsește doar în uleiurile vegetale. Acizii grași ω -PUFA se caracterizează prin trei atribute: nu pot fi sintetizați de organismul uman în cantitate suficientă, cantitatea insuficientă cauzează simptome de deficiență, iar simptomele de deficiență pot fi corectate dacă se administrează prin dietă cantitatea necesară de nutrienți.

Pentru acest studiu s-a ales ca materie primă un ulei vegetal obținut prin extracție din semințele plantei *Camelina sativa* deoarece prezintă o serie de avantaje precum un profil echilibrat de acizi grași ω -PUFA (52-56%) și un preț de achiziție avantajos. Uleiul de *Camelina sativa* este mai puțin stabil decât celelalte uleiuri și din acest motiv nu este inclus pe lista uleiurilor alimentare. Prin depozitarea pe o perioadă îndelungată acesta se oxidează, crescând aciditatea uleiului. Aciditatea este dată de conținutul de acizi grași liberi (FFA). Conținutul de FFA este unul dintre cei mai importanți factori care influențează calitatea uleiurilor și este recomandat să aibă o valoare cât mai mică. Metodele convenționale (tratare cu soluții alcaline și spălare cu cantități însemnate de apă pentru îndepărtarea săpunurilor formate) sunt dezavantajoase datorită pierderilor mari de ulei și cantității mari de ape uzate rezultate.

Obiectivul principal al tezei de doctorat este obținerea unor concentrate de esteri ai acizilor grași ω -PUFA (derivați ai acizilor grași polinesaturați omega) pornind de la o materie primă vegetală (ulei de *Camelina sativa*), utilizând metode avansate de separare. Aceste concentrate au rol antioxidant și pot fi utilizate în industria farmaceutică pentru obținerea suplimentelor alimentare concentrate. Cercetările au fost orientate pe următoarele direcții:

1. Proprietăți fizice ale esterilor acizilor grași pentru domenii de vid înaintat

Amestecurile de esteri ai acizilor grași obținuți prin reacția de transesterificare, au compoziție complexă, iar proprietățile acestora sunt foarte greu de determinat experimental datorită caracterului termolabil al acestora. Pentru procedeele de separare studiate, în condiții de vid înaintat, proprietăți precum temperatura de fierbere a amestecului, densitatea și viscozitatea

amestecului sunt foarte importante și depind foarte mult de compoziție și presiune. Cercetările realizate:

a) Presiuni de vapori ale esterilor acizilor grași puri

- Determinarea experimentală a presiunilor de vapori pentru linoleat de metil și oleat de etil în domeniul de presiune 0,1-30 mbar.
- Formularea unor modele de estimare a presiunilor de vapori prin regresia datelor experimentale (Clapeyron, Antoine, Riedel, Antoine extins) și validare cu date din literatură
- Formularea unor modele de estimare a presiunilor de vapori prin metoda Ceriani-Gani-Lu, pe baza contribuțiilor de grup și validare cu date din literatură
- Formularea unor modele de estimare a presiunilor de prin corelații bazate pe proprietățile critice ale componentilor de tip „principiul stărilor corespondente” și validare cu date din literatură

b) Viscositate amestecuri de esteri ai acizilor grași

- Determinarea experimentală a viscozității pentru 16 amestecuri de esteri cu compoziție diferită în intervalul de temperatură 298,15-363,15K și presiune atmosferică.
- Formularea unor modele de estimare a viscozităților prin metoda GCVOL propusă de Elbro, 1991, pe baza contribuțiilor de grup și validare cu date din literatură

c) Densitate amestecuri de esteri ai acizilor grași

- Determinarea experimentală a densității pentru 16 amestecuri de esteri cu compoziție diferită în intervalul de temperatură 298,15-363,15K și presiune atmosferică.
- Formularea unor modele de estimare a densităților prin metoda Ceriani 2011, pe baza contribuțiilor de grup și validare cu date din literatură

Rezultate cercetări experimentale: Modele de regresie pentru estimarea presiunilor de vapori ale esterilor acizilor grași, modele de regresie densitate și viscositate ale amestecurilor de esteri ai acizilor grași la presiuni scăzute.

2. *Procedeu de tratare a uleiurilor degradate prin tehnici moderne (distilare moleculară)*

Cercetările experimentale au avut ca scop găsirea unei procedeu de tratare a uleiului cu aciditate diferită (proaspăt presat sau cu aciditate mare), pentru îndepărtarea acizilor grași liberi care pot influența reacția de transesterificare prin formarea săpunurilor. Metodele convenționale

(tratare cu soluții alcaline și spălare cu apă) sunt dezavantajoase datorită pierderilor mari de ulei și cantității mari de ape uzate rezultate. Rezultate cercetări experimentale:

- a) Cercetări experimentale privind determinarea parametrilor de operare (temperatura de evaporare, turația de agitare și debitul de alimentare) pentru deacidifierea uleiului de camelină prin distilare moleculară și efectul lor asupra eficienței procesului. Producții de distilare obținute au fost analizate prin cromatografie GC-FID (fiecare probă a fost analizată de cinci ori, iar rezultatele au fost prezentate în format valoare medie $\pm$ eroare standard).
- b) Studii privind optimizarea procesului de deacidifiere a uleiurilor vegetale prin distilare moleculară, utilizând metoda suprafeței de răspuns. S-a formulat o matrice de tip Box-Behnken (BBD) cu trei factori și trei niveluri pe baza datelor experimentale de deacidifiere prin distilare moleculară. S-au formulat trei modele de regresie pentru eficiența procesului de deacidifiere, concentrația acizilor grași liberi și concentrația de trigliceride în uleiul deacidificat și s-a studiat efectul temperaturii de evaporare, a vitezei de agitare și a debitului de alimentare asupra acestor răspunsuri. Din analiza suprafețelor de răspuns și a funcției de dezirabilitate s-au determinat parametrii optimi pentru acest proces: temperatura de evaporare 173,5°C, turația de agitare 350 rpm și debitul de alimentare 2 mL/min, pentru a reduce concentrația de FFA de la 7,67% la 1,007%, cu eficiență mare de deacidifiere 92,167% și concentrație mare de TAG (93,360%).

Producți cu valoare adăugată obținute: ulei de camelină deacidificat cu 0,73% conținut de FFA și concentrat de acizi grași 95% .

3. Procedeu de obținere a concentratelor de esteri metilici ω -PUFA prin metode de separare moderne (distilare moleculară și distilare în vid înaintat)

Esterii metilici ai acizilor grași ω -PUFA obținuți din ulei de camelină (C18:2, C18:3) sunt dificil de separat deoarece sunt substanțe cu puncte de fierbere apropiate, și în același timp termosensibile. La presiuni foarte joase (condiții de vid înaintat), temperaturile de fierbere scad sub limita de degradare, dar diferențele între punctele de fierbere ale esterilor sunt foarte mici (de ordinul 1°C și nu pot fi separați prin procedeul clasic de distilare. Un alt inconvenient îl reprezintă faptul că proprietățile fizico-chimice ale esterilor nu pot fi determinate experimental cu ușurință (în aceste condiții). Cercetările efectuate au fost orientate către găsirea unei metode eficiente de separare a amestecurilor de esteri ai acizilor grași (îndeosebi de tip ω -PUFA). Distilarea

moleculară este un procedeu de distilare bazat pe separarea moleculelor vaporizate care parcurg o distanță mai mică sau egală cu drumul liber mijlociu (care depinde de volumul moleculei) și care condensează la atingerea unei suprafețe reci. Condițiile de operare, proprietățile amestecurilor de esteri, analiza produșilor de separare s-au determinat prin încercări experimentale, pornind de la valori calculate prin metode matematice.

Rezultatele cercetării experimentale:

- Obținerea esterilor acizilor grași pentru cercetări experimentale prin transesterificare în cataliză omogenă bazică a uleiului de camelina deacidifiat
- Obținerea concentratelor de esteri ω -PUFA prin metode avansate de separare - distilarea moleculară și distilarea în vid înaintat ($p \leq 1 \text{ Pa}$). S-au formulat patru scheme de separare cu diferite trepte de distilare și parametri optimi de separare (obținuți prin încercări experimentale, pornind de la proprietățile calculate cu modelele de regresie determinate).
- Caracterizarea produșilor obținuți prin distilare moleculară prin cromatografie GC-MS (fiecare probă a fost analizată de cinci ori, iar rezultatele au fost prezentate în format valoare medie $\pm$ eroare standard).

Produșii cu valoare adăugată obținuți: concentrat de esteri metilici ω -PUFA 73,32% cu un randament de 60,04%, precum și doi produși secundari cu valoare adăugată - concentrat de palmitat de metil 96,10% și concentrat de eicosenoat de metil și docosenoat de metil 89,20%.

Cele patru scheme de separare a esterilor metilici ω -PUFA sunt prezentate fig.1-4.

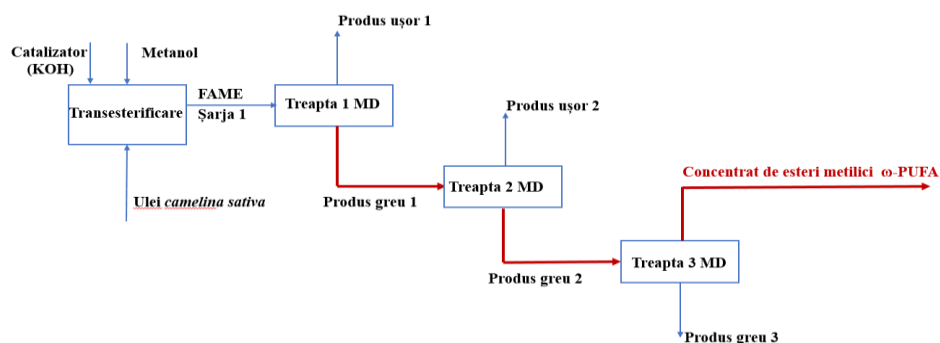


Fig. 1. Schema modelului de separare prin distilare moleculară în trei trepte (concentrație ω -PUFA de 63,09% , randament de 53,87%)

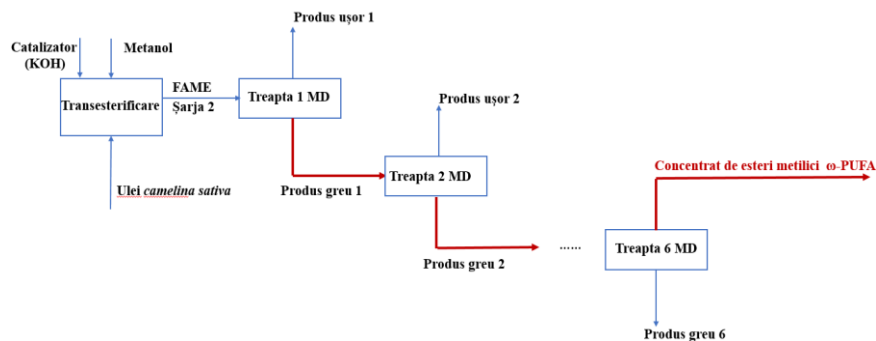


Fig. 2. Schema modelului de separare prin distilare moleculară în șase trepte (concentrație ω -PUFA de 61,80% , randament de 40,87%)

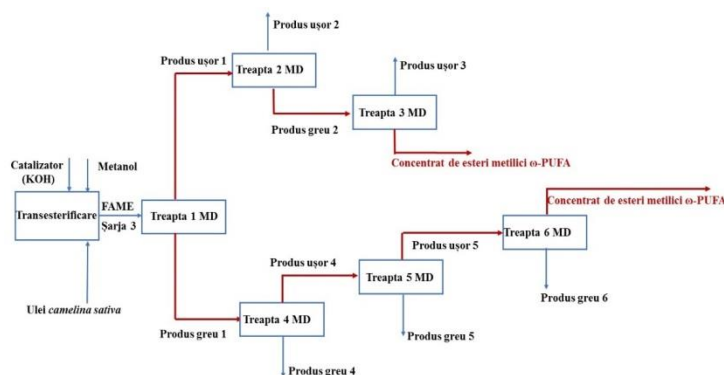


Fig. 3. Schema modelului de separare prin distilare moleculară în trepte combinate (concentrație ω -PUFA de 62,04% , randament de 62,61%)

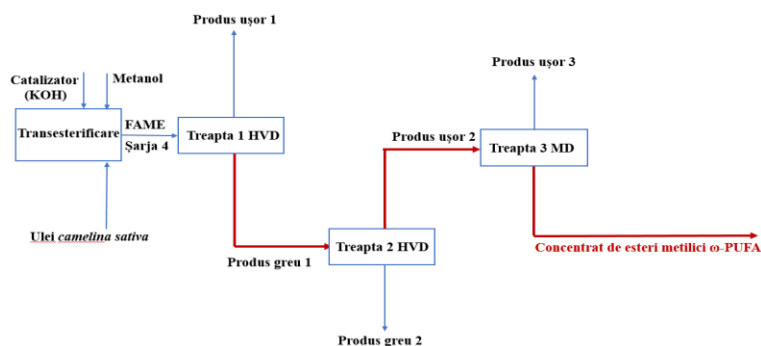


Fig. 4. Schema modelului de separare prin distilare în vid înaintat combinat cu distilare moleculară (concentrație ω -PUFA de 73,32% , randament de 60,04%)

Teza de doctorat este structurată în șase capitole:

În *primul capitol* sunt prezentate contribuțiile originale.

În *al doilea capitol* s-au determinat proprietățile compușilor FAME obținuți din uleiul de camelină: presiunea de vapori a compușilor puri și viscozitatea/densitatea a 16 amestecuri de esteri.

Presiunile de vapori. S-a determinat experimental presiunea de vapori pentru linoleatul de metil și oleatul de etil, la presiuni mici (0,1-30 mbar), utilizând un echipament de echilibru lichid-vapori. Pentru validare, presiunile de vapori experimentale au fost comparate cu presiuni de vapori prezise prin trei metode: corelații bazate pe date experimentale (cu modelele Clapeyron, Antoine, Riedel și Antoine extins), contribuții de grup (metoda Ceriani-Gani-Lu) și metoda principiului stărilor corespondente (modelul propus de Reynes și Thodos în care s-au utilizat opt combinații diferite de proprietăți critice și temperatură normală de fierbere). Pe baza abaterii RMSD și coeficientului de corelație R^2 s-a ales cea mai bună metodă de predicție și s-a aplicat pentru calculul presiunii de vapori a tuturor componentelor din amestecul de FAME (C14:0, C16:0, C18:0, C18:1, C18:3, C20:1, C22:1) – metoda principiul stărilor corespondente folosind predicția 2. Pe baza acestora s-au calculat punctele de fierbere a diferitor amestecuri de FAME.

Viscozitățile și densitățile a 16 amestecuri de FAME au fost măsurate experimental în domeniul 298-363K și presiune atmosferică. Pentru a valida datele experimentale acestea s-au comparat cu date calculate prin diferite metode de contribuții de grup. Pentru viscozitatea amestecurilor de esteri s-a utilizat metoda Ceriani de predicție a viscozității componentelor puri. Utilizând ecuația Grunberg-Nissan s-au determinat viscozitățile amestecurilor, obținându-se abateri RMSD între 0,4-8%. Tot pentru validarea datelor experimentale s-a utilizat baza de date Constantinou și Gani din Propred[®] împreună cu ecuația Grunberg-Nissan, obținându-se abateri RMSD între 0,4-3,7%. Metoda contribuțiilor de grup GCVOL s-a utilizat pentru calculul densității amestecurilor de FAME, prezicând cu erori mici datele experimentale (0,01-0,03%). De asemenea, două baze de date implementate în Propred[®] (Marrero și Gani, Constantinou și Gani) și regula de amestecare liniară propusă de Kay s-au folosit pentru estimarea densității amestecurilor, obținându-se abateri RMSD între 0,05 și 0,15%.

În al treilea capitol s-a prezentat studiul privind purificarea unui ulei de *Camelina sativa* cu indice de aciditate 7,17 mg KOH/g ulei prin distilare moleculară. Distilarea moleculară este una dintre cele mai eficiente metode de îndepărtare a FFA din uleiurile vegetale. Pe lângă avantajul reducerii pierderilor de ulei, această metodă prezintă avantajul unui proces continuu, fără a produce ape uzate sau săpunuri, fiind un proces curat. Studiile experimentale de deacidifiere a uleiului de *Camelina sativa* cu un conținut de FFA de 7,67% determinat prin tehnica de analiză GC-FID au arătat o eficiență de deacidifiere de peste 90% și o concentrație de FFA în produsul greu de sub 1%. S-au realizat studii privind influența anumitor parametri de

operare ai procesului de distilare moleculară asupra calității uleiului. Trei dintre acești parametrii (temperatura de evaporare, turația agitatorului și debitul de alimentare) influențează cu 36% eficiența de deacidifiere. La 200°C, 300 rpm și 2 mL/min, 90,5% dintre FFA au fost înlăturați iar concentrația de TAG a crescut cu $\approx 10\%$ în uleiul rafinat comparativ cu uleiul brut. Condițiile optime de operare s-au determinat prin utilizarea unei metode de programare a experiențelor, metoda Box-Behnken (BBD) cu trei factori pe trei niveluri și prin analiza suprafețelor de răspuns. Pentru a evita condițiile extreme s-au ales pentru optimizare temperaturi de evaporare între 160-180°C, turații de agitare între 250-350 rpm și debite de alimentare între 2-6 mL/min. Pentru a reduce concentrația de FFA de la 7,67% la 1,007%, cu eficiență mare de deacidifiere (92,167%) și concentrație mare de TAG (93,360%) este necesar ca distilarea moleculară să se realizeze în următoarele condiții de operare: temperatură de evaporare de 173,5°C, turație de agitare 350 rpm și debit de alimentare 2 mL/min. Răspunsurile optime au prezentat o dezirabilitate de 0,9826. S-au realizat suplimentar alte două experimente în condițiile optime de operare iar rezultatele au fost apropiate de cele prezise de model.

În *al patrulea capitol* s-au prezentat patru strategii pentru separarea esterilor de acizi grași ω -PUFA. Acizii grași ω -PUFA sunt compuși valoroși ce se utilizează în industria farmaceutică (suplimentelor alimentare) și alimentară. Aceștia se regăsesc în amestecuri alături de acizi grași saturați și nesaturați în uleiurile vegetale, de pește sau alge iar separarea prin metode tradiționale este dificil de realizat. Datorită profilului echilibrat de acizi grași ω -PUFA s-a ales uleiul rezultat prin presarea semințelor de *Camelina sativa*. Pentru a crește volatilitatea acizilor ω -PUFA s-a realizat o etapă preliminară de transesterificare a uleiului de camelină cu metanol, obținându-se esteri metilici ω -PUFA. S-au studiat patru strategii bazate pe separarea prin distilare moleculară și distilare în vid înaintat. Trei dintre acestea sunt axate pe distilare moleculară în diferite trepte de distilare ale produsului ușor sau greu utilizând un echipament de distilare moleculară la scară pilot de laborator model KDL5. Strategia de concentrare în trei trepte TSM-MD a condus la un randament de separare de 53,87% a esterilor metilici ω -PUFA obținându-se 449,39 g produs final de concentrație 63,09%. Păstrând același principiu dar crescând numărul treptelor de distilare moleculară, a doua strategie (SSM-MD) a condus la un randament de separare de 40,87% și obținerea unui produs final cu masa de 338,81 g și concentrația de 61,80%. Pentru a recupera o cantitate mai mare de esteri metilici ω -PUFA s-a propus a treia strategie de separare prin distilare moleculară în trepte combinate (CSM-MD) cu

ajutorul căreia s-au recuperate 62,61% esteri metilici ω -PUFA obținându-se 536,52 g produs final de concentrație 62%. Ultima strategie a constat în două trepte de distilare în vid înaintat utilizând un echipament de distilare la scară pilot de laborator model DSL5, unde în prima treaptă s-a înlăturat componentul ușor iar în cea de a doua treaptă componentii grei. Produsul concentrat în esteri metilici ω -PUFA rezultat a fost purificat apoi prin distilare moleculară rezultând 316,91 g produs final de concentrație 73,32% cu un randament de separare de 60,04%.

În al *cincilea capitol* s-au prezentat concluziile cercetărilor desfășurate.

În al *șaselea capitol* s-au prezentat referințele bibliografice studiate (143 referințe).

CAPITOLUL 2

ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR ESTERILOR METILICI

În acest capitol se prezintă rezultatele cercetărilor privind determinarea unor modele de regresie pentru a prezice proprietățile esterilor metilici ai acizilor grași pentru domeniu de presiuni joase:

- presiunea de vapor a compușilor puri;
- viscozitatea amestecurilor de esteri ai acizilor grași
- densitatea amestecurilor de esteri ai acizilor grași

Pentru determinările experimentale s-au utilizat esteri cu structură asemănătoare cu cei din compoziția uleiului de camelina. S-a determinat experimental presiunea de vapor pentru linoleatul de metil și oleatul de etil, la presiuni mici (1-30 mbar pentru linoleatul de metil, respectiv 0,1-20 mbar pentru oleatul de etil), utilizând un echipament de echilibru lichid-vapori *Fischer® Labodest® VLE 50 bar*. Au fost propuse diferite modele de regresie pentru a prezice presiunea de vapor ale esterilor acizilor grași bazate pe:

- *corelații bazate pe date experimentale* (modelele de tip Clapeyron, Antoine, Riedel și Antoine extins)
- *contribuții de grup* (model Ceriani-Gani-Lu)
- *principiul stărilor corespondente* (modelul propus de Reynes și Thodos în care s-au utilizat opt combinații diferite de proprietăți critice și temperatură normală de fierbere).

Presiunile de vapor obținute au fost comparate cu datele experimentale, utilizând abaterea standard RMSD și coeficientul de corelație R^2 . Valorile presiunilor de vapor prezise cu modelul principiului stărilor corespondente au fost cele mai apropiate de datele experimentale determinate pentru cei doi esteri (RMSD de 1,30 pentru linoleatul de metil, respectiv 1,18 pentru oleatul de etil). În Fig.5a sunt prezentate presiunile de vapor ale linoleatului de metil, iar în Fig.5b presiunile de vapor ale oleatului de etil. Modele de regresie obținute au fost utilizate pentru a estima presiunile de vapor și pentru alți esteri metilici (C14:0, C16:0, C18:0, C18:1, C18:3, C20:1, C22:1), pentru doua domenii de presiuni: 0.1-10 Pa (domeniu de presiune pentru separare prin distilare moleculară) și 5-30 mbar (domeniu de presiune pentru separare prin distilare în vid înaintat). În Fig.6 se prezintă variația presiunii de vapor pentru șapte esteri ai acizilor grași obținuți prin transesterificarea uleiului de camelina, pe cele domenii de presiune. S-au efectuat măsurători ale densităților și viscozităților a 16 amestecuri de esteri ai acizilor grași

obținute din operațiile de distilare moleculară (în domeniul de temperatură 298,15-363,15K și presiune atmosferică) pentru a obține modele de regresie.

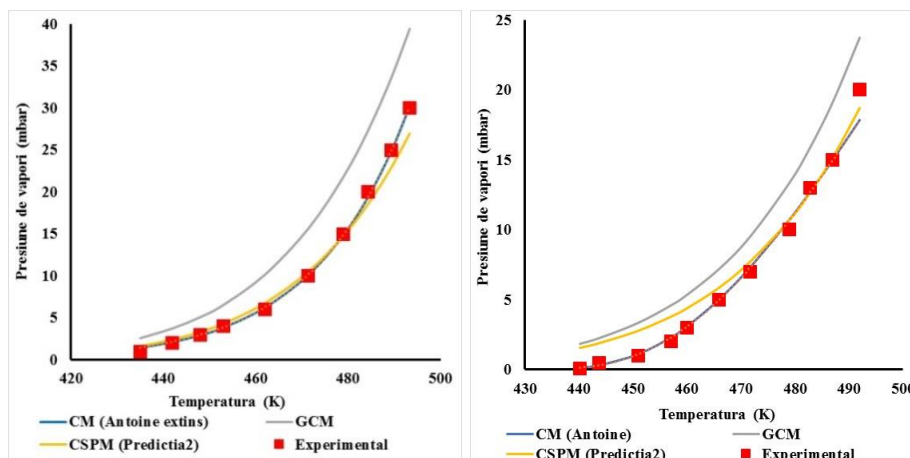


Fig. 5. Presiunile de vapori experimentale vs presiunile de vapori cel mai bine prezise prin metodele: corelații bazate pe date experimentale (CM), contribuții de grup (GCM), principiul stărilor corespundente (CSPM) pentru a) linoleat de metil; b) oleat de etil;

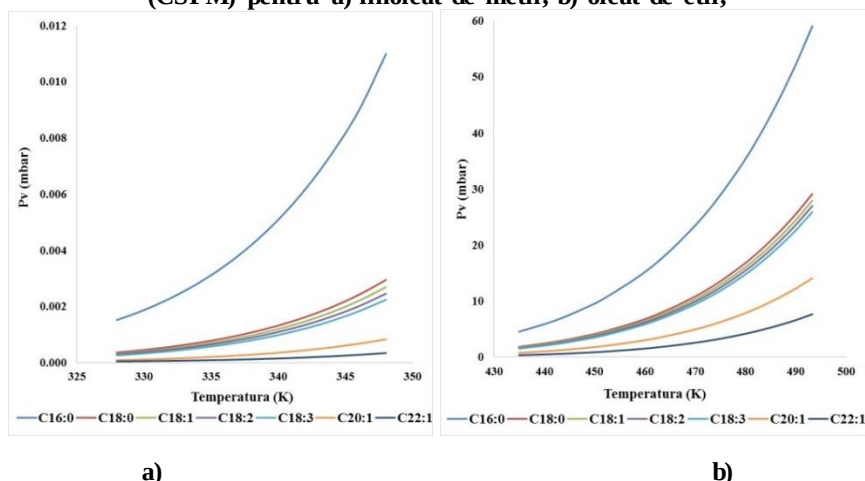


Fig. 6. Estimarea presiunilor de vapori pentru esteri ai acizilor grași cu modelul CSPM: a) domeniu de presiune 0.1-10 Pa, b) domeniu de presiune 1-30 mbar

Aceste amestecuri conțin același tip de esteri ai acizilor grași, dar au compoziții diferite. Au fost formulate modele de regresie pe baza datelor experimentale, dar și modele de predicție pe baza contribuțiilor de grup. Pentru predicția viscozității componentilor puri s-au utilizat metodele Ceriani (GCM Ceriani) și Constantinou și Gani (GCM-C&G), iar pentru viscozitatea amestecurilor de esteri ai acizilor grași s-a utilizat ecuația Grunberg-Nissan. Rezultatele obținute au fost comparate cu datele experimentale, în funcție de abaterea standard (RMSD între 0,4% și 8%). Abaterea standard crește cu creșterea concentrației compușilor grei din amestecul de esteri ai acizilor grași. De asemenea, metoda de predicție Ceriani a condus la abateri standard mai mari. In Fig.7 se prezintă variația viscozității a două amestecuri de esteri cu conținut predominant de

compuși ușori și respectiv compuși grei, prezise cu cele două metode, comparativ cu datele determinate experimental.

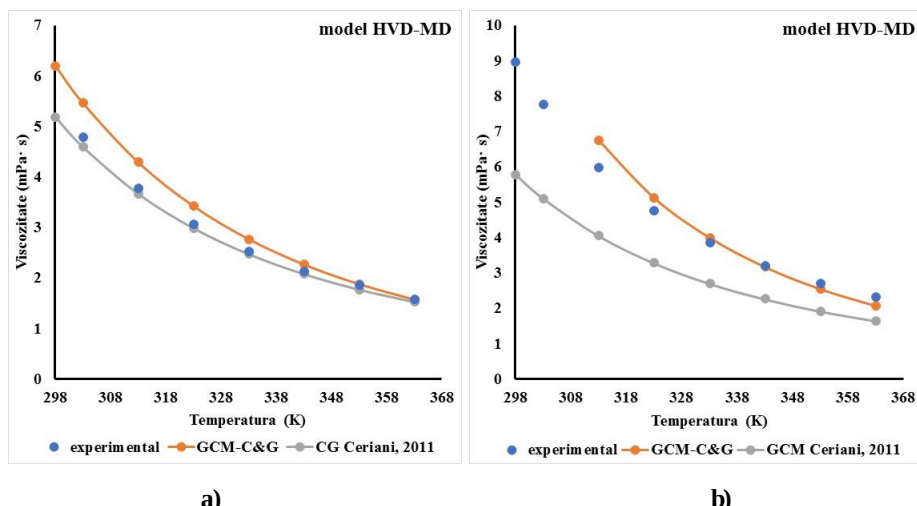


Fig. 7. Estimarea viscozității esterilor de acizi grași: a) amestec compuși ușori b) amestec compuși grei

Pentru predicția densității s-au utilizat metodele *GCVOL* (Elbro) pentru calculul densității amestecurilor de esteri, și metodele *Marero-Gani* (RAL-MG) și *Constantinou-Gani* (RAL-CG), pentru determinarea densității esterilor puri, iar pentru densitatea amestecurilor s-a utilizat regula de amestecare liniară propusă de Kay. Rezultatele obținute au fost comparate cu datele experimentale, în funcție de abaterea standard (RMSD între 0,02% și 0,12%).

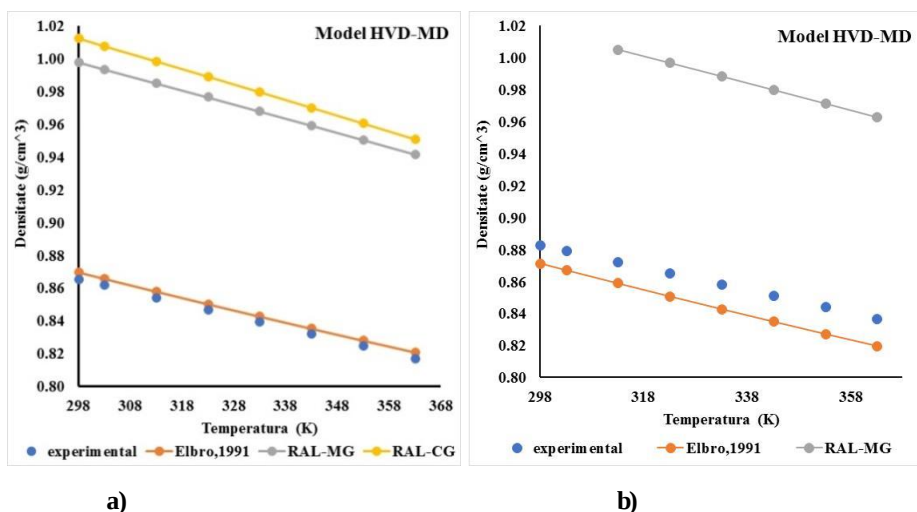


Fig. 8. Estimarea densității pentru esteri ai acizilor grași: a) amestec compuși ușori b) amestec compuși grei

Abaterea standard crește cu creșterea concentrației compușilor grei din amestecul de esteri ai acizilor grași. O abatere standard mică s-a obținut pentru densitățile prezise cu modelul Elbro. În Fig.8 se prezintă variația densității a două amestecuri de esteri cu conținut predominant de compuși ușori și respectiv compuși grei, prezise cu cele două metode, comparativ cu datele experimentale.

CAPITOLUL 3

PURIFICAREA ULEIULUI DE CAMELINĂ PRIN METODE DE SEPARARE MODERNE (DISTILARE MOLECULARĂ)

În acest capitol s-a studiat procedeul de deacidifiere a uleiului de *Camelina sativa* degradat (cu aciditate mare, după o perioadă de stocare în condiții de laborator). Metodele convenționale de deacidifiere, folosite frecvent la scară industrială, includ procedee chimice și fizice, fiecare prezentând o serie de avantaje și limitări. Deacidifierea prin metode convenționale decurge întotdeauna cu pierderi considerabile de ulei și alți compuși valoroși (steroli, tocoferoli și vitamine), dar și cu alte probleme de înlăturare a săpunurilor formate ce poluează mediul (cantități mari de ape uzate). Aceste dezavantaje pot fi corectate prin metode alternative de deacidifiere precum extracția cu fluid supercritic sau distilarea moleculară.

3.1 Caracterizarea uleiului de *Camelina sativa*

Pentru caracterizarea uleiului de *Camelina sativa* s-au realizat următoarele determinări, în conformitate cu standardele europene:

- SR EN Standard Nr. 660 - determinarea acidității uleiului de *Camelina sativa*

Tabel 1. Determinarea acidității uleiului de *Camelina sativa*

	proba 1	proba 2	proba 3	proba 4	proba 5
masa ulei (g)	4,917	4,838	4,957	5,121	4,965
V EtOH (mL)	25	25	25	25	25
V eter etilic (mL)	25	25	25	25	25
V titrare sol KOH (mL)	1,20	1,20	1,20	1,25	1,20
I _A (mg KOH/g ulei)	7,170	7,287	7,112	7,171	7,101
I _A mediu (mg KOH/g ulei)	7,168				
SD	0,07				
RSD	1,03				

- SR EN Standard Nr. 14105 - determinarea conținutului de gliceride și acizi grași

Tabel 2. Compoziția uleiului de *Camelina sativa* analizat la GC-FID

	FFA	MAG	DAG	TAG
proba 1	7,92	0,89	6,00	85,19
proba 2	7,97	0,92	5,95	85,16
proba 3	7,45	0,82	5,67	86,06
proba 4	7,32	0,72	6,40	85,56
proba 5	7,70	0,82	6,04	85,44
media	7,67	0,84	6,01	85,49
SD	0,28	0,08	0,26	0,36
RSD	3,71	9,27	4,34	0,43

Conform acestor analize, uleiul de *Camelina sativa* are un conținut de FFA de 7,67% și un indice de aciditate de 7,17 mg KOH/g ulei.

3.2 Studii experimentale privind deacidifierea uleiului de *Camelina sativa* prin distilare moleculară

Pentru îndepărtarea acizilor grași liberi din compoziția uleiului de *Camelina sativa*, s-a utilizat distilarea moleculară, metodă avansată de separare care se bazează pe vaporizarea moleculelor ușoare și deplasarea acestora către suprafața rece unde condensează. Drumul liber mijlociu al acestor molecule trebuie să depășească distanța dintre evaporator și condensator. Deacidifierea uleiului de camelină s-a realizat cu un echipament de distilare moleculară în film descendent model KDL5 manufacturat de UIC GmbH, Germania. Condiții de operare ale instalației: temperatura evaporatorului (150-200°C), viteza de agitare (250-350 rpm) și debitul de alimentare (2-6 mL/min), presiunea de lucru (0,1-10 Pa), temperatura condensatorului (10-25°C). S-au realizat studii experimentale pentru a determina influența condițiilor de operare asupra randamentului de deacidifiere, conținutului de acizi grași liberi și a conținutului de trigliceride. S-au obținut probe de distilat (acizi grași) și produs de blaz (ulei deacidifiat) care au fost caracterizate prin metode cromatografice.

Efectul temperaturii de evaporare

S-au efectuat experimente de distilare moleculară pentru variații ale temperaturii evaporatorului în domeniul 150-200°C, pentru ceilalți parametri s-au menținut valori constante. În Fig.9 este prezentat efectul temperaturii de evaporare asupra concentrației de FFA și de trigliceride (TAG), precum și asupra eficienței de deacidifiere.

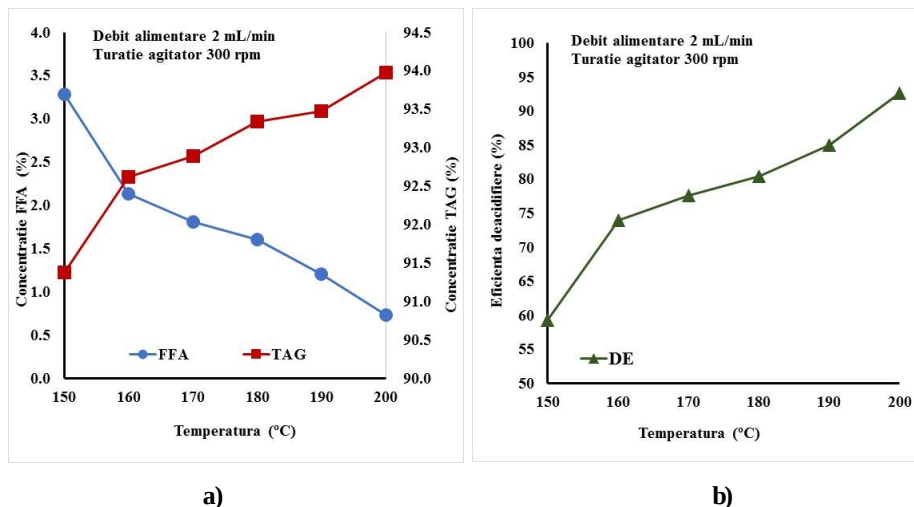
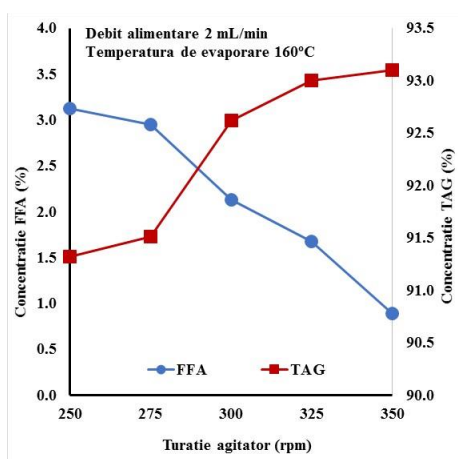


Fig.9. Efectul temperaturii de evaporare asupra a) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat, b) eficienței de deacidifiere

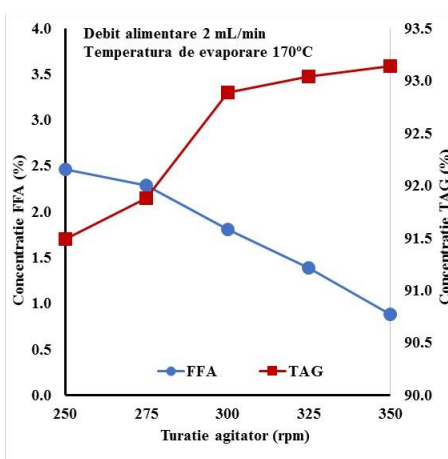
S-a observat că modificarea temperaturii favorizează îndepărtarea FFA din uleiul de camelină, rezultând un ulei cu conținut mai mare de TAG. În uleiul deacidificat, concentrația FFA a scăzut de la 7,67% la 3,29% la 150°C, respectiv la 0,73% la 200°C (Fig.9a). Eficiența procesului crește de la 60% la 150°C până la 92% la 200°C (Fig.9b). S-a observat că la această temperatură au apărut urme de degradare a uleiului pe pereții evaporatorului, prin urmare depășirea acestei temperaturi conduce la modificarea calității uleiului.

Efectul turației agitatorului

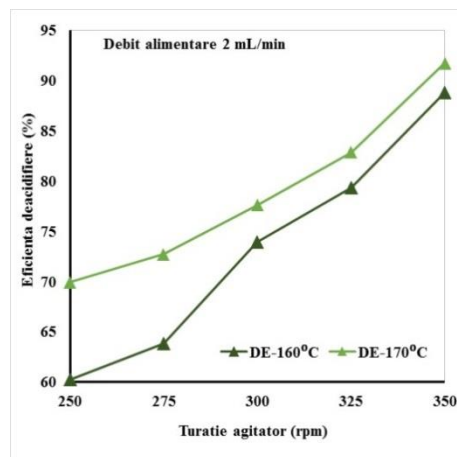
Elementul de agitare cu role (model UIC GmbH, Alzenau, Germania) are o influență semnificativă asupra procesului de separare prin distilare moleculară, amestecând lichidul și dispersându-l pe suprafața evaporatorului într-un film subțire. În Fig.10 este prezentat efectul turației agitatorului asupra conținutului de FFA, TAG și a eficienței de deacidifiere. Turația de agitare s-a variat în intervalul 250-350 rpm iar experimentele s-au realizat la două temperaturi de evaporare: 160°C și 170°C. Creșterea turației agitatorului de la 250 rpm la 350 rpm conduce la scăderea concentrației FFA în ulei de la 3,12% la 0,89% la 160°C (Fig.10a), respectiv de la 2,46% la 0,88% la 170°C (Fig.10b). Eficiența de deacidifiere a crescut la turații mari de agitare la 88,83% la 160°C, respectiv la 91,75% la 170°C (Fig.10c). Concentrația de TAG are o creștere moderată de la 91,5% la 250 rpm la 93% la 350 rpm, cu diferențe mici pentru cele două temperaturi de evaporare studiate (Fig.10a-b).



a)



b)



c)

Fig. 10. Efectul turației agitatorului asupra a) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat la 160°C, b) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat la 170°C, c) eficienței de deacidifiere

Eficiența de deacidifiere a crescut cu 32,12% (la 160°C) și 23,75% (la 170°C) prin creșterea turației agitatorului cu 100 rpm datorită distribuirii uniforme a uleiului pe suprafața evaporatorului, facilitând astfel evaporarea compușilor ușori. Pentru separarea eficientă a FFA din uleiul de camelină, viteza de rotație a agitatorului trebuie să fie mai mare de 300 rot/min.

Efectul debitului de alimentare

S-a observat o scădere a concentrației de TAG și o creștere a concentrației de FFA cu creșterea debitului de alimentare de la 2 mL/min la 6 mL/min, pentru toate temperaturile de evaporare studiate (160°C-180°C). La viteze de agitare mici (250 rpm) conținutul de FFA nu variază foarte mult, însă cu creșterea turației de agitare (350 rpm), concentrația acestora variază semnificativ. Acest lucru se datorează faptului că debitul de alimentare influențează transferul termic în sistemul de separare. Dacă debitul de alimentare crește, va fi necesară mai multă energie pentru evaporarea componentelor din amestec. În Fig.11 sunt prezentate graficele privind influența debitului de alimentare la turație de agitare constantă de 350 rpm pentru cele trei temperaturi de evaporare studiate. Concentrația de FFA a crescut cu aproximativ două procente prin creșterea debitului de alimentare de la 2 mL/min la 6 mL/min. Astfel s-a observat o creștere de la 0,89% la 2,89% în cazul distilării la 160°C, de la 0,88% la 2,64% pentru distilare la 170°C, respectiv de la 0,62% la 2,50% la 180°C. Conținutul de TAG a scăzut prin creșterea debitului cu 2,77% la 160°C, cu 2,60% la 170°C, respectiv cu 1,93% la 180°C. Eficiența de deacidifiere (Fig.11d) a scăzut pentru toate temperaturile de evaporare studiate cu 12,73% la 160°C, cu

12,68% la 170°C, respectiv cu 10,78% la 180°C prin creșterea debitului de alimentare de la 2 mL/min la 6 mL/min.

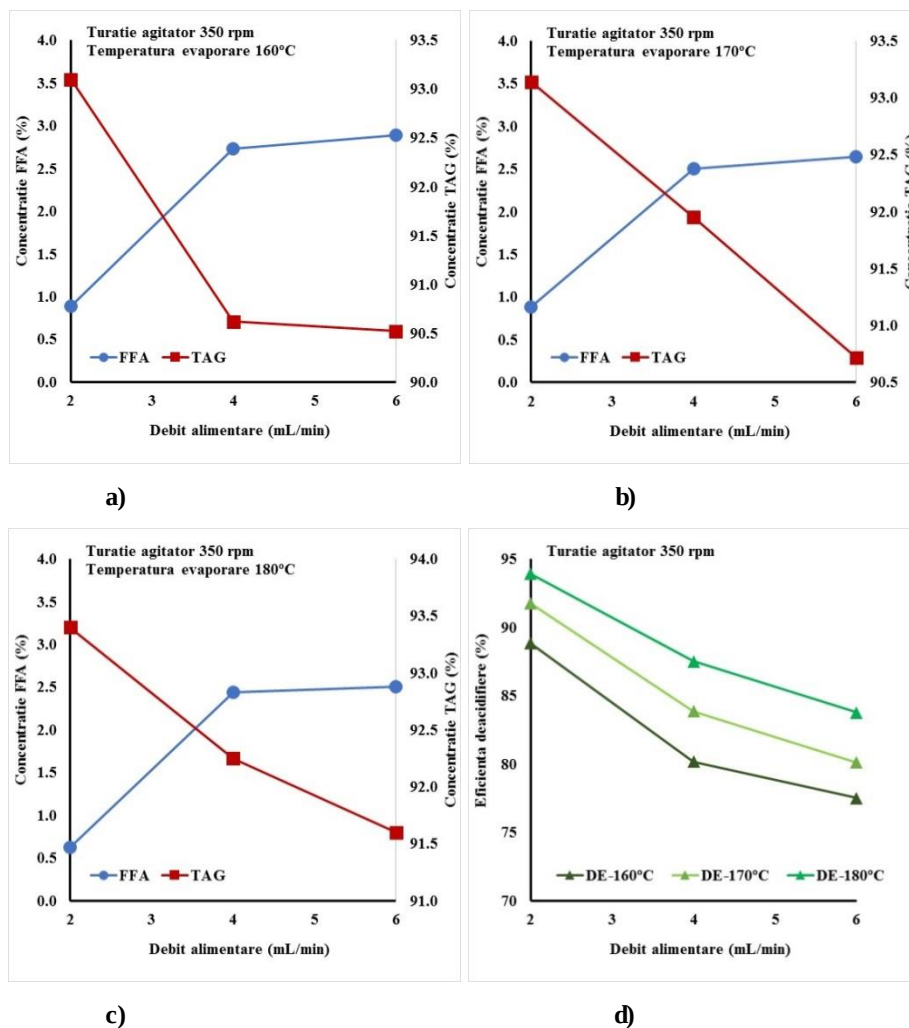


Fig. 11. Efectul debitului de alimentare la turație de agitare (350 rpm) asupra a) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat la 160°C, b) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat la 170°C, c) concentrației de FFA și TAG în uleiul deacidifiat la 180°C, d) eficienței de deacidifiere

Astfel, studiile experimentale de deacidifiere a uleiului de camelină prin distilare moleculară au arătat o eficiență de peste 90% și o concentrație de FFA în produsul greu de sub 1%. Trei dintre acești parametri (temperatura de evaporare, turația agitatorului și debitul de alimentare) influențează cu 36% eficiența de deacidifiere. Cele mai bune rezultate s-au obținut la 200°C, 300 rpm și 2 mL/min, când 90,5% dintre FFA au fost îndepărtați iar concentrația de TAG a crescut cu $\approx 10\%$ în uleiul rafinat comparativ cu uleiul brut.

3.3 Optimizarea procesului de deacidifiere prin distilare moleculară

Obiectivul studiului l-a reprezentat identificarea condițiilor optime pentru separarea FFA din uleiul de *Camelina sativa*, prin distilare moleculară utilizând metoda suprafeței de răspuns. Pe baza acestor tehnici statistice s-a formulat trei modele polinomiale de ordinul 2 pentru a descrie efectele și interacțiunile dintre factori asupra a trei răspunsuri identificate în etapa experimentală (eq.1).

$$Y_i = \beta_{0,i} + \beta_{1,i}X_1 + \beta_{2,i}X_2 + \beta_{3,i}X_3 + \beta_{4,i}X_1X_2 + \beta_{5,i}X_2X_3 + \beta_{6,i}X_1X_3 + \beta_{7,i}X_1^2 + \beta_{8,i}X_2^2 + \beta_{9,i}X_3^2 \quad (1)$$

Unde Y_i reprezintă variabila de răspuns i a modelului de optimizare, X_1 , X_2 , X_3 reprezintă trei factori care influențează răspunsurile, $\beta_{0,i}$ este coeficientul de regresie cu valoare constantă, adică valoarea răspunsului când nu există nici un efect, $\beta_{j,i}$ reprezintă coeficienți de regresie pentru efectele factorilor X_i . Pentru procesul de deacidifiere, s-au identificat trei răspunsuri și trei factori, așa cum sunt prezentați în Tabelul 3. Pentru a evita condițiile extreme s-au ales pentru optimizare temperaturi de evaporare între 160-180°C, turații de agitare între 250-350 rpm și debite de alimentare între 2-6 mL/min.

Tabel 3. Variabilele independente în formă codată și necodată

Variabile independente			Valoare minimă	Valoare centrală	Valoare maximă
Temperatură evaporare (°C)	Necodat	X_1	160	170	180
	Codat		-1	0	1
Turație agitator (rpm)	Necodat	X_2	250	300	350
	Codat		-1	0	1
Debit alimentare (mL/min)	Necodat	X_3	2	4	6
	Codat		-1	0	1

Cele trei răspunsuri studiate au fost:

- concentrația de FFA din produsul greu – Y_1
- eficiența de deacidifiere – Y_2
- concentrația de TAG prin produsul greu – Y_3

Pentru fiecare răspuns s-a propus un model matematic de tip polinomial de ordin 2 (eq.1), considerând efectul celor trei variabile independente (X_1 , X_2 , X_3), interacțiunea dintre ele (X_1X_2 , X_2X_3 , X_1X_3) precum și efectul quadratic (X_1^2 , X_2^2 , X_3^2). Matricea experimentală (model experimental trifactorial Box-Behnken-BBD) constă în 17 experimente, dintre care 5 experimente reprezintă replicări în punctele centrale pentru a stabili eroarea pură (Tabel 4).

Tabel 4. Matrice BBD cu trei factori pe trei niveluri și cinci replicări în punctul central

Nr. experiment	Variabile		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

S-au determinat valorile coeficienților de regresie ale modelului și s-a calculat parametrul p-value cu interval de încredere 95% pentru a determina relevanța statistică a modelului de regresie. Modelul de regresie este relevant statistic la 5% dacă p-value este mai mică de 0,05. S-a observat că anumiți termeni nu au un efect semnificativ asupra celor trei răspunsuri Y₁, Y₂ și Y₃ (p-value>0,05).

Tabel 5. Matricea BBD cu datele experimentale și cele prezise de model

Exp.	X ₁ (°C)	X ₂ (rpm)	X ₃ (mL/min)	Y ₁ (% FFA)		Y ₂ (% DE)		Y ₃ (% TAG)	
				Exp.	Prezis	Exp.	Prezis	Exp.	Prezis
1	160	250	4	3,37	3,47	58,37	58,44	89,94	90,02
2	180	250	4	2,46	2,62	73,33	73,38	91,61	91,39
3	160	350	4	2,73	2,57	80,17	80,12	90,62	90,85
4	180	350	4	2,44	2,34	87,52	87,45	92,25	92,17
5	160	300	2	2,13	2,14	73,92	73,75	92,62	92,36
6	180	300	2	1,61	1,56	80,39	80,23	93,34	93,39
7	160	300	6	3,05	3,10	61,00	61,16	90,17	90,12
8	180	300	6	2,61	2,60	76,78	76,95	91,52	91,78
9	170	250	2	2,46	2,35	69,96	70,07	91,49	91,67
10	170	350	2	0,88	1,03	91,75	91,98	93,14	93,17
11	170	250	6	2,77	2,62	66,39	66,17	90,48	90,45
12	170	350	6	2,64	2,75	80,12	80,01	90,72	90,54
13	170	300	4	2,51	2,51	75,34	75,41	91,34	91,41
14	170	300	4	2,45	2,51	75,32	75,41	91,46	91,41
15	170	300	4	2,53	2,51	75,35	75,41	91,60	91,41
16	170	300	4	2,44	2,51	75,34	75,41	91,35	91,41
17	170	300	4	2,62	2,51	75,33	75,41	91,31	91,41

Concentrația de FFA în uleiul deacidifiat nu este influențată de termenul quadratic X_2 și nici de interacțiunea dintre X_1X_3 . Eficiența de deacidifiere nu este influențată de termenul quadratic X_3 , iar concentrația de TAG în uleiul deacidifiat de termenul quadratic X_1 și de interacțiunea dintre X_1X_2 . Relațiile 2-4 reprezintă modelul polinomial de ordin 2 pentru evaluarea efectului celor trei factori asupra celor trei răspunsuri pentru procesul de deacidifiere a uleiului de *Camelina sativa* prin distilarea moleculară:

$$Y_1 = 2.510 - 0.270X_1 - 0.296X_2 + 0.499X_3 + 0.155X_1X_2 + 0.363X_2X_3 + 0.020X_1X_3 + 0.201X_1^2 + 0.039X_2^2 - 0.361X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_2 = 75.410 + 5.570X_1 + 8.939X_2 - 3.966X_3 - 1.903X_1X_2 - 2.015X_2X_3 + 2.328X_1X_3 - 2.298X_1^2 + 1.735X_2^2 - 0.090X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_3 = 91.412 + 0.671X_1 + 0.401X_2 - 0.963X_3 - 0.010X_1X_2 - 0.353X_2X_3 + 0.157X_1X_3 + 0.074X_1^2 - 0.381X_2^2 + 0.426X_3^2 \quad (4)$$

În Tabelul 5 sunt prezentate valorile celor trei răspunsuri calculate cu modelele de regresie determinate, comparativ cu datele experimentale. S-a constatat o strânsă corelare între cele două seturi de date. Suprafețele de răspuns obținute cu ajutorul modelelor de regresie sunt prezentate în Fig. 12-14.

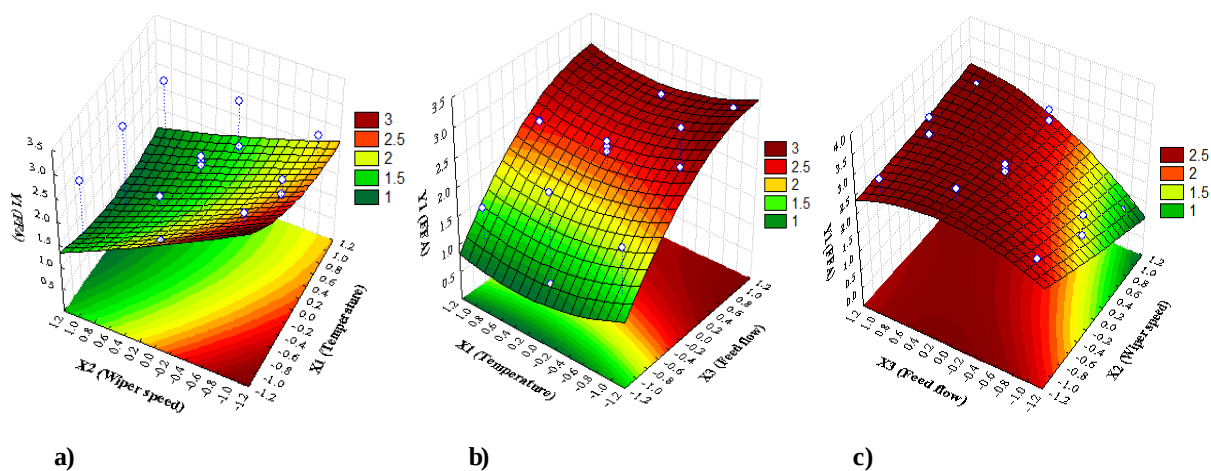


Fig. 12. Suprafețele de răspuns ale modelului Y_1 : a) X_1X_2 , $X_3=ct$, b) X_1X_3 , $X_2=ct$, c) X_2X_3 , $X_1=ct$

Pe aceste suprafețe se pot identifica un punct sau o regiune/regiuni unde răspunsurile au valorile optime (minime sau maxime). Suprafețele de răspuns s-au realizat cu ajutorul softului STATISTICA®, cu intervalele factorilor variind între valorile minime și maxime ale răspunsurilor prezise de modelul quadratic.

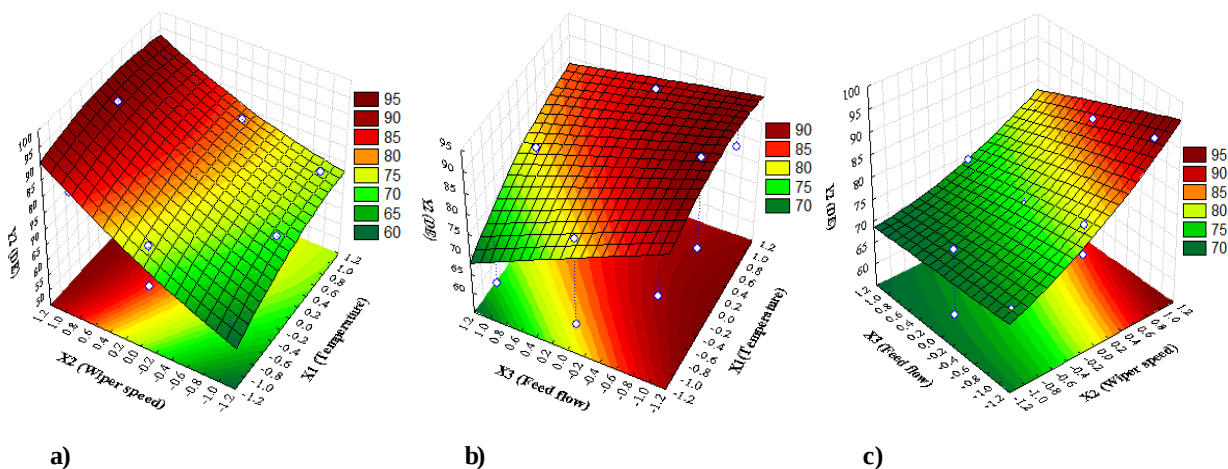


Fig. 13. Suprafețele de răspuns ale modelului Y_2 : a) X_1X_2 , $X_3=ct$, b) X_1X_3 , $X_2=ct$, c) X_2X_3 , $X_1=ct$

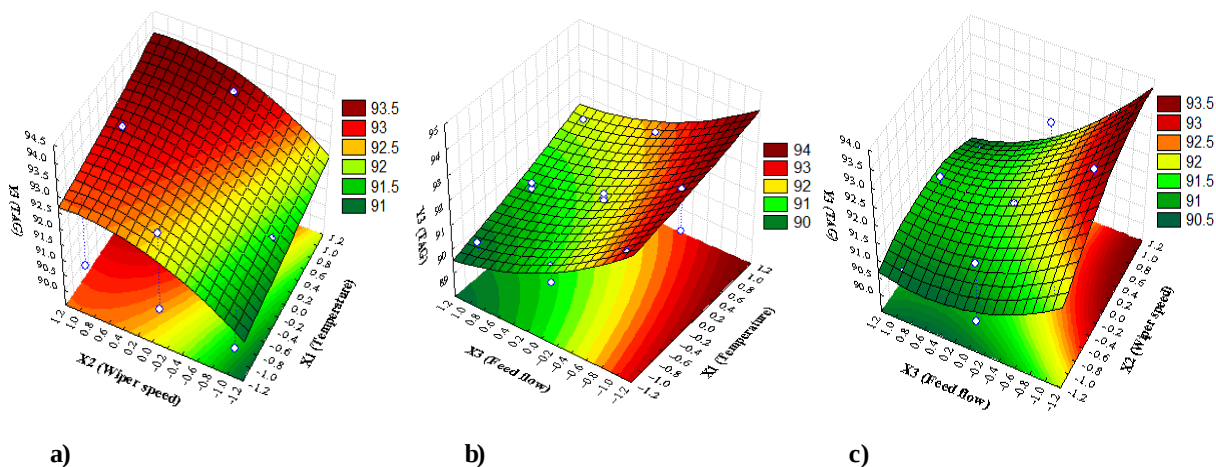


Fig. 14. Suprafețele de răspuns ale modelului Y_3 : a) X_1X_2 , $X_3=ct$, b) X_1X_3 , $X_2=ct$, c) X_2X_3 , $X_1=ct$

Din suprafețele răspunsului Y_1 (Fig.12a,b,c) se observă că în regiunile factorilor X_1 și X_2 mari și X_3 mic, concentrația de FFA este minimă. În aceste condiții se identifică o regiune în care concentrația de FFA în produsul greu este minimă, $\approx 1\%$ pentru $-0,2 < X_1 < 0,2$, $0,6 < X_2 < 1,2$ și $-1,2 < X_3 < -0,8$. Suprafețele răspunsului Y_2 (eficiență deacidifiere) prezintă regiuni de valori maxime și minime (Fig.13a,b,c). Zonele pentru eficiență maximă sunt obținute pentru condiții de X_1 și X_2 mari și X_3 mic. Se identifică astfel următoarele regiuni cu valori ale eficienței de deacidifiere mai mari de 95% pentru următoarele domenii ale factorilor: pentru $0 < X_1 < 1,2$, $0,6 < X_2 < 1,2$ și $-1,2 < X_3 < -0,8$. Din suprafețele de răspuns pentru modelul Y_3 se observă că se pot obține concentrații maxime de TAG în uleiul deacidifiat de peste 93,5% în aceleași condiții de X_1 și X_2 mari și X_3 mic (Fig.14a,b,c). Domeniile de variație ale factorilor sunt: $0 < X_1 < 1,2$, $0,6 < X_2 < 1,2$ și $-1,2 < X_3 < -0,8$. Pentru a identifica valorile optime ale răspunsurilor s-au realizat grafice 2D în care fiecare factor variază între -1 și +1 iar ceilalți au valoare constantă

(identificată din suprafețele de răspuns). Astfel în Fig.15a sunt prezentate profile ale răspunsului Y_1 influențat de efectele factorului X_1 (X_2 și X_3 constanți), X_2 (X_1 și X_3 constanți) și X_3 (X_1 și X_2 constanți), profile ce arată valorile minime ale răspunsului. Profilele prezentate în Fig.15b și Fig.15c reprezintă răspunsurile Y_2 și Y_3 influențate de aceiași factori. Aceste profile prezintă valorile maxime. Toate cele trei profile ale răspunsurilor Y_1 , Y_2 , Y_3 prezintă valorile optime la $X_1=0,34629$, $X_2=0,99996$, $X_3=-1$. Aceste valori sunt în domeniile de valori identificate pe suprafețele de răspuns.

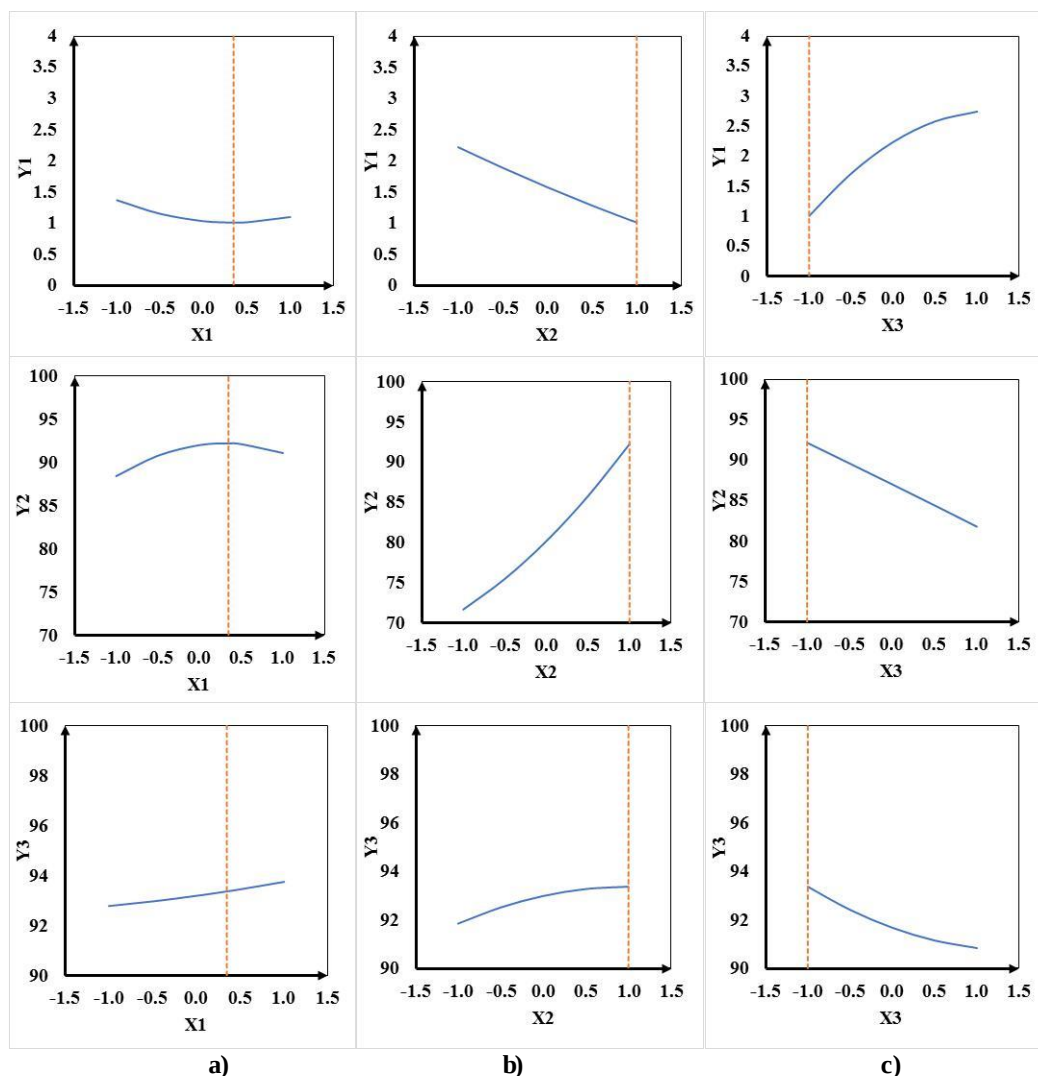


Fig. 15. Răspunsurile optime: a) efect X_1 , b) efect X_2 , c) efect X_3

S-au determinat dezirabilitățile individuale ale celor trei răspunsuri studiate cu ajutorul funcțiilor de dezirabilitate propusa de Wu [107]. Această funcția ia valori între 0 și 1, unde 0 este un răspuns complet indezirabil (răspunsul este mai mare decât o valoare țintă pentru punctul de minim sau mai mică decât cea mai mică valoare pentru punctul de maxim) iar 1 este un răspuns

complet dezirabil (răspunsul este mai mic decât cea mai mică valoare în cazul punctului de minim sau mai mare decât o valoare țintă pentru punctul de maxim). Valorile intermediare ale răspunsurilor situate între valoarea cea mai mică și valoarea țintă reprezintă răspunsuri dezirabile. Valoarea minimă, medie și valoarea țintă pentru funcția de dezirabilitate sunt prezentate în Tabelul 6, luând în considerare o variație liniară pentru valorile intermediare.

Tabel 6. Parametrii funcției de dezirabilitate

Obiectivul optimizării	Răspuns	Valoare minimă /dezirabilitate	Valoare medie /dezirabilitate	Valoare țintă /dezirabilitate
Minimizare	Y ₁ (FFA)	0,88	2,12	3,37
		1	0,5	1
Maximizare	Y ₂ (DE)	58,37	75,06	91,75
		0	0,5	1
Maximizare	Y ₃ (TAG)	90,04	91,70	93,36
		0	0,5	1

În Fig.16 sunt prezentate profilele dezirabilităților individuale calculate cu softul STATISTICA®, în care factorii iau valori între -1 și +1.

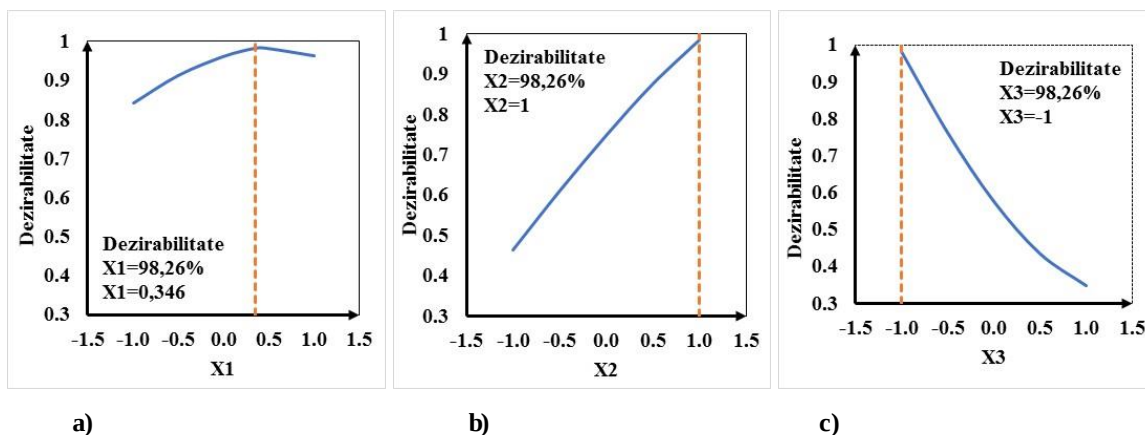


Fig. 16. Dezirabilitatea optimă pentru: a) factor X₁, b) factor X₂, c) factor X₃

În Tabelul 7 sunt centralizate valorile optime ale celor trei răspunsuri studiate, valorile optime ale factorilor ce influențează răspunsurile și dezirabilitatea individuală și cea totală. Dezirabilitatea totală, definită ca media geometrică a dezirabilităților individuale, este 0.9826 pentru toți factorii X₁, X₂, X₃ combinați. Valorile optime ale factorilor codați sunt temperatură de evaporare 0,34629 care corespunde unui factor necodat de 173,5°C, turație de agitare 0,99996 care corespunde unui factor necodat de 350 rpm și debit de alimentare -1 care corespunde unui factor necodat de 2 mL/min.

Tabel 7. Factorii optimi, răspunsurile optime și dezirabilitatea

Obiectivul optimizării	Răspuns optim	Factori optimi	Dezirabilitate individuală	Dezirabilitate
Minimizare	Y_1 (%FFA) = 1,007	$X_1 = 0,34629$	0,9488	0,9826
		$X_2 = 0,99996$	1,0000	
		$X_3 = -1$	1,0000	
Maximizare	Y_2 (%DE) = 92,167	$X_1 = 0,34629$	0,9488	0,9826
		$X_2 = 0,99996$	1,0000	
		$X_3 = -1$	1,0000	
Maximizare	Y_2 (%TAG) = 93,360	$X_1 = 0,34629$	0,9488	0,9826
		$X_2 = 0,99996$	1,0000	
		$X_3 = -1$	1,0000	

Astfel, pentru a reduce concentrația de FFA de la 7,67% la 1,007%, cu eficiență mare de deacidifiere (92,167%) și concentrație mare de TAG (93,360%) este necesar ca procedeul de deacidifiere al uleiului de camelină prin distilare moleculară să se realizeze în următoarele condiții de operare: temperatură de evaporare de 173,5°C, turație de agitare 350 rpm și debit de alimentare 2 mL/min. Răspunsurile optime au prezentat o dezirabilitate de 0,9826.

CAPITOLUL 4

SCHEME DE CONCENTRARE A ESTERILOR METILICI ω -PUFA PRIN METODE DE SEPARARE MODERNE. OBTINERE DE COMPUȘI CU VALOARE ADĂUGATĂ

În acest capitol s-au studiat diferite scheme de separare a esterilor de acizi grași ω -PUFA (C18:2, C18:3) obținuți din ulei de camelină prin reacția de transesterificare. Acizii grași ω -PUFA sunt compuși valoroși ce se utilizează în industria suplimentelor alimentare, însă aceștia se regăsesc în amestecuri alături de acizi grași saturați și nesaturați, iar separarea prin metode tradiționale este dificil de realizat. Pentru a crește volatilitatea acizilor ω -PUFA s-a ales transformarea lor în esteri prin transesterificarea uleiului de camelină cu metanol în cataliză bazică. S-au studiat patru strategii bazate pe separarea prin distilare moleculară și distilare în vid înaintat (Fig.1-4). Primele trei scheme sunt axate pe separarea esterilor ușori volatili (C16:0) utilizând metoda de distilare moleculară în diferite trepte de distilare cu un echipament pilot de laborator model KDL5, UIC GmbH.

În procesul de distilare moleculară, separarea se realizează prin deplasarea moleculelor evaporate și nu pe baza diferențelor de volatilitate ca în cazul distilării convenționale, permițând astfel și separarea compușilor cu puncte de fierbere similare dar cu volume diferite. Această tehnică se caracterizează prin câteva aspecte importante: timp scurt de staționare al compușilor în zona expusă la căldură, temperatură redusă de operare datorită vidului creat în spațiul de evaporare și un mecanism caracteristic al transferului de masă în spațiul dintre suprafețele de evaporare și de condensare. Procesul implică vaporizarea compușilor și deplasarea moleculelor vaporizate pe distanțe scurte de doar câțiva centimetri, de la suprafața de evaporare la suprafața de condensare. Drumul parcurs de moleculă între două ciocniri succesive se numește drum liber mijlociu. În condiții de vid înaintat (0,1 Pa), distanța dintre evaporator și condensator este mai mică sau egală cu drumul liber mijlociu.

Cercetările au constatat în determinări experimentale privind:

- obținerea materiilor prime (amestecuri de esteri) pornind de la un ulei cu conținut ridicat de acizi grași polinesaturați (uleiul de camelină);
- analiza materiilor prime prin metode de analiza calitativă și cantitativă pentru determinarea conținutului de esteri ω -PUFA;
- dezvoltarea de scheme de separare prin distilare moleculară și distilare în vid înaintat pentru concentrarea amestecurilor de esteri;

- analiza produşilor pentru determinarea purităţii acestora;

4.1 Obţinerea şi caracterizarea materiei prime

Uleiul a fost supus unei reacţii de transesterificare cu metanol şi KOH, în zece experimente, rezultând 4000 g FAME. Randamentul de transformare a fost cuprins între 95,6-96,6% iar produsul de reacţie reprezintă un amestec de esteri metilici saturaţi (SFA), nesaturaţi (MUFA), ω -PUFA şi gliceride nereacţionate. În Tabelul 8 sunt prezentate compoziţiile celor patru şarje conform analizei GC-MS.

Tabel 8. Compoziţia amestec esteri obţinuţi prin reacţia de transesterificare

Nr.	Component	Compoziţie			
		Şarja 1 $\pm$ SD (%)	Şarja 2 $\pm$ SD (%)	Şarja 3 $\pm$ SD (%)	Şarja 4 $\pm$ SD (%)
1	<C16	-	-	-	0,18 $\pm$ 0,02
2	C16:0	6,73 $\pm$ 0,16	6,92 $\pm$ 0,11	6,84 $\pm$ 0,10	7,46 $\pm$ 0,10
3	C18:0	2,05 $\pm$ 0,08	2,21 $\pm$ 0,05	1,97 $\pm$ 0,07	2,03 $\pm$ 0,03
4	C18:1	20,14 $\pm$ 0,17	20,41 $\pm$ 0,23	20,22 $\pm$ 0,15	18,70 $\pm$ 0,20
5	C18:2 (ω -6)	23,94 $\pm$ 0,29	23,48 $\pm$ 0,09	23,97 $\pm$ 0,25	18,19 $\pm$ 0,10
6	C18:3 (ω -3)	28,69 $\pm$ 0,39	27,75 $\pm$ 0,33	29,15 $\pm$ 0,58	34,59 $\pm$ 0,19
7	C20:1	14,87 $\pm$ 0,45	15,59 $\pm$ 0,14	15,21 $\pm$ 0,21	16,46 $\pm$ 0,13
8	>C20	3,58 $\pm$ 0,58	3,64 $\pm$ 0,12	2,64 $\pm$ 0,42	2,38 $\pm$ 0,35
9	ω -PUFA	52,63	51,23	53,12	52,78

4.2 Modele experimentale de separare a esterilor metilici ω -PUFA

Pentru concentrarea esterilor metilici ω -PUFA obţinuţi din uleiul de camelină se propun patru scheme de separare considerând diferite trepte de distilare moleculară pentru separarea componentilor uşori sau greu volatili. Condiţiile optime de operare au fost stabilite pe baza proprietăţilor calculate în capitolul anterior dar şi pe baza unor încercări experimentale.

4.2.1. Strategia de separare în trei trepte de distilare moleculară (TSM-MD)

Strategia adoptată a urmărit concentrarea esterilor metilici uşor volatili în fracţia uşoară în primele două etape şi a esterilor metilici ω -PUFA în produsul uşor din treapta 3. S-au obţinut astfel trei produşi: un produs principal (concentratul de esteri metilici ω -PUFA), un produs secundar 1 (componentii uşori FAME-LC) şi un produs secundar 2 (componenti grei FAME-HC). Fig.17a ilustrează variaţia concentraţiei de esteri metilici ω -PUFA, esteri metilici uşori şi esteri metilici grei în curenţii concentraţi, conform numărului de trepte de distilare moleculară. În primele două trepte, separarea s-a realizat la 56°C şi presiune 0,1 Pa, moleculele uşoare de C16:0 condensând iar cele de esteri metilici ω -PUFA rămânând în curentul greu.

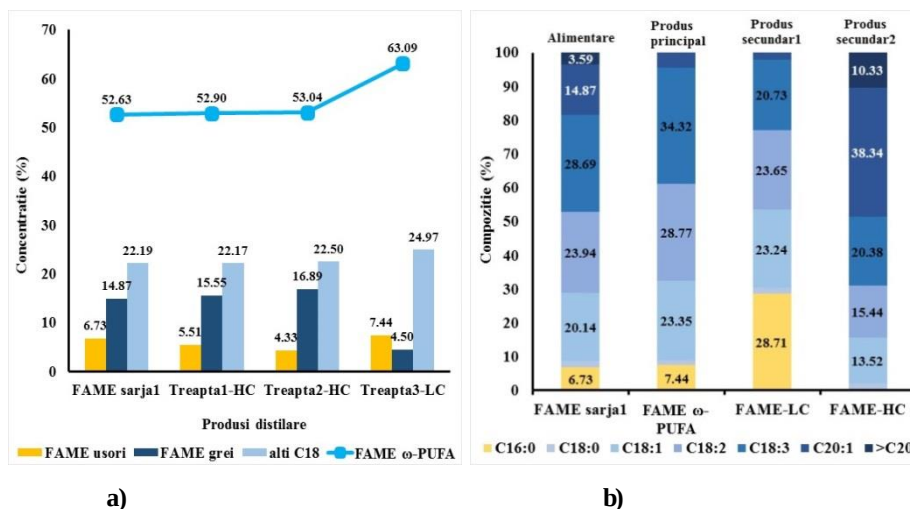


Fig. 17. Compoziția de esteri metilici în modelul TSM-MD: a) FAME ușori, grei și ω-PUFA în producții de distilare, b) în producții finali

S-a observat ca în curentul din treapta 1-HC, concentrația de C16:0 a scăzut de 6,73% la 5,51%, în timp ce în distilat s-a concentrat la $\approx 30\%$. Concentrația de esteri metilici ω-PUFA a rămas aproape constantă în primele două trepte (a crescut de la 52,63% în materia primă la 52,90% în treapta 1-HC și la 53,04% în treapta 2-HC). În treapta 3 esterii metilici ω-PUFA au fost colectați în produsul ușor la 85°C și 0,1 Pa, concentrația acestora crescând la 63,09%. Studiind componenții individuali ai esterilor metilici ω-PUFA s-a observat că tendința de concentrare este aceeași. În primele două trepte atât concentrația esterilor metilici ω-3 (C18:3) cât și a esterilor metilici ω-6 (C18:2) a rămas aproape constantă, crescând apoi în ultima treaptă. În Fig.17b sunt prezentate compozițiile tuturor produșilor de separare raportate la compoziția de FAME. Produsul principal (concentratul de esteri metilici ω-PUFA) conține aproximativ 90% esteri cu 18 atomi de carbon. În ceea ce privește compoziția celorlalți doi produși, FAME-LC conține 28,71% component volatil C16:0, în timp ce FAME-HC este concentrat în compuși grei (aproximativ 38% C20:1).

În Fig.18 este prezentat bilanțul de masă total pentru fiecare treaptă de distilare moleculară. După prima treaptă gradul de separare, definit ca raportul dintre cantitatea de distilat și alimentare, a fost de 5,66%, după a doua treaptă de 5,80% și după a treia treaptă 53,08%. Astfel, utilizând strategia de distilare moleculară în trei trepte s-a obținut 53,08% concentrate de esteri metilici ω-PUFA din 1000 g materie primă. În Fig.19a este prezentat bilanțul de masă al esterilor metilici ω-PUFA (C18:2 și C18:3) pentru fiecare treaptă de distilare moleculară.

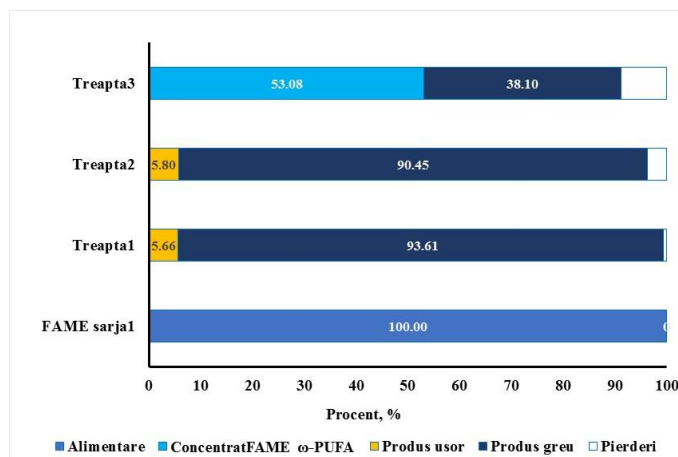


Fig. 18. Bilanțul total de masa pentru modelul TSM-MD

După prima treaptă de distilare moleculară 24,71 g s-au separat în produsul ușor și 495,18 g în produsul greu (treapta 1-HC). După treapta a doua de distilare moleculară, 24,48 g au trecut în produsul ușor și 449,06 g în produsul greu (treapta 2-HC), iar după ultima treaptă 285,50 g au trecut în produsul ușor (treapta 3-LC) iar 115,55 g în produsul greu. Pe lângă conținutul de esteri metilici ω -PUFA este prezentat și conținutul de componenți ușori (FAME ușori – C16:0) și de componenți grei (FAME grei – C20:1, C22:1) din principalii curenți de distilare. În Fig.19b este prezentată distribuția de esteri metilici ω -3 PUFA și ω -6 PUFA din produșii de distilare.

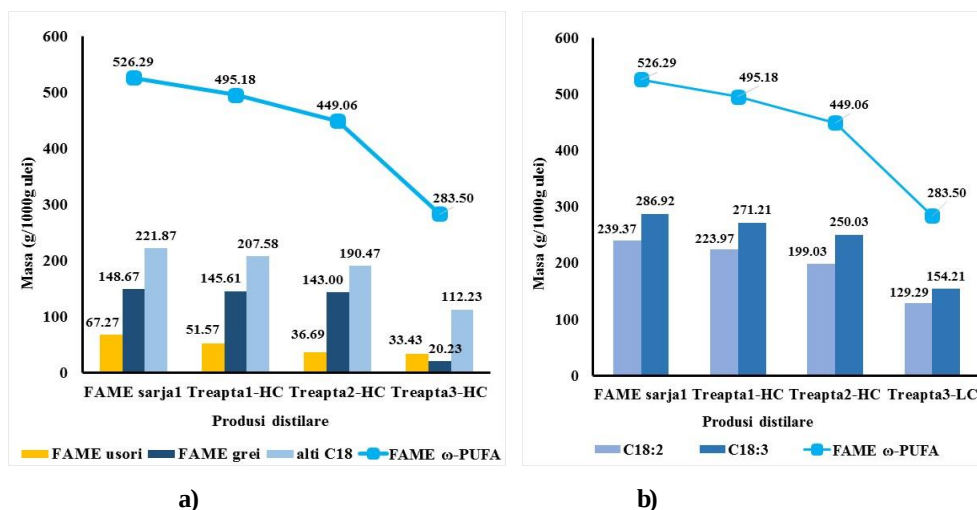


Fig. 19. Bilanțul de esteri metilici pentru modelul TSM-MD: a) FAME ușori, grei și ω -PUFA în produșii finali de distilare, b) C18:2, C18:3 în produșii finali de distilare

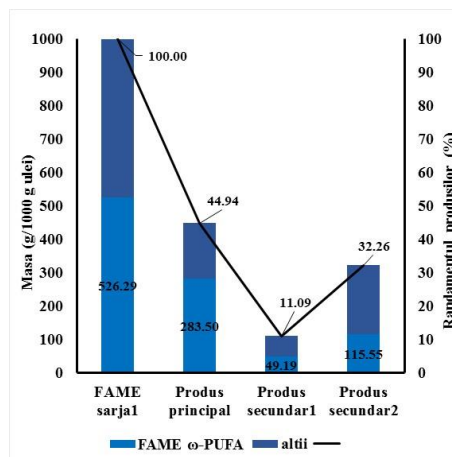


Fig. 20. Bilanțul de esteri metilici și randamentul produșilor finali de distilare pentru modelul TSM-MD

În Fig. 20 este prezentată masa de esteri metilici ω -PUFA prezenți în materia primă, produsul principal concentrat în esteri metilici ω -PUFA (treapta 3 – LC), produsul secundar 1 (treapta 1 – LC+treapta 2 – LC) și produsul secundar 2 (treapta 3 – HC). De asemenea este prezentat randamentul de obținere a principalilor produși de distilare. S-a utilizat 1000 g materie primă din care s-au obținut 449,39 g produs concentrat în esteri metilici ω -PUFA, cu un randament de 44,94%, 110,88 g produs secundar 1, cu un randament de 11,09% și 322,55 g produs secundar 2, cu un randament de 32,26%.

4.2.2. Strategia de separare în șase trepte de distilare moleculară (SSM-MD)

Experimentul anterior a arătat dificultatea eliminării complete a componentului volatil C16:0 din amestec în două trepte de distilare moleculară. În acest model s-a urmărit dacă prin creșterea numărului de trepte se îmbunătățește separarea componentelor ușori. Strategia propune înlăturarea componentului ușor în cinci trepte de distilare moleculară și concentrarea esterilor metilici ω -PUFA în produsul ușor din a șasea treaptă.

Prin utilizarea modelului în șase trepte s-au obținut următorii produși: un produs principal (concentrat de esteri metilici ω -PUFA), cinci produși secundari din treptele 1-5 (s-au amestecat cei cinci produși, rezultând un singur produs notat produs secundar1 ce conține predominant componente FAME ușori) și un produs secundar greu din treapta 6 (notat produs secundar 2 ce conține predominant componente FAME grei).

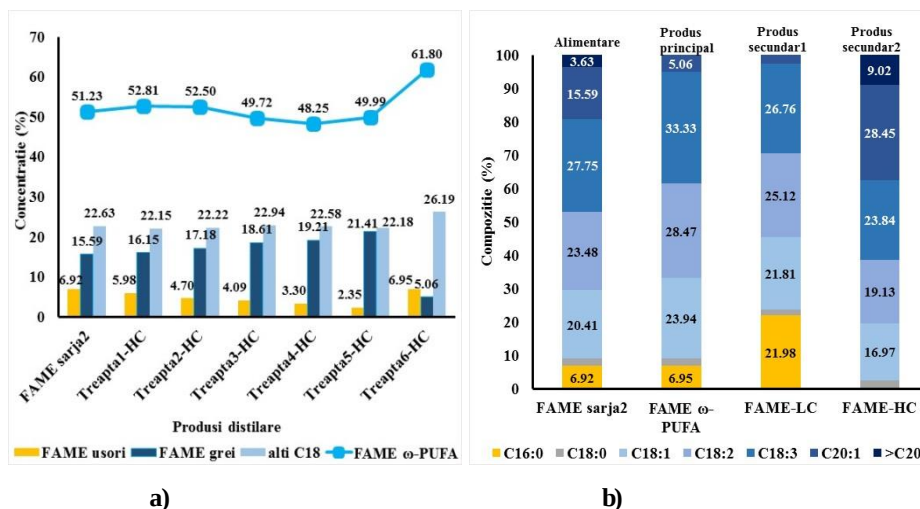


Fig. 21. Compoziția de esteri metilici în modelul SSM-MD: a) FAME ușori, grei și ω-PUFA în producții de distilare, b) în producții finale

Fig.21a arată variația concentrației de FAME în producții de distilare. După cinci trepte de distilare concentrația componentului ușor C16:0 a scăzut de la 6,92% la 2,35%, după fiecare treaptă concentrația acestuia scăzând între 13% și 28% comparativ cu amestecul inițial de esteri (materia primă). Concentrația componentelor grei a crescut după fiecare treaptă de la 15,59% la 28,45%, în timp ce concentrația componentelor cu 18 atomi de carbon a rămas aproximativ constantă. În consecință, crescând numărul de trepte de distilare, concentrația de esteri metilici ω-PUFA nu crește mai mult comparativ cu modelul de distilare moleculară în trei trepte. În ultima treaptă s-a crescut temperatura de evaporare iar esterii metilici ω-PUFA s-au concentrat în produsul ușor de distilare (61,80%), în timp ce în produsul greu s-au concentrat componentii grei C20:1(28,45%), respectiv >C20. Concentrația componentelor C18:0 și C18:1 a rămas aproximativ constantă. În ultima treaptă, când concentrarea esterilor metilici ω-PUFA s-a realizat în produsul ușor, concentrația componentului C16:0 a crescut iar a componentului C20:1 a scăzut semnificativ astfel încât concentrația esterilor metilici ω-PUFA a crescut. Compozițiile produselor finale sunt prezentate în Fig.21b. Producții ușori din treptele 1-5 sunt colectați ca un singur produs (numit produs secundar 1) și conține aproximativ 22% C16:0. Produsul principal (concentratul de esteri metilici ω-PUFA) conține cantități mici de compuși grei (5% C20:1) și aceeași concentrație de C16:0 ca materia primă. Produsul secundar 2 reprezintă produsul greu din treapta 6 de distilare moleculară și conține aproximativ 37% C20:1 și esteri metilici cu mai mult de 20 atomi de carbon. Acesta nu conține deloc componente ușori C16:0.

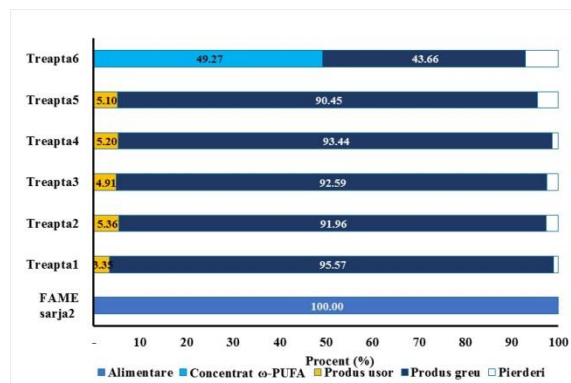


Fig. 22. Bilanțul total de masă pentru modelul SSM-MD

Din punct de vedere al bilanțului de masă rezultatele modelului sunt comparabile cu cele din modelul în trei trepte (Fig.22). Producții ușori reprezintă între 4-5% în fiecare treaptă de distilare. Produsul greu colectat în treapta 5 a reprezentat aproximativ 688 g și a fost separat în ultima treaptă ca 49,27% produs ușor (concentrat de esteri metilici ω -PUFA, produsul principal) și 43,66% produs greu (produs secundar 2).

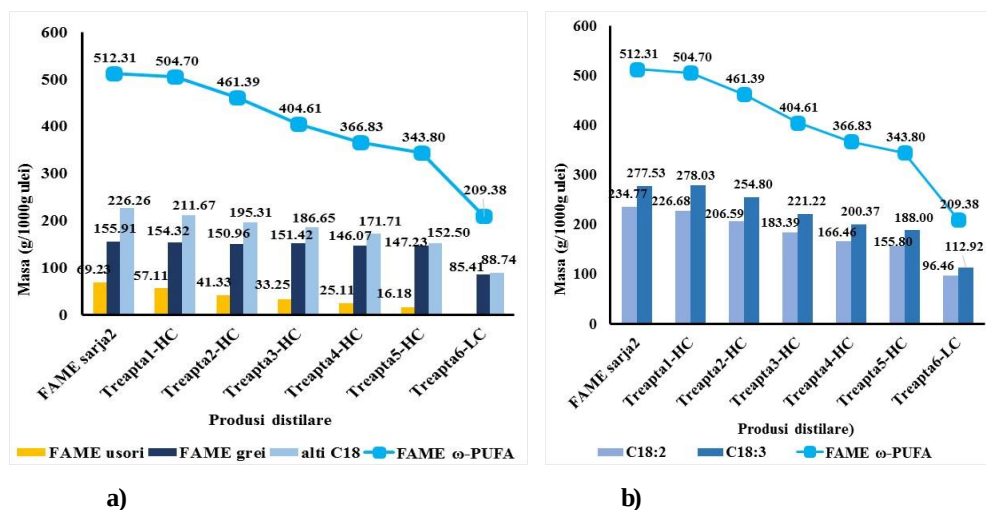


Fig. 23. Bilanțul de esteri metilici pentru modelul SSM-MD: a) FAME ușori, grei și ω -PUFA în producții finali de distilare, b) C18:2, C18:3 în producții finali de distilare

Masa de esteri metilici ω -PUFA a scăzut gradual cu aproximativ 10% în fiecare treaptă de distilare (Fig.23a). După ultima treaptă s-au concentrat în produsul ușor 209,38 g esteri metilici ω -PUFA cu o concentrație de 61,80%. Această cantitate este cu 25% mai mică decât cea obținută folosind modelul de distilare moleculară în trei trepte iar concentrația este cu 2% mai mică. În Fig.23b este prezentată distribuția esterilor metilici ω -3 și ω -6 din materia primă și din producții de distilare.

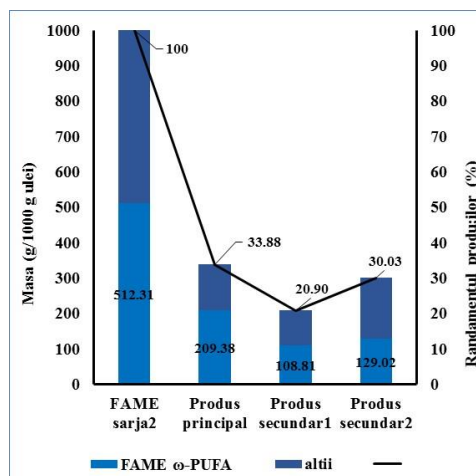


Fig. 24. Bilanțul de esteri metilici și randamentul produșilor finali de distilare pentru modelul SSM-MD

În Fig.24 este prezentată masa de esteri metilici ω -PUFA din materia primă, produsul principal concentrat în esteri metilici ω -PUFA (treapta 6 – LC), produsul secundar 1 (treapta 1 – LC+treapta 2 – LC+...+treapta 5 – LC) și produsul secundar 2 (treapta 6 – HC) comparativ cu restul componentelor ce se regăsesc în compoziția fracțiilor respective. De asemenea este prezentat randamentul principalilor produși de distilare. S-a utilizat 1000 g materie primă din care s-au obținut 338,81 g produs principal cu un randament de 33,88% ce conține 209,38 g esteri metilici ω -PUFA și 129,43 g alți componente, 209 g produs secundar 1 cu un randament de 20,9% ce conține 108,81 g esteri metilici ω -PUFA și 100,2 g alți componente și 300 g produs secundar 2 cu un randament de 30,03%, ce conține 129 g esteri metilici ω -PUFA și 171,24 g alți componente.

4.2.3. Strategia de separare prin distilare moleculară în trepte combinate (CSM-MD)

Acest model propune separarea componentelor grei în produsul greu în prima treaptă de distilare moleculară, separarea realizându-se la o temperatură mai ridicată (88°C). Produsul ușor rezultat este concentrat apoi în următoarele două trepte iar produsul greu în următoarele trei trepte deoarece s-a constatat că ambii produși rezultați în prima treaptă conțin cantități importante de esteri metilici ω -PUFA. S-au obținut patru produși finali: produsul principal 1 și 2 (concentrat de esteri metilici ω -PUFA), produsul secundar 1 (componente ușori FAME-LC) și produsul secundar 2 (componente grei FAME-HC).

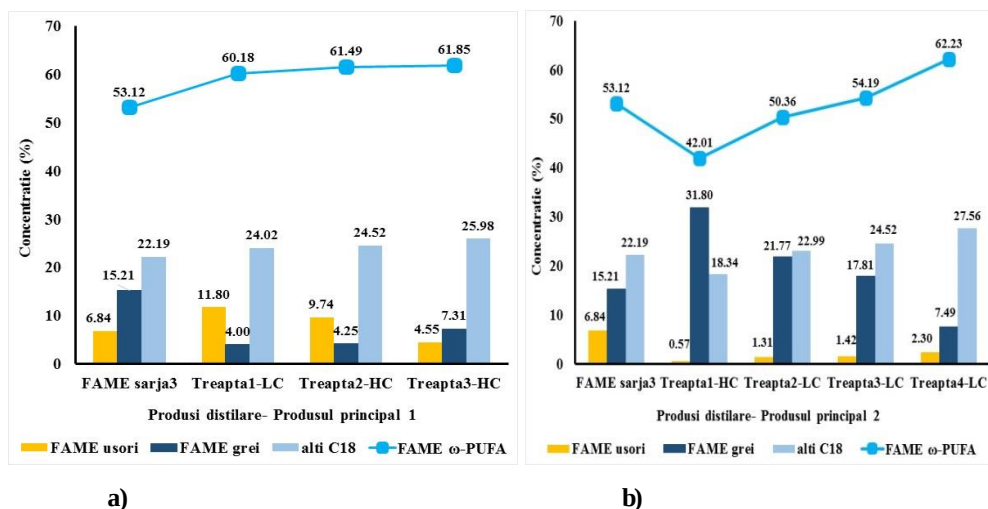


Fig. 25. Compoziția de esteri metilici în modelul CSM-MD: a) producții de distilare pentru obținerea produsului principal 1, b) producții de distilare pentru obținerea produsului principal 2

În Fig.25a este prezentată compoziția produsul principal 1 iar în Fig.25b cea a produsului principal 2. Pentru obținerea produsului principal 1 schema de separare a urmărit următorul traseu: alimentare-produs ușor treapta 1- produs greu treapta 2- produs greu treapta 3. Componentii ușori s-au concentrat în produsul ușor din treapta 1 (11,80%), urmând ca apoi concentrația acestora să scadă la 4,55% în ultima treaptă. Esterii metilici ω-PUFA s-au concentrat semnificativ încă din prima treaptă de distilare moleculară datorită temperaturii ridicate a evaporatorului, urmând ca în următoarele trepte aceasta să crească lent până la 61,85% în ultima treaptă. O concentrație apropiată s-a obținut în treapta 2 însă concentrația componentului ușor era mai mare. Componentii grei se regăsesc în concentrație mică datorită condițiilor de evaporare. Esterii metilici cu 18 atomi de carbon nu și-au modificat semnificativ compoziția pe parcursul schemei de separare. Pentru obținerea produsului secundar 2 schema de separare a urmărit următorul traseu: alimentare-produs greu treapta 1- produs ușor treapta 4- produs ușor treapta 5-produs ușor treapta 6. Produsul greu obținut în treapta 1 conține foarte puțin component ușor (0,57%) și astfel esterii metilici ω-PUFA s-au concentrat în producții ușori în următoarele trepte. După următoarea treaptă concentrația esterilor metilici ω-PUFA a crescut cu 20% (50,36%), după două trepte cu 30% (54,19%) și după trei trepte cu 48% (62,23%) comparativ cu concentrația de esteri metilici ω-PUFA din treapta 1.

Calitatea produșilor de distilare finali este prezentată în Fig.26, raportat la compoziția inițială de FAME. Ambii produși principali obținuți sunt de calitate îmbunătățită deoarece conțin o concentrație mai mică de componente ușori (4,55-2,30%), o concentrație mai mică de

componenți grei și o concentrație mai mare de esteri metilici ω -PUFA (61,85-62,23%) și aceeași compoziție de esteri metilici cu 18 atomi de carbon.

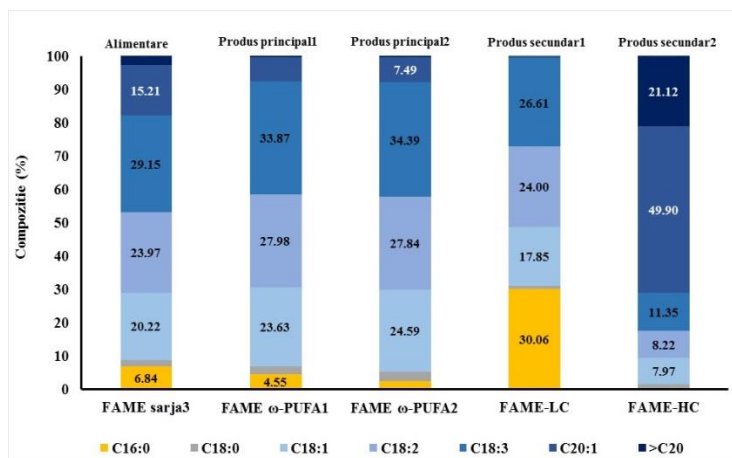


Fig. 26. Compoziția produșilor finali de distilare în modelul CSM-MD

Produsul secundar 1 conține 30% component ușor C16:0 și nu conține deloc componenți grei iar produsul secundar 2 nu conține componenți ușori și conține aproximativ 71% componenți grei C20 și >C20. Bilanțul total de masă pentru acest model este prezentat în Fig.27.

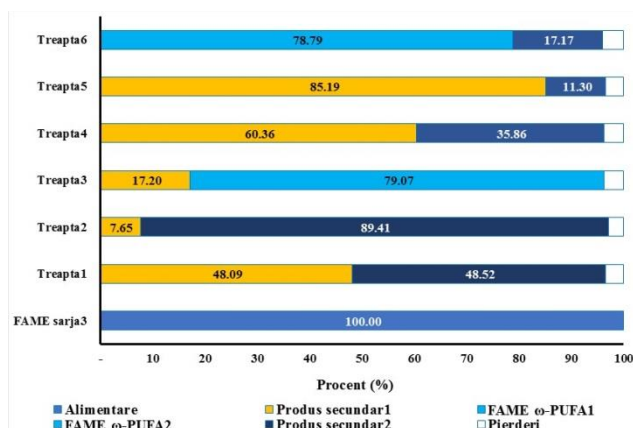


Fig. 27. Bilanțul total de masa pentru modelul CSM-MD

Pentru fiecare treaptă de distilare moleculară este prezentat gradul de separare al produșilor ușori/grei. În prima treaptă, 48,09% din esterii metilici au migrat în produsul ușor și aproximativ aceeași cantitate în produsul greu. Produsul ușor rezultat în treapta 1 a fost utilizat în treapta 2 unde 7,65% a fost separat ca produs ușor iar produsul greu a fost utilizat în următoarea treaptă. În treapta 3, 79,07% este separată ca produs principal 1 (FAME ω -PUFA1) și 17,20% ca produs ușor. Produsul greu obținut în treapta 1 (48,52%) a fost utilizat în treapta 4 unde 60,36% s-a concentrat ca produs ușor. Acesta este concentrat apoi în treapta 5 cu 85,19% produs ușor și mai departe în treapta 6 unde se obține 78,79% produs principal 2 (ω -PUFA2). În ceea ce privește

bilanțul de masa pentru esterii metilici ω -PUFA, 210,26 g s-au separat în produsul principal 1 și 122,3 g în produsul principal 2, reprezentând o recuperare de 62,60% din cantitatea inițială de esterii metilici ω -PUFA (Fig.28).

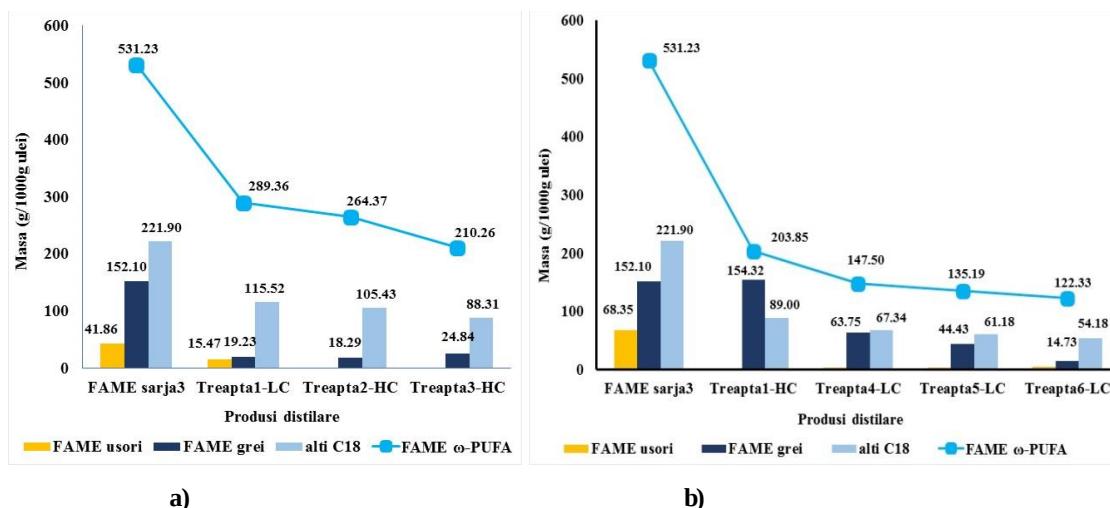


Fig. 28. Bilanțul de masa pentru esterii metilici în modelul CSM-MD: a) producții de distilare pentru obținerea produsului principal 1, b) producții de distilare pentru obținerea produsului principal 2

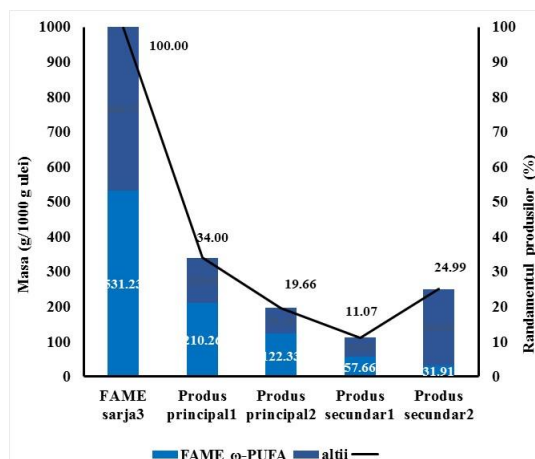


Fig. 29. Bilanțul de esterii metilici și randamentul produșilor finali de distilare pentru modelul CSM-MD

În Fig.29 este prezentat gradul de recuperare al produșilor finali de distilare raportat la cantitatea de FAME utilizată ca materie primă, prin acest model obținându-se 53,66% produși principali și 36,06% produși secundari.

4.2.4. Strategia de separare prin distilare în vid înaintat combinat cu distilare moleculară (HVD-MD)

Conform acestui model esterii metilici ω -PUFA au fost concentrați în produsul greu de distilare în prima treaptă de distilare în vid înaintat, ce a fost utilizat apoi în următoarea treaptă

de distilare în vid înaintat și o treaptă adițională de purificare prin distilare moleculară. Strategia adoptată a urmărit concentrarea esterului metilic ușor volatil C16:0 în fracția ușoară din prima treaptă de distilare în vid înaintat, în produsul greu rămânând un amestec de esteri metilici ω -PUFA, componenți C18 și componenți grei. Acest amestec s-a separat apoi în treapta 2 de distilare în vid înaintat, obținându-se un produs ușor concentrat în esteri metilici ω -PUFA și un produs greu concentrat în componenți greu volatili C20 și >C20. Produsul ușor din treapta 2 a fost apoi purificat într-o treaptă de distilare moleculară, esterii metilici ω -PUFA fiind colectați în produsul greu. S-au obținut astfel trei produși: un produs principal (concentratul de esteri metilici ω -PUFA), un produs secundar 1 (concentrat de componenții ușori FAME-LC) și un produs secundar 2 (concentrat de componenți grei FAME-HC).

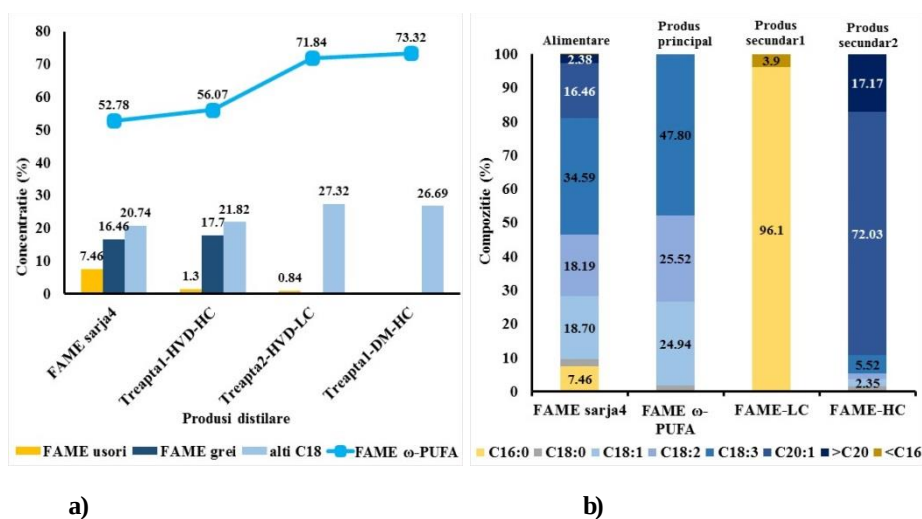


Fig. 30. Compoziția de esteri metilici rezultați în modelul HVD-MD: a) ușori, grei și ω -PUFA în producții de distilare, b) în producții finali de distilare

Fig.30a ilustrează variația concentrației de esteri metilici ω -PUFA, esteri metilici ușori și esteri metilici grei în curenții concentrați, conform numărului de trepte de distilare moleculară. În prima treaptă de distilare în vid înaintat concentrația esterilor metilici ω -PUFA a crescut cu 5,86%, însă în treapta 2 s-a înregistrat o concentrare de aproximativ 22% datorită îndepărtării componenților grei. Prin distilare moleculară, concentrația de esteri metilici a crescut ușor cu 2% datorită îndepărtării urmelor de component ușor C16:0 și scăderii lente a esterilor metilici C18:1 și C18:0.

În Fig.30b sunt prezentate compozițiile produșilor de separare finali raportate la compoziția de FAME din alimentare. Produsul principal conține numai esteri cu 18 atomi de carbon dintre care 47,80% sunt esteri metilici ω -3 și 25,52% esteri metilici ω -6. Concentrația componentului C18:0

a rămas constantă iar cea a componentului C18:1 a crescut cu 28,70% comparativ cu materia primă. În ceea ce privește compoziția produșilor secundari, FAME-LC (produsul ușor rezultat în treapta 1 de distilare în vid înaintat) reprezintă un concentrat de 96% ester metilic C16:0 și urme de componenți cu mai puțin de 16 atomi de carbon. FAME-HC (produsul greu din treapta 2 de distilare în vid înaintat) reprezintă un concentrat de ester metilic C20:1 (72%). De asemenea, concentrația componenților cu mai mult de 20 atomi de carbon a crescut cu peste 86% comparativ cu materia primă. Bilanțul total de masă pentru acest model este prezentat în Fig.31. Pentru fiecare treaptă de distilare moleculară este prezentat gradul de separare al produșilor ușori/grei. În prima treaptă de distilare în vid înaintat peste 93% din esterii metilici au migrat în produsul greu. Acesta a fost utilizat mai departe în treapta 2 unde 71,80% au trecut în produsul ușor ce a fost folosit apoi ca materie primă pentru distilarea moleculară rezultând un concentrat de ester metilici ω -PUFA de 64,64%.

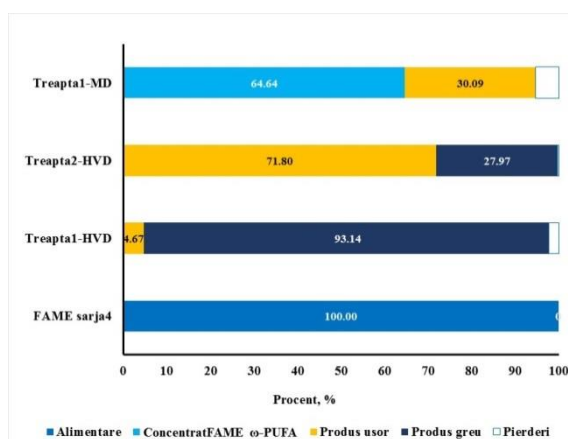


Fig. 31. Bilanțul total de masa pentru modelul HVD-MD

În ceea ce privește bilanțul de masă pe componenți (Fig.32), s-a pornit de la o materie primă cu un conținut de 527,82 g ester metilici ω -PUFA iar după prima treaptă de distilare 522,23 g au trecut în produsul greu (treapta 1 HVD-HC). După treapta a doua de distilare s-au obținut 480,44 g ester metilici ω -PUFA în produsul ușor (treapta 2 HVD-LC) din care la final au rezultat 316,91 g ester metilici ω -PUFA, recuperându-se astfel 60% din cantitatea inițială de ester metilici ω -PUFA. Pe lângă conținutul de ester metilici ω -PUFA este prezentat și conținutul de componenți ușori (FAME ușori – C16:0), componenți grei (FAME grei – C20:1) și restul componenților cu 18 atomi de carbon (C18:0, C18:1) din principalii curenți de distilare. În fig.32b este prezentată distribuția de ester metilici ω -3 PUFA și ω -6 PUFA din produșii de distilare.

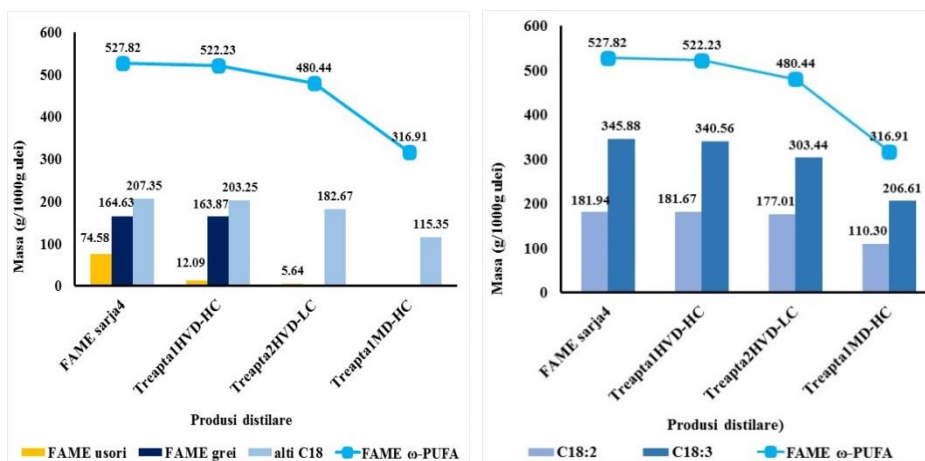


Fig. 32. Bilanțul de esteri metilici pentru modelul HVD-MD: a) FAME ușori, gri și ω-PUFA în produșii finali de distilare, b) C18:2, C18:3 în produșii finali de distilare

În Fig.33 este prezentată masa de esteri metilici ω-PUFA din materia primă, produsul principal concentrat în esteri metilici ω-PUFA (treapta 1 MD – HC), produsul secundar 1 (treapta 1 HVD–LC) și produsul secundar 2 (treapta 2 HVD – HC) comparativ cu restul componenților ce se regăsesc în compoziția fracțiilor respective. De asemenea este prezentat randamentul principalilor produși de distilare. S-a utilizat 1000 g materie primă ce conține 527,82 g esteri metilici ω-PUFA din care s-au obținut 432,26 g produs principal ce conține 316,91 ω-PUFA, 46,66 g produs secundar 1 ce conține doar esteri metilici C16:0 și esteri metilici cu mai puțin de 16 atomi de carbon și 260,51 g produs secundar 2 cu 18,33 g esteri metilici ω-PUFA, restul fiind componenți gri C20-C22.

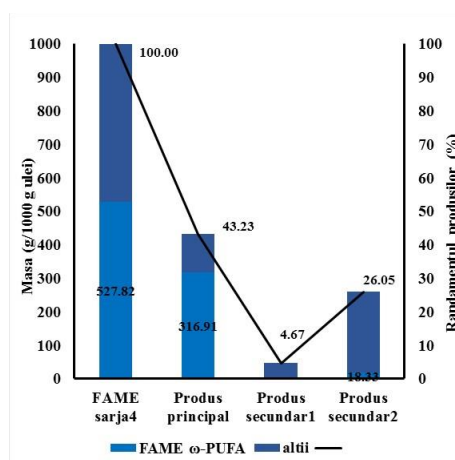


Fig. 33. Bilanțul de esteri metilici și randamentul produșilor finali de distilare pentru modelul HVD-MD

Din punct de vedere al cantității de esteri metilici ω-PUFA obținute în produsul principal s-a observat că modelul în trepte de distilare moleculară combinate CSM-MD a dat cele mai bune rezultate obținându-se 536,52 g produs final dintre care 332,59 g sunt esteri metilici omega-

PUFA. Pentru această schemă s-a obținut un randament de separare al esterilor metilici ω -PUFA de 62,61% iar concentrația produsului final a fost de aproximativ 62%. Din punct de vedere al purității produsului final, modelul de distilare în vid înaintat cuplat cu distilare moleculară HVD-MD a fost cel mai eficient obținându-se un produs final cu 73,32% ester metilici ω -PUFA și randament de separare de aproximativ 60%. În cazul schemei de separare în trei trepte de distilare moleculară TSM-MD s-a obținut un produs final cu concentrație peste 63% și un randament de aproximativ 54%. Creșterea numărului de trepte de distilare moleculară s-a dovedit a fi un dezavantaj, obținându-se cel mai mic randament de separare dintre strategiile propuse (40,87%) și o concentrație de sub 62% (Tabel 9).

Tabel 9. Prezentarea rezultatelor experimentale pentru cele patru strategii propuse

Strategie	ω -PUFA în materia prima (g)	ω -PUFA în produsul principal (g)	Randament (%)	Concentrație produs final (%)	Cantitate produs final (g)	alti compuși în produsul final (g)
TSM-MD	526,29	283,50	53,87	63,09	449,39	165,89
SSM-MD	512,31	209,38	40,87	61,80	338,81	129,43
CSM-MD	531,23	332,59	62,61	62,04	536,52	203,93
HVD-MD	527,82	316,91	60,04	73,32	432,26	115,35

4.2.5. Producți cu valoarea adăugată obținută

Strategia de separare	Tip produs	
TSM-MD		Produs principal: concentrat de FAME ω -PUFA, 449,39 g/kg de ulei, cu concentrație 63,09% FAME ω -PUFA
		Produs secundar 1: amestec ester metilic al acidului palmitic (28,71%), 110,88 g/kg de ulei
		Produs secundar 2: amestec ester metilici ai acidului eicosenoic și docosenoic (48,67%), 322,55 g/kg de ulei
SSM-MD		Produs principal: concentrat de FAME ω -PUFA, 338,381g/kg de ulei, cu concentrație 61,80% FAME ω -PUFA
		Produs secundar 1: amestec ester metilic al acidului palmitic (21,98%), 209,01 g/kg de ulei
		Produs secundar 2: amestec ester metilici ai acidului eicosenoic și docosenoic (48,67%), 322,55 g/kg de ulei

		ester metilic al acidului eicosenoic și docosenoic (37,47%), 300,26 g/kg de ulei
CSM-MD		Produs principal 1: concentrat de FAME ω-PUFA, 339,95 g/kg de ulei, cu concentrație 61,85% FAME ω-PUFA
		Produs principal 2: concentrat de FAME ω-PUFA, 196,56 g/kg de ulei, cu concentrație 62,23% FAME ω-PUFA
		Produs secundar 1: amestec esteri cu conținut ridicat de ester metilic al acidului palmitic (30,06%), 110,75 g/kg de ulei
		Produs secundar 2: amestec esteri cu conținut ridicat de ester metilic al acidului eicosenoic și docosenoic (71,02%), 249,91 g/kg de ulei
HVD-MD		Produs principal: concentrat de FAME ω-PUFA, 432,26g/kg de ulei, cu concentrație 73,32 % FAME ω-PUFA
		Produs secundar 1: amestec esteri cu conținut ridicat de ester metilic al acidului palmitic (96,10%), 46,66 g/kg de ulei
		Produs secundar 2: amestec esteri cu conținut ridicat de esteri metilici ai acidului eicosenoic și docosenoic (89,20%) 260,51 g/kg de ulei

CAPITOLUL 5

CONCLUZII

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în obținerea unor concentrate de esteri ai acizilor grași ω -PUFA (derivați ai acizilor grași polinesaturați omega) pornind de la o materie primă vegetală (ulei de *Camelina sativa*) și utilizând metode avansate de separare. Această resursă vegetală este recomandată îndeosebi pentru costul mic al uleiului și profilul atrăgător de acizi grași polinesaturați- ω ($\approx 52\%$ acizi grași ω -PUFA). Amestecul de FAME obținut prin reacția de transesterificare are o compoziție complexă iar proprietățile componentilor sunt dificil de măsurat experimental datorită caracterului termolabil al acestora. Pentru studiul proceselor de separare în condiții de vid înaintat, proprietăți precum punctul de fierbere al amestecului, densitatea și viscozitatea sunt importante și depind de compoziție și de presiunea din sistem. Presiunea de vapori a doi esteri alchilici (linoleat de metil și oleat de etil) a fost măsurată experimental și diferite metode de predicție precum corelații, contribuții de grup și metoda principiul stărilor corespondente au fost utilizate pentru validarea datelor experimentale. Metoda de predicție cu cele mai mici erori a fost utilizată mai departe pentru a prezice presiunile de vapori a tuturor componentilor din amestecul de FAME. De asemenea, viscozitățile și densitățile a 16 amestecuri de esteri de diferite compoziții au fost măsurate experimental și diferite metode de predicție au fost utilizate pentru validare.

Cercetarea experimentală a urmărit găsire unei metodologii pentru tratarea uleiurilor de diferite acidități (proaspăt presat sau cu aciditate mare) prin îndepărtarea acizilor grași ce pot influența reacția de transesterificare prin formarea săpunurilor. Metodele convenționale (tratarea alcalină și spălarea cu multă apă) sunt dezavantajoase datorită pierderilor mari de ulei și cantității de apă uzată generată. Cercetările experimentale au vizat determinarea efectelor parametrilor de operare asupra eficienței de deacidifiere și utilizarea metodei suprafeței de răspuns pentru optimizarea procesului de deacidifiere prin distilare moleculară.

Esterii metilici ω -PUFA obținuți prin transesterificarea uleiului de camelină deacidifiat cu metanol (C18:2, C18:3) sunt dificil de separat deoarece au puncte de fierbere apropiate și sunt componenți termolabili. La presiune foarte scăzută (condiții de vid înaintat) temperaturile de fierbere scad sub limita de degradare însă diferențele dintre punctele de fierbere sunt foarte mici (1°C), compușii fiind imposibil de separat prin metode clasice de distilare. Patru strategii bazate

pe diferite trepte de distilare moleculară și în vid înaintat, și diferite condiții de operare au fost utilizate pentru separarea esterilor metilici ω -PUFA.

Metodele descrise în această lucrare pot fi aplicate pe orice tip de ulei, indiferent de aciditatea sau compoziția acestuia. În cazul deacidifierii prin distilare moleculară, principalul avantaj îl reprezintă pierderile minime de ulei și eliminarea apelor uzate, procesul fiind unul ecologic. Prin utilizarea metodelor avansate de concentrare a esterilor metilici ω -PUFA precum distilarea moleculară și distilarea în vid înaintat, s-a eliminat problema degradării compușilor valoroși datorită temperaturilor scăzute de operare. Un alt avantaj îl reprezintă faptul că procesul nu necesită utilizarea de solvenți chimici. Pe lângă obținerea unui concentrat de esteri metilici ω -PUFA de 73,32%, s-au obținut și alți doi produși cu valoare adăugată: 96% palmitat de metil și 89,20% eicosenoat de metil/docosenoat de metil.

Publicații și comunicări la conferințe științifice în subiectul tezei

Articole ISI

Iancu, P., **Ștefan, N.G.**, Plesu, V., Toma, A., Stepan, E., Advanced high vacuum techniques for ω -3 polyunsaturated fatty acids esters concentration, *Revista de Chimie*, 66(6), 911-917, 2015, Factor impact: **0,956**, ISSN: 0034-7752;

N.G. Ștefan, P. Iancu, V. Pleșu, I. Călinescu, Vapor pressure of two fatty acids alkyl esters: Experimental vs. Predicted data, *U.P.B. Sci. Bull., Seria B*, Vol.2, Iss.1, 2020, Factor impact: - ISSN 1454-2331;

N.G. Ștefan, P. Iancu, V. Pleșu, I. Călinescu, N.D. Ignat, Highly efficient deacidification process for *Camelina sativa* crude oil by molecular distillation, *Sustainability*, Vol.13, Iss.5, 2818, 2021, Factor impact: **2,576**, <https://doi.org/10.3390/su13052818>;

Brevete de invenție

Enascuta C.E., Stepan E., Plesu V., Iancu P., **Ștefan N.G.**, Procedeu de obținere a unui ulei cu conținut mărit de acizi grași polinesaturați și a unui biocarburant diesel, RO129836/30.03.2017, Universitatea POLITEHNICA din București, 2017;

Manifestări științifice internaționale

Pleșu, V., **Ștefan, N.G.**, Iancu, P., Toma, A., Stepan, E., Bonet-Ruiz, J., Obtaining omega-3 polyunsaturated fatty acid esters concentrates using high vacuum distillation, CHISA 2014 – 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2014 - 17th Conference PRES, 23-27 August 2014, Praga, Cehia;

Ștefan N.G., Pleșu V., Iancu P., Georgescu B.E., New possibilities to obtain concentrates of PUFA esters by high vacuum distillation, 3th European Congress of Applied Biotechnology (ECAB3), 27 Septembrie-1 Octombrie 2015, Nisa, Franța, ISBN : 978-2-910239-82-4;

Manifestări științifice internaționale organizate în România

Ștefan N.G., Enăscuță C., Stepan E., Tuluc A., Pleșu V., Bonet Ruiz J., Iancu P., High vacuum distillation for ω -3 fatty acids esters separation, 18th Romanian International Conference on

Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE18), Sinaia, 4-7 Septembrie 2013;

Ștefan N.G., Pleșu V., Iancu P., Toma A., Stepan E., Concentration of alfa-linolenic acid methyl ester from methanol transesterified camelina oil, 2th International Conference on Chemical Engineering, „Innovative Materials and Processes” (ICCE), Iași, 5-8 Noiembrie 2014;

Ștefan N.G., Pleșu V., Iancu P., Georgescu E.B., Toma A., Stepan E., Concentration of polyunsaturated fatty acids methyl esters from hempseed oil obtained by high vacuum distillation, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE19), Sibiu, 2-5 Septembrie 2015;

Ștefan N.G., Iancu P., Pleșu V., Bonet-Ruiz A., Bonet-Ruiz J., Mathematical modelling of molecular distillation process, XXXIVth Romanian Chemistry Conference, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, 4-7 Octombrie 2016;

Ștefan N.G., Pleșu V., Călinescu I., Iancu P., Bonet-Ruiz A., Bonet-Ruiz J., Toma A., Mathematical modelling of molecular distillation, 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE20), Poiana Brașov, Brașov, 6-9 Septembrie 2017;

Ștefan N.G., Pleșu V., Iancu P., Călinescu I., Lemnar I., Strategies to concentrate omega-PUFA methyl esters through molecular distillation, 21th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE21), Mamaia, Constanța, 4-7 Septembrie 2019;

CAPITOLUL 6

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [16] Ceriani, R., Meirelles, A. (2004). Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215, 227-236.
- [17] Yuan, W., Hansen, A.C., Zhang, Q. (2005). Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84, 943-950.
- [18] Ceriani, R., Gani, R., Liu, Y.A. (2013). Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 53-59.
- [21] Reynes, E.G., Thodos, G. (1962). Application of a reduced vapor pressure to nonhydrocarbon substances. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(2), 127-131.
- [53] Ceriani, R., Goncalves, C.B., Coutinho, J.A. (2011). Predictions of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy and Fuels*, 25, 3712-3717
- [62] Kay, W. (1936). Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressure. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(9), 1014–1019.
- [65] Elbro, H.S., Fredenslund, A., Rasmussen, P. (1991). Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(12), 2576–2582.
- [72] Bahadi, M.A., Japir, A.W., Salih, N., Salimon, J. (2016). Free fatty acids separation from Malaysian high free fatty acid crude palm oil using molecular distillation. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20 (5), 1042-1051;
- [73] Japir, A.W., Salimon, J., Derawi, D., Bahadi, M., Yusop, M.R. (2016). Separation of free fatty acids from high free fatty acid crude palm oil using short-path distillation, 1784. 030001.10.1063/1.4966739.
- [98] He, Z., Zhu, P.F., Park, S.H. (2012). A robust desirability function method for multi-response surface optimization considering model uncertainty. *European Journal of Operational Research*, 221, 241–247.
- [107] Wu, X., Leung, D. (2011). Optimization of biodiesel production from *C. sativa* oil using orthogonal experiment. *Applied Energy*, 88, 3615–24.

- [110] Iancu, P., Ștefan, N.G., Plesu, V., Toma, A., Stepan, E. (2015). Advanced high vacuum techniques for ω -3 polyunsaturated fatty acids esters concentration. *Revista de Chimie Bucharest*, 66(6), 911-917.
- [113] Moser, B., Vaughn, S. (2010). Evaluation of alkyl esters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend components in ultralow-sulfur diesel fuel. *Bioresource Technology*, 101, 646-653.
- [122] Lutisan, J., Micov, M., Cvengros, J. (1998). The influence of entrainment separator on the process of molecular distillation. *Separation Science and Technology*, 33(1), 83-96.
- [123] Sorensen, E., Lam, F., Sudhof, D. (2014). *Distillation: operation and applications*, Cap. 9- Special distillation applications, 1st ed. Academic Press, New York, ISBN 0123868777, 9780123868770, p. 368.
- [129] Ketenoglu, O. Tekin, A. (2018). Computer simulation and experimental molecular distillation of olive pomace oil deodorizer distillate – A comparative study. *LWT-Food Science and Technology*, 96, 636–641.
- [130] 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.