

**ESTUDIO TEORICO DE LA VIABILIDAD DE IMPLEMENTAR UN PROCESO DE  
HIDROLISIS Y ESTERIFICACION USANDO UNA LIPASA COMO  
CATALIZADOR EN LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS PARA  
LABORATORIOS INDUSTRIALES Y AMBIENTALES S.A.**

**NATALIA ANDREA GUTIERREZ NOVA  
JENNIFER SOSA TRIANA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**ESTUDIO TEORICO DE LA VIABILIDAD DE IMPLEMENTAR UN PROCESO DE  
HIDROLISIS Y ESTERIFICACION USANDO UNA LIPASA COMO  
CATALIZADOR EN LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS PARA  
LABORATORIOS INDUSTRIALES Y AMBIENTALES S.A**

**NATALIA ANDREA GUTIERREZ NOVA  
JENNIFER SOSA TRIANA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingenieros Químicos**

**Director de proyecto  
ING. LUIS JAVIER LOPEZ  
Doc. Bioquímica, Química y Ciencia de Alimentos**

**Codirector de proyecto  
ING.PAOLA XIMENA GARCIA  
Jefe Aseguramiento de Calidad  
Laboratorios Industriales y Ambientales S.A.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

## DEDICATORIA

*A Dios por guiarme durante este proceso de formación personal y profesional, por su amor infinito que permitió que alcanzara esta meta y enviar a mi vida ángeles que con su colaboración consejo y compañía colaboraron en la culminación de esta etapa de mi vida.*

*A mi mamita hermosa Isabel Nova, por ser la mejor mamá del mundo, que gracias a su amor, apoyo incondicional, esfuerzo y consejo encontré la fortaleza para alcanzar este logro que es de los dos, TE AMO CON TODO MI CORAZON.*

*A mi esposo Julian, por su amor, compañía, por ser ese complemento idóneo, porque gracias a tu apoyo durante este camino pude ver hecho realidad mis sueños.*

*A mis princesas mágicas, mis amadas hijas Valentina y Sarita que son el motor de mi vida. Sus ojos, sus sonrisas, sus besos fueron el aliento para continuar adelante todas aquellas veces en las que pensé que se frustraban mis sueños.*

*A mi familia, por sus oraciones, consejos, apoyo y cariño.*

*Natalia Andrea Gutiérrez Nova*

## DEDICATORIA

*A Dios, por orientar siempre los escalones de mi vida por un buen camino y guiarme en los momentos de dificultad.*

*A mi mamita Enid, porque gracias a su amor incondicional, esfuerzo y buenos consejos durante el transcurso de mi vida, logre con éxito cumplirle el sueño de verme como una profesional íntegra.*

*A mi hermana Carolina, por su confianza, amistad y apoyo siempre.*

*A mi tío Henry y su esposa Gladys quienes gracias a su entrega esfuerzo y colaboración logré culminar con éxito mis estudios.*

*A mis primitos Jacqueline y Daniel, quienes con su alegría y espontaneidad, lograron que los momentos difíciles se convirtieran en momentos alegres.*

*A mi abuelito Excelino, por sus enseñanzas sabias, su experiencia acerca de la vida y su apoyo incondicional durante toda mi vida.*

*A mi novio Alexis, quien estuvo siempre en los mejores momentos de mi vida y que con su amor incondicional, logró que los esfuerzos durante este largo camino se vieran reflejados hoy.*

*A mis tías y demás familiares quienes de alguna u otra forma contribuyeron en el proceso de mi futuro profesional*

*Jennifer Sosa Triana*

## **AGRADECIMIENTOS**

A DIOS, por brindarnos la oportunidad de alcanzar nuestras metas, darnos la fortaleza y sabiduría para afrontar cada uno de los obstáculos que se presentaron y poner ángeles para sobrellevar cada una de las circunstancias vividas.

LUIS JAVIER LOPEZ, Ingeniero Químico, Dc y profesor, por su entera dedicación, colaboración y apoyo en el desarrollo de este proyecto.

Al Gerente General de LABORATORIOS INDUSTRIALES Y AMBIENTALES S.A. JAIME PAREDES VEGA, por confiar en nosotras como parte de su equipo de investigación para el crecimiento de la empresa.

A NUESTRA UINVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por darnos todas las herramientas necesarias para formarnos como profesionales competitivos, con el fin de poder retribuir a la sociedad todo lo brindado por ella.

A LA ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA que gracias a su selecto grupo de profesores, lograron formarnos como ingenieras y como profesionales integras.

A todas aquellas personas que nos brindaron su apoyo frente a las dificultades durante este proceso, como Doña Isabel, Julian, Valentina, Sarita, Yansy, Paola, Lida, Don Darío, Doña Flor Alba, Henry y familia, Enid, Excelino, Patricia Sosa, Alexis, Carolina, Anderson y demás personas que de una u otra forma colaboraron en el éxito de este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCION</b>	1
<b>1. MARCO TEORICO</b> .....	2
1.1. DETERGENTES .....	2
1.1.1. Detergentes Biodegradables .....	2
1.2. TENSOACTIVOS .....	3
1.2.1. Propiedad HLB de los tensoactivos .....	4
1.2.2. Biodegradabilidad de los tensoactivos .....	4
1.3. ALCOHOLES GRASOS .....	5
<b>2. ANTECEDENTES PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS</b> .....	6
2.1. METODOS DE HIDROGENACION .....	6
2.1.1. Hidrogenación en fase gaseosa .....	6
2.1.2. Hidrogenación en fase líquida .....	7
2.1.3. Hidrogenación en fase suspendida .....	7
2.2. TECNOLOGIAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS .....	8
2.3. TECNOLOGIA PROPUESTA PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS .....	9
2.3.1. ANALISIS DE TECNOLOGIA PROPUESTA .....	9
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	10
3.1. ELECCION DE LA MATERIA PRIMA .....	10
3.2. ELECCION DEL BIOCATALIZADOR .....	11
3.2.1 Lipasas .....	12
3.2.1.1. Especificidad de la lipasa .....	13
3.3. CONSECUENCIA DE LA CINETICA .....	15
3.3.1 Hidrólisis de aceite de coco. ....	15
3.3.2. Esterificación de ácido graso .....	18
3.4. EVALUACION DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION .....	20

3.5. COMPARACION DEL PROCESO INDUSTRIAL CON EL PROPUESTO .....	20
<b>4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>21</b>
4.1. HIDROLISIS ENZIMATICA.....	22
4.1.1. Influencia de la cantidad de catalizador y la concentración de aceite en el porcentaje de hidrolisis .....	23
4.2. ESTERIFICACION .....	25
4.2.1. Influencia de la cantidad de catalizador y de la concentración de alimento en el porcentaje de esterificación .....	25
4.2.2. Influencia de la temperatura.....	26
5. CONCLUSIONES .....	27
6. RECOMENDACIONES.....	28
BIBLIOGRAFIA.....	29

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema metodológico del estudio	10
Figura 2. Reacción de hidrólisis catalizada por lipasas	12
Figura 3. Proceso de obtención de alcohol graso "LURGI"	21
Figura 4. Concentración de trilaurina con respecto al tiempo, en la reacción de hidrólisis.	23
Figura 5 (a). Influencia de la cantidad de lipasa sobre el porcentaje de hidrólisis	24
Figura 5 (b). Influencia de la relación volumétrica de sustrato sobre el porcentaje de hidrólisis	24
Figura 6. Perfil de concentración para el ácido láurico	25
Figura 7. Influencia de la cantidad de lipasa sobre el porcentaje de esterificación	26

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla (1) Aplicabilidad de los tensoactivos en función del parámetro HLB	4
Tabla (2) Tecnologías para producción de alcoholes grasos	8
Tabla (3) Clasificación de las enzimas según su acción catalítica	12
Tabla (4) Clasificación de las lipasas según su especificidad	14
Tabla (5) Lipasas comerciales y aplicaciones industriales	14
Tabla (6) Constantes cinéticas y área interfacial para la reacción de hidrólisis	16
Tabla (7) Parámetros cinéticos y termodinámicos para la esterificación del ácido oleico con alcohol oleico	20
Tabla (8) Comparativo del proceso LURGI y el proceso propuesto	21

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. COMPOSICION Y PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL ACEITE DE COCO	31
ANEXO B. COMPOSICION DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE PALMA	32
ANEXO C. CONSTANTES CINETICAS DE McCurdy (1994) y Zaidi <i>et al.</i> (1995), PARA LA REACCION DE ESTERIFICACION	32
ANEXO D. CALCULOS Y AJUSTES DEL MODELO CINETICO PARA LAS REACCIONDE DE HIDROLISIS Y ESTERIFICACION	33

## RESUMEN

### TITULO:

ESTUDIO TEORICO DE LA VIABILIDAD DE IMPLEMENTAR UN PROCESO DE HIDROLISIS Y ESTERIFICACION USANDO UNA LIPASA COMO CATALIZADOR EN LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS PARA LABORATORIOS INDUSTRIALES Y AMBIENTALES S.A\*

### AUTORES:

GUTIERREZ NOVA, Natalia Andrea, SOSA TRIANA, Jennifer \*\*

### PALABRAS CLAVES:

Hidrólisis, esterificación, ácido graso, alcohol graso, éster de cera

### DESCRIPCIÓN:

El presente estudio, plantea una alternativa para la producción de un alcohol graso el cual será incorporado como agente tensoactivo en la formulación de detergentes industriales. Luego de una detallada revisión bibliográfica acerca de los procesos industriales actualmente aplicados para la producción de alcoholes grasos, se tomó como modelo la tecnología LURGI de ésteres de cadena larga (ceras). Dentro de las etapas de hidrólisis y esterificación de este proceso, se propone usar catalizadores enzimáticos, con el fin de mitigar los efectos negativos, causados por los catalizadores químicos y así implementar una tecnología amigable con el medio ambiente

Para el desarrollo de este estudio, se planteo una metodología que contempla: la elección del aceite de coco como materia prima; la selección de la lipasa *Candida rugosa* como catalizador; la consecución y evaluación de la cinética para las reacciones de hidrólisis y esterificación; y la comparación de las condiciones de operación del proceso propuesto con el proceso industrial seleccionado.

Finalmente se concluye, que la implementación de etapas de hidrólisis y esterificación, catalizadas por la lipasa *Candida rugosa*, es una buena alternativa ya que, utilizar catalizadores químicos requiere condiciones de operación drásticas que pueden degradar el producto y afectar la pureza del mismo, además puede obtener una conversión de triglicéridos de hasta el 99% con una cantidad de catalizador hasta del 4%.

---

\* **Proyecto de Grado** \*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química.  
**Director:** D. Luis Javier López  
**Codirector:** Ing. Paola Ximena García

## ABSTRACT

### TITLE:

Theoretical study of the feasibility of implementing a process of hydrolysis and esterification as Lipase using a catalyst in the production of fatty alcohols, industrial and environmental laboratory S.A.

### AUTHORS:

NOVA GUTIERREZ, NATALIA ANDREA, SOSA TRIANA, JENNIFER \*\*

### KEYWORDS:

Hydrolysis, esterification, fatty acid, fatty alcohol, wax ester

### DESCRIPTION:

This study raises an alternative for the production of a fatty alcohol which will be incorporated as a surfactant in the formulation of industrial detergents. After a detailed review about the industrial processes currently used for the production of fatty alcohols, are modeled LURGI technology of long-chain esters (waxes). Within the hydrolysis and esterification stages of this process, we propose to use enzyme catalysts in order to mitigate the negative effects caused by chemical catalysts and implement a technology and environment-friendly surfactant.

For the development of this study, we propose a methodology which includes: the choice of coconut oil as a raw material, the selection of *Candida rugosa* lipase as catalyst for developing and evaluating the kinetics for the hydrolysis and esterification reactions, and comparison of the operating conditions of the proposed process with the manufacturing process selected.

Finally we conclude that the implementation stages of hydrolysis and esterification catalyzed by *Candida rugosa* lipase is a good option, the use chemical catalysts requires drastic operating conditions and can degrade the product and affect the purity of it. It can also be used for a conversion of triglycerides up to 99% with an amount of catalyst to 4%.

---

\*Project of Degree. \*\* Faculty of Physicochemical Engineerings. School Chemical Engineering  
Director: PhD. Luis Javier López  
Joint manager: Ing. Paola Ximena García

## INTRODUCCION

La industria de los detergentes ha sufrido en las últimas décadas cambios radicales en lo que concierne a la concepción de nuevos productos que cumplan con las reglamentaciones ambientales vigentes. En el afán de cumplir con las reglamentaciones actuales, la industria de los detergentes, ha encaminado sus esfuerzos a la formulación de nuevos productos a base de tensoactivos de origen natural. El uso de este tipo de tensoactivos se fundamenta en el hecho que estos últimos tienen un alto grado de biodegradabilidad, lo que facilita los procesos de autolimpiado de las cuencas hídricas.

Entre los tensoactivos de origen natural, sobresalen los alcoholes grasos gracias a sus excelentes propiedades de lavado y biodegradabilidad.

Para su obtención por vía oleoquímica, se conocen diferentes procesos, entre los cuales se destaca el implementado por Lurgi a partir de ésteres de cadena larga (ceras). A pesar que el proceso es económicamente rentable, este presenta múltiples desventajas entre las que se encuentran las siguientes:

- Emplea catalizadores químicos haciéndose necesarias etapas de tratamiento antes de su disposición final.
- Las condiciones de temperatura y presión empleadas durante las etapas de hidrólisis y esterificación causan la degradación de una fracción de los productos obtenidos.

Una posible solución a estos inconvenientes, podría ser el empleo de catalizadores enzimáticos, que reemplacen a los catalizadores actualmente empleados. Por tanto, el objetivo de este estudio es determinar la posibilidad de usar la lipasa *candida rugosa* como catalizador en las etapas de hidrólisis y esterificación, durante el proceso de producción de alcoholes grasos.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1. DETERGENTES

Un detergente es una sustancia que limpia la superficie de un material sucio. Para que sea efectivo, éste debe realizar dos funciones: desprender la suciedad de la superficie a limpiar y dispersar o disolver la suciedad en el líquido de lavado, de tal modo que el sustrato limpio pueda separarse del líquido de lavado sin que la suciedad se deposite en él. Esta acción se logra gracias a que el detergente:

- ✓ Reduce la tensión superficial del agua, de manera que las moléculas de agua no se sienten atraídas mutuamente y pueden penetrar mejor en la superficie a limpiar.
- ✓ Poseen un polo lipófilo, que se combina bien con las grasas; y un polo hidrófilo, que se combina bien con el agua. Estas propiedades hacen que la suciedad adherida a tejidos sea desprendida de los mismos, de forma que el agua arrastra todo el conjunto.

La formulación química de un detergente involucra diferentes compuestos que pueden ser clasificados esencialmente en tres categorías [1]: tensoactivos, coadyuvantes, y complementarios.

La presencia de estos compuestos en los detergentes sintéticos producen una situación amenazadora ya que las sustancias activas utilizadas no se degradan biológicamente con la suficiente rapidez. La acumulación de estos compuestos, afecta gravemente los procesos de auto limpieza del agua y es por esto que muchos países tomaron decisiones de tipo legal en lo que concierne la producción y comercialización de detergentes.

#### 1.1.1. Detergentes Biodegradables

Los componentes de este tipo de detergentes son fácilmente transformados por la naturaleza, su fórmula no contiene fosfatos que producen un desequilibrio en el ecosistema. Por lo tanto son mucho más "saludables" para el planeta.

Un compuesto biodegradable, es aquel que al entrar en contacto con el suelo o el agua, es utilizado por los organismos como sustrato o fuente de energía. Lo transforman, mineralizándolo en el mejor de los casos como CO<sub>2</sub> o agua siendo estos dos productos inocuos para la naturaleza.

Según la legislación colombiana vigente (resolución 1974 del 2008, Ministerio de la Protección Social), en un paquete de detergente se puede poner la palabra "biodegradable", si el tensoactivo deja de tener un 90% de su propiedad de disminuir la tensión superficial del agua 28 días después de ser vertido a la fuentes hídricas. Por otro lado, la ley no dice nada del resto de ingredientes, que pueden llegar a significar un 80% del detergente [2].

## **1.2. TENSOACTIVOS**

Los tensoactivos, son también llamados surfactantes o agentes de superficie activa. Su principal característica es que disminuyen la tensión superficial del medio donde se encuentran inmersos gracias a que poseen una estructura molecular dual. Esta estructura, está compuesta por una parte hidrófila que se caracteriza por mostrar atracción hacia disolventes polares, sobretodo agua; y una parte lipófila que presenta una afinidad por disolventes orgánicos apolares. Frecuentemente la parte lipófila está constituida por una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo o alquil-benceno, mientras que la parte hidrófila, puede estar formada por átomos de oxígeno, azufre, fosfato o nitrógeno; incluyendo grupos funcionales como alcoholes, ésteres, éteres, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc.[3]

Gracias a su naturaleza dual tienden a estar en la superficie, sumergiendo la parte polar en el agua y la apolar fuera de ella. Al colocarse en la superficie, el tensoactivo rompe los puentes de hidrógeno del agua, disminuyendo la tensión superficial de la misma. No todas las moléculas duales tienen carácter tensoactivo, para ello se debe cumplir:

1. Que la cadena lipófila tenga al menos 8 átomos de carbono (cuanto más larga mayor carácter lipófilo). La presencia de dobles enlaces o ciclos disminuye la afinidad apolar.

2. Que exista una polaridad mínima. Es decir, una relación entre el carácter lipófilo e hidrófilo, entre mas polaridad mejor.
3. Que pueda formar agregados micelares. Las micelas son estructuras ordenadas con diferentes geometrías y con capacidad de secuestrar a los agentes de suciedad (clave de la limpieza).

### 1.2.1. Propiedad HLB de los tensoactivos

Para cuantificar la naturaleza dual de los tensoactivos, Griffin (1949) [4], propuso una escala arbitraria de valores conocida como balanza hidrófila, lipófila (HLB de sus siglas en inglés Hydrophilic, Lipophilic Balance). En esta escala, cuanto más alto es el valor, mayor es el carácter hidrofílico del tensoactivo. En la tabla 1, se muestran algunas aplicaciones de los tensoactivos según su valor de HLB.

*Tabla 1. Aplicabilidad de los tensoactivos en función del parámetro HLB*

<b>HLB</b>	<b>USOS</b>
1-3	Antiespumantes
3-8	Emulsiones (agua en aceite)
7-9	Agentes Humectantes
8-16	Emulsiones (aceite en agua)
13-16	Detergentes
15-20	Solubilizantes

### 1.2.2. Biodegradabilidad de los tensoactivos

Los tensoactivos pueden tener una estructura ramificada o lineal; los tensoactivos ramificados no son biodegradables y por lo tanto pueden generar riesgos para el medio ambiente. Los tensoactivos alquilbencenosulfatos de cadena ramificada (ABS) son biológicamente duros y mas tóxicos que los tensoactivos alquilbencenosulfonatos de cadena lineal (LAS).

Aunque las bases químicas de la biodegradación de los agentes tensoactivos continúa siendo estudiada, dentro de los últimos avances se han determinado las siguientes características generales:

- La estructura química del grupo lipófilo, es el factor principal del control de la biodegradabilidad; un alto grado de ramificación, en especial un grupo alquilo terminal, inhibe la biodegradación.
- La naturaleza del grupo hidrófilo tiene un efecto menor sobre la biodegradabilidad.
- Cuanto mayor sea la distancia entre los grupos hidrófilo y lipófilo, mayor es la tasa de degradación primaria

Debido a la baja biodegradabilidad de los tensoactivos ramificados, las autoridades sanitarias presionaron a las empresas para que desarrollaran nuevos procesos en miras a obtener tensoactivos de cadenas lineales.

Actualmente, la demanda de tensoactivos está cubierta por menos de diez tipos, siendo los alquilbencenos sulfonados de cadena lineal (LAS), sulfatos de alcoholes grasos (FAS), los ésteres sulfatados de alcoholes grasos (FAES), alcoholes grasos etoxilados (FAEO), alcoholes grasos de origen natural y los jabones los que ocupan las primeras posiciones [5].

### **1.3. ALCOHOLES GRASOS**

En el caso específico de los alcoholes grasos, estos últimos han adquirido creciente importancia en el mercado de detergentes debido a sus excelentes propiedades de lavado y a su mayor biodegradabilidad. Hoy en día, los alcoholes grasos derivados de recursos renovables son de gran importancia ya que pueden ser utilizados directamente o como base para la producción de otros tensoactivos; tales como sulfatos de alcohol, éter-sulfatos, alcoholes etoxilados y alquilpoliglucosidos [6]. Por este motivo los alcoholes grasos han sido un objeto de estudio en lo que concierne a su producción.

Los alcoholes grasos tienen dos vías para su producción, la oleoquímica y la petroquímica. Cuando se derivan de aceites naturales, se obtienen por hidrogenación catalítica de ésteres metílicos o ácidos grasos. Por la vía petroquímica los alcoholes grasos sintéticos, se obtienen a partir de materias primas como el etileno, oleofinas y parafinas.

Los alcoholes naturales presentan algunas ventajas cuando se comparan con respecto a los alcoholes sintéticos. Así por ejemplo, se ha demostrado que bajo las mismas condiciones, diferentes clases de tensoactivos de origen natural a base de ácido láurico y mirístico, tienen una biodegradabilidad del 99%, mientras que su contraparte sintética alcanza valores que fluctúan entre 84 y 93% [7].

## **2. ANTECEDENTES PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS**

Los alcoholes grasos provenientes de fuentes naturales pueden ser obtenidos en forma general de aceites vegetales, a partir de: transesterificación del aceite para formar ésteres metílicos, o por hidrólisis del aceite para obtener los correspondientes ácidos grasos libres; los cuales, en ambos casos, son sometidos a un proceso de hidrogenación [8]. Otra alternativa es la reducción directa del aceite con sodio metálico, pero este método hoy en día no es aplicado debido al riesgo que implica el manejo de este último.

Las tecnologías actuales para la producción de alcoholes grasos naturales están basadas principalmente en la hidrogenación catalítica, bien sea ácidos grasos libres, ésteres metílicos o ésteres grasos de cadena larga [9]. Aunque es posible la hidrogenación directa de los triglicéridos, los subproductos obtenidos no representan una opción atractiva desde el punto de vista comercial. Además los requerimientos de hidrógeno y el gasto de catalizador aumentan, por lo tanto, la hidrogenación directa de triglicéridos no se usa industrialmente [10].

### **2.1. METODOS DE HIDROGENACION**

Existen básicamente 3 métodos industriales para la realización del proceso de hidrogenación, y su selección depende principalmente de las condiciones de la materia prima a procesar [9].

#### **2.1.1. Hidrogenación en fase gaseosa**

Este proceso es usado preferiblemente para ésteres metílicos con una longitud de cadena de 12-14 átomos de C. Requieren relaciones molares hidrogeno-éster aproximadamente de 600. Normalmente se usan catalizadores de cobre/zinc (Cu/Zn) o cobre/cromo (Cu/Cr) mezclados en forma de óxido y soportados sobre un lecho fijo [10].

Las condiciones de operación son de aproximadamente 10 MPa y 230 a 250 °C, con una velocidad espacio líquido (LHSV) de alrededor de 0,3 l/l\*h. Los rendimientos de alcohol alcanzados son > 99% y la cantidad de catalizador es de aproximadamente 0,3% en peso de la corriente de alimentación [10]. El producto es separado en una fase gaseosa y una fase líquida. La fase gaseosa hidrógeno H<sub>2</sub>, es reciclado y la fase líquida es separada por destilación a fin de obtener corrientes individuales de alcohol graso y metanol [9].

### **2.1.2. Hidrogenación en fase líquida**

En este proceso, los productos que se reducirán se utilizan en su forma líquida, por tanto es conveniente para sustratos no vaporizables tales como ésteres de cera y ácidos grasos. Las relaciones molares H<sub>2</sub>/Ester son de alrededor de 100. La reacción se lleva a cabo entre 20 y 30 MPa y temperaturas cercanas a 250 °C, con una velocidad de espacio líquido (LHSV) de aproximadamente 0,2 l/l\*h. Los catalizadores son a base de cobre, de cobre/zinc en forma óxidos mixtos y en general soportados sobre sílice. La cantidad de catalizador es de un 0,3% en peso de la corriente de la alimentación. El tratamiento posterior del producto es idéntico al de la fase gaseosa [10].

### **2.1.3. Hidrogenación en fase suspendida**

Este proceso es aplicable tanto a ésteres metílicos como a ácidos grasos, en éste el catalizador se alimenta en forma de polvo, en la corriente de hidrógeno. Utiliza relaciones molares H<sub>2</sub>/Ester de aproximadamente 50. La reacción se lleva a cabo aproximadamente a 25 MPa y 250 a 300 °C en presencia de un catalizador por lo general de Cu-Cr. La LHSV es de aproximadamente 1 l/l\*h. En cuanto a lo que concierne a la separación, esta última es igual a la descrita anteriormente. El rendimiento del proceso es del 99%, debido a que el catalizador inactivado es mezclado continuamente con catalizador activado, manteniéndose de esta manera la actividad del catalizador en un valor constante [10].

## 2.2. TECNOLOGIAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS.

Para realizar una propuesta del proceso de producción de alcoholes grasos, es necesario conocer las tecnologías de punta que son competitivas y atractivas económicamente. En la industria oleoquímica internacional, existen varias empresas que han desarrollado sus propias tecnologías para la producción de alcoholes grasos. Entre los grandes fabricantes figuran Davy Process Technology, Lurgi, Kao Corp, Procter and Gamble, Cognis (Henkel). En la tabla 2, se resume cada una de las tecnologías empleadas industrialmente, identificando la materia prima usada, el tipo de catalizador y las condiciones de operación en las que se lleva a cabo el proceso.

Tabla 2. Tecnologías para producción de alcoholes grasos [9-12].

Compañía	Sistema de catálisis	CAT	Materia prima	Relación de alimentación	Vel. (LHSV)	Condiciones de Operación	
				mol H <sub>2</sub> /mol éster	l/l*h	P (Bar)	T (°C)
DAVY PROCES TECHNOLOGY	Lecho Fijo	Cu/Zn	Esteres metílicos de ácidos grasos	600	0,3	40	220
LURGI	"Slurry"	Cu/Cr	ácidos grasos	50	1	300	280
LURGI	Lecho Fijo	Cu/Cr	Esteres metílicos de ácidos grasos	100	0,4	250	210
LURGI	Lecho Fijo	Cu/Cr	Esteres grasos	100	0,4	250	250
KAO CORP	"Slurry"	Cu/Cr	Esteres metílicos de ácidos grasos	100	0,75	245	285
KAO CORP	"Slurry"	Cu/Fe-Al	Esteres metílicos de ácidos grasos	200	0,75	250	275
(P & G) Procter & Gamble	"Slurry"	Cu/Cr	Esteres metílicos de ácidos grasos	50	10	300	250
COGNIS	Lecho Fijo	Cu/Cr	Esteres metílicos de ácidos grasos	100	1,5	250	228
HENKEL	Lecho Fijo	Cu-Cr+Ba+	Trigliceridos	200	1	100	200
HENKEL	Lecho Fijo	Cu/Zn	Trigliceridos	200	-	200-280	200-230
HENKEL	Lecho Fijo	Cu/Zn	Esteres metílicos de ácidos grasos	100	1,5	250	240
HENKEL	Lecho Fijo	Cu+Cr+Mn+Ba	Esteres metílicos de ácidos grasos	100	1,5	250	240

## **2.3. TECNOLOGIA PROPUESTA PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS**

Para Laboratorios Industriales y Ambientales S.A., es de gran importancia la innovación continua de sus productos, y dentro de sus expectativas está lograr que éstos tengan características que no perjudiquen el medio ambiente. La idea básica es la de incorporar en la formulación de sus detergentes agentes tensoactivos de alta biodegradabilidad. Adicionalmente la empresa desea autoabastecerse o producir sus propios alcoholes a partir de recursos renovables. Para ello, se propone implementar procesos de producción económicamente viables y altamente amigables con el medio ambiente.

Queda claro entonces, que la consecución de estos objetivos está íntimamente ligada con el análisis de los procesos existentes con miras a optimizarlos.

### **2.3.1. Análisis de tecnología propuesta**

Como se describió anteriormente, para la producción de alcoholes grasos existen diversas tecnologías aplicadas industrialmente, cuya principal diferencia es la materia prima de partida. Lurgi es una compañía alemana, que durante los últimos años ha desarrollado 3 rutas para la obtención de alcoholes grasos. El método de ésteres de cadena larga es la última de las tecnologías desarrolladas por la compañía, en el cual se combinan las ventajas de procesos precedentes. Con este último desarrollo se logra una reducción en inversión, costos de operación y mantenimiento, lo que hace a este esquema tecnológico altamente rentable. Además, existe la opción de poder comercializar ácidos grasos sin requerir procesos adicionales para la recuperación de metanol y purificación del producto [12].

En este proceso el aceite vegetal se somete a una etapa de lipólisis alcalina para así obtener una mezcla de ácidos grasos libres y glicerina. Esta mezcla de ácidos grasos es separada por fraccionamiento, donde algunas de las fracciones como las de C16/C18 pueden ser comercializadas y las otras serán usadas para la producción del alcohol graso de interés específico. En este proceso, sólo la fracción de ácido graso deseado como alcohol graso, se somete a una reacción de esterificación con el alcohol graso

reciclado para así obtener la cera; a continuación el agua de reacción se evacua de la planta y el éster se conduce al reactor de hidrogenación de lecho fijo. [11]

Pese a la alta rentabilidad del esquema tecnológico, éste presenta dos desventajas:

- ✓ La primera es que es necesario implementar una planta de tratamiento para mitigar los efectos tóxicos del catalizador antes de su disposición final.
- ✓ La segunda, es que a las condiciones de operación actuales (250°C), los ácidos grasos insaturados tienden a oxidarse lo que repercutirá en la producción final de estos últimos.

Una posible solución a estos inconvenientes podría ser el empleo de catalizadores enzimáticos, que reemplacen a los catalizadores actualmente empleados en las etapas de hidrólisis y esterificación.

### 3. METODOLOGIA

Con el fin de estudiar la posibilidad de usar un biocatalizador durante el proceso de producción de alcoholes grasos, se plantearon las siguientes etapas figura 1:



Figura 1. Esquema metodológico del estudio

### **3.1. ELECCION DE LA MATERIA PRIMA**

Se ha demostrado que los tensoactivos provenientes de cadenas saturadas de 12-14 átomos de carbono son más biodegradables, siendo preferible el empleo de cadenas de 12 átomos de carbono como las presentes en el ácido láurico.

Los niveles más altos de este tipo de ácido, se encuentran en el aceite de coco, el cual contiene cerca del 90% de ácidos saturados, de los cuales el 50% corresponde al ácido láurico. Por esta razón se propone el aceite de coco como materia prima. La cantidad de ácidos grasos presentes y las propiedades fisicoquímicas del aceite de coco se pueden observar en las tablas 1 y 2 del ANEXO A.

### **3.2. ELECCION DEL BIOCATALIZADOR**

Las enzimas son sustancias de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas siempre que sean termodinámicamente posibles, por lo que se les denominan biocatalizadores.

En los últimos años, su empleo ha aumentado considerablemente gracias a las ventajas que ellas ofrecen cuando se les compara con procesos químicos convencionales. Entre las principales ventajas se pueden citar: su alta selectividad y especificidad, pueden ser empleadas en condiciones de reacción suaves (temperatura y presión ambiental o cercana a ellas en la mayoría de los casos, pH de fácil regulación), evitan la formación de productos secundarios típicos de procesos químicos. La recuperación del biocatalizador es fácil y genera menos residuos. Por todos estos motivos actualmente las enzimas son usadas comercialmente en un sin fin de aplicaciones.

En función a su acción catalítica específica, las enzimas se clasifican como se muestra en la tabla 3. De la que se puede concluir, que el biocatalizador apropiado para efectuar el tipo de reacciones de interés son las hidrolasas, de las cuales se destacan las lipasas gracias a su alta versatilidad, como será expuesto a continuación.

Tabla 3. Clasificación de las enzimas según su acción catalítica

FUNCIONES Y CLASIFICACION DE LAS ENZIMAS		
CLASE	FUNCION	SUBCLASES MAS IMPORTANTES
Oxido-reductasas	Catalizan reacciones de oxidoreducción. Tras la acción catalítica quedan modificados en su grado de oxidación por lo que deben ser transformados antes de volver a actuar de nuevo.	Deshidrogenasas, Aminooxidasas, Deaminasas, Catalasas
Transferasas	Transfieren grupos activos (obtenidos de la ruptura de ciertas moléculas) a otras sustancias receptoras.	Transaldolasas Transcetolasas Transaminasas
Hidrolasas	Catalizan reacciones de hidrólisis.	Glucosidasas Lipasas Peptidasas Estereasas Fosfatasas
Isomerasas	Actúan sobre determinadas moléculas obteniendo de ellas sus isómeros de función o de posición.	Isomerasas de azúcar, Epimerasas, Mutasas
Liasas	Realizan la degradación o síntesis de los enlaces denominados fuertes sin ir acoplados a sustancias de alto valor energético.	Aldolasas Decarboxilasas
Ligasas	Realizan la degradación o síntesis de enlaces fuertes mediante el acoplamiento a sustancias ricas en energía como los nucleosidos del ATP	Carboxilasas Peptidosintetasas

### 3.2.1. Lipasas

Pertencen a un grupo de enzimas hidrolíticas cuya función biológica es catalizar la hidrólisis de triglicéridos para obtener como productos finales ácidos grasos y glicerol

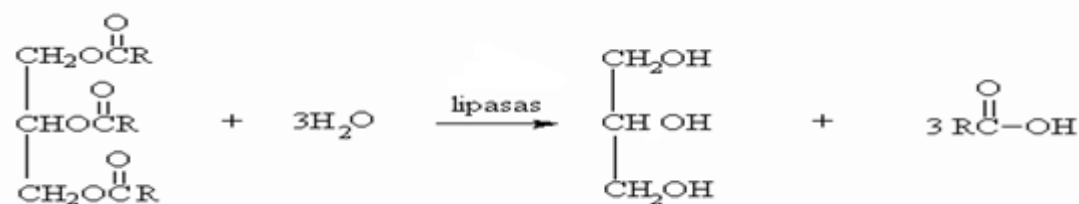


Figura 2. Reacción de hidrólisis catalizada por lipasas

Adicional a su función biológica (hidrólisis), las lipasas son también capaces de catalizar la reacción inversa, es decir esterificación en ambientes microacuosos. El equilibrio entre la reacción directa (hidrólisis) y la inversa (síntesis) está determinado por la actividad del agua en el medio de reacción.

### 3.2.1.1. Especificidad de la lipasa

La capacidad de las lipasas para actuar de forma selectiva sobre diferentes sustratos, viene determinada por las propiedades de la enzima a nivel molecular, la estructura del sustrato y por los factores que afectan la unión enzima – sustrato.

En general se distinguen los siguientes tipos de especificidad:

- **REGIOESPECIFICIDAD:** Se define como la capacidad de la lipasa para discriminar entre las posiciones externas (1 y 3) y la posición interna (2) del esqueleto de los triglicéridos. Así se puede hablar de lipasas específicas sn-1,3 o específicas sn-2, aunque también existen algunas lipasas no específicas.
- **TIPOESPECIFICIDAD:** La mayoría de lipasas son selectivas respecto de un ácido, o más bien, una clase de ácidos, con longitudes de cadena y grados de insaturación definidos. Esta especificidad viene determinada por la adecuada acomodación de la cadena carbonada del ácido graso en el centro activo de la enzima.
- **ESTEREOESPECIFICIDAD:** Las lipasas son capaces de diferenciar entre moléculas de sustrato enantiómeras, cuando se trata de sustratos quirales, e incluso diferenciar entre las posiciones sn-1 y sn-3 en sustratos proquirales. Prácticamente la totalidad de las lipasas ensayadas sobre triglicéridos proquirales presentan esta propiedad en mayor o menor medida.

Para realizar la selección de la lipasa que va a ser usada como catalizador en los procesos de hidrólisis y esterificación, se debe tener en cuenta, que ella no sea regioespecífica y adicionalmente tener afinidad por longitudes de cadena entre 12-16 átomos de carbono. En las tablas 4 y 5 se puede apreciar una clasificación de las lipasas de acuerdo con su especificidad y actividad catalítica.

Tabla 4. Clasificación de lipasas según su especificidad

TIPO DE ESPECIFICIDAD	LIPASAS
Regioespecificidad sn-1,3	Aspergillus Niger
	Lanuginosus
	Mucor Miehei
	Rhizopus Arrhizus
	Rhizopus Oryzae
	Rhizopus delemar
	Thermomyces
Regioespecificidad sn-2	Geotrichum Candidum
No regioespecificas	Candida Rugosa
	Crhomobacterium Viscosum
	Pseudomonas Glumae
	Humícula Lanuginosa
Tipoespecificidad (ácidos grasos de cadena corta)	Mucor Miehei
Tipoespecificidad (ácidos grasos de media-larga)	Rhizopus delemar
Esteroespecificidad Sn-1	Mucor Miehei
Esteroespecificidad Sn-3	Cutinasa de Fusafium Solani
Esteroespecificidad Sn-3 dependiendo del sustrato	Candida Antártica B.

Tabla 5. Lipasas comerciales y sus aplicaciones industriales

FUENTE	ACTIVIDAD
Mucor Miehei	Actividad esterásica principalmente, hidroliza trigliceridos y produce niveles altos de acidos grasos de cadena corta, minimizando la producción de acidos grasos de cadena larga
A. Niger	La enzima hidrolisa grasa y aceites que generalmente ocupan las posiciones 1-3. Es una preparación en polvo comunmente usada como fuente de lipasa para suplementos dieteticos cuando no se desea una lipasa de origen animal
Rhizopus Oryzae	Esta enzima produce grandes cantidades de ácidos grasos de cadena corta, pero no tantos de cadena larga como la lipasa derivada del A. niger o la lipasa pancreática. Es una buena opción para producir crema modificada enzimaticamente
Candida Rugosa	Es una lipasa agresiva que puede hidrolizar más del 90% de los triglicéridos a ácidos grasos. Es más efectiva si las temperaturas de trabajo no exceden los 35 °C. Esta preparación no es de uso común en sistemas alimenticios

De acuerdo a las tablas mostradas y según referencias que se tienen registradas en estudios realizados previamente, la lipasa apropiada para las reacciones de hidrólisis y esterificación es la *Candida rugosa*.

Esta lipasa tiene una actividad de hidrólisis mayor al 90%, además no es específica y ataca cualquier posición, debido a estas características se ha convertido en una de las enzimas más utilizadas industrialmente; gracias a su gran versatilidad puede ser empleada en reacciones de síntesis. De lo expuesto, se puede inferir que puede ser utilizada como catalizador en los dos tipos de reacciones que se realizarán (hidrólisis y esterificación) [13].

### **3.3. CONSECUION DE LA CINETICA**

El objeto principal del análisis cinético, es el de anticipar los perfiles de conversión que se presentarían si las reacciones fueran catalizadas con la lipasa. Es de anotar, que las condiciones de reacción (cantidad de catalizador y relación volumétrica de sustratos) fueron exactamente las mismas a las empleadas en los procesos convencionales que actualmente se encuentran trabajando para la producción de alcoholes grasos. Una vez conocidos los perfiles, se procederá a hacer un análisis de la conveniencia de emplear una síntesis biocatalítica sobre una catálisis convencional.

#### **3.3.1. Hidrólisis aceite de coco**

En la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron estudios cinéticos del aceite de coco específicamente. Sin embargo, se encontró un estudio realizado por Al-Zuhair *et al.* (2002)[14], sobre la cinética de hidrólisis enzimática de aceite de palma catalizada con la lipasa de *Candida rugosa*. Según lo expuesto por el autor, el modelo cinético, puede ser aplicado a cualquier reacción de hidrólisis catalizada con lipasas. La única limitante es que las constantes propias del modelo sean conocidas o evaluadas para el biocatalizador y sustrato empleados.

Al hacer un análisis comparativo del medio de reacción estudiados por Al-Zhuair *et al* y el de este estudio, se pueden observar las siguientes similitudes:

- ✓ En ambos casos el biocatalizador empleado es la lipasa *Candida rugosa*

- ✓ El sustrato empleado por Al-Zhuair *et al.* es aceite de palma, el cual se caracteriza por tener básicamente ácidos grasos saturados en su estructura triglicéridica; de los cuales el más representativo es el ácido palmítico (16 átomos de carbono). En nuestro caso, aceite de coco, ocurre la misma situación con la diferencia que el ácido más representativo en la estructura triglicéridica es el láurico (12 átomos de carbono) ver ANEXO B.

En consecuencia, se puede concluir que ambos medios de reacción (Al-Zhuair *et al.* y el nuestro) son similares desde el punto de vista estructural de los sustratos a hidrolizar, ya que en ambos casos los ácidos grasos representativos de la estructura triglicéridica son ácidos grasos saturados de cadena larga.

Debido a lo anteriormente expuesto, se puede hacer la siguiente hipótesis de trabajo: “los valores de las constantes cinéticas obtenidas por Al-Zhuair *et al.* para el aceite de palma y registradas en la tabla 6, son extrapolables al caso concreto de la hidrólisis del aceite de coco”.

Tabla 6. Constantes cinéticas y área interfacial para la reacción de hidrólisis [15]

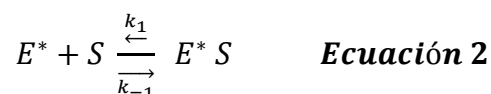
Parámetros	$k_{cat}^*$	$k_e$	$k_d/k_p$	$a_z$
Valores	0,0018 (1/min)	5,65 (mol/m <sup>3</sup> )	$7,7 \times 10^7$ (1/m <sup>2</sup> )	$0,024 \omega^{0,6} T^{1,7} \Phi / (1+3\Phi)$

El modelo cinético obtenido se basa en el siguiente mecanismo de reacción:

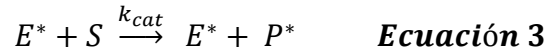
- El primer paso, es la adsorción reversible de la enzima en la interface para producir un producto intermedio de la enzima E\*.



- En el segundo paso, el sustrato libre, S, se une a la enzima adsorbida para producir un complejo sustrato-enzima, E\* S.



- En el tercer paso, este complejo genera el producto, P\*, al tiempo que libera la enzima en su forma E\*.



- Finalmente el producto, P\*, se desorbe dando lugar al producto, P.

Con el fin de desarrollar las ecuaciones del modelo, se supone que:

- La velocidad de adsorción (Ecuación 1) es proporcional a la concentración de enzima libre (E) y al área específica de la interface libre ( $a$ ).
- La concentración del complejo enzima-sustrato y la enzima adsorbida son constantes,
- La concentración del producto en la interface (P\*) se supone proporcional a la concentración del producto libre (P).
- La concentración de enzima no excede 10% en peso.

Bajo estas consideraciones, el modelo cinético que representa la velocidad de hidrólisis puede expresarse como:

$$v = \frac{k^*_{cat} (E_t)_m S}{k_e \left[ \left( \frac{k_d}{k_p a_t^2} \right) + 1 \right] + S} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde,  $k^*_{cat}$  es la constante del catalizador en ( $\text{min}^{-1}$ ),  $(E_t)_m$  es la concentración másica total de enzima en  $\text{g/m}^3$ ,  $k_e$  es la constante de equilibrio para el paso de formación del complejo E\*S en  $\text{mol/m}^3$ ,  $k_d$  es la constante de desorción en  $\text{min}^{-1}$ ,  $k_p$  es la constante de adsorción en  $\text{m}^2/\text{min}$  y  $a_t$  es el área específica interfacial en  $\text{m}^{-1}$ .

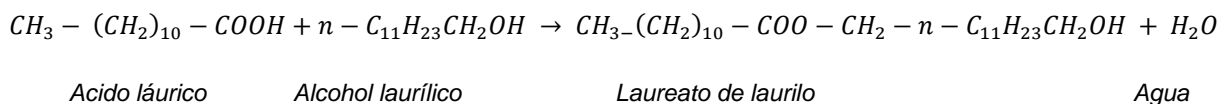
En la ecuación 4,  $a_t$  representa el área específica interfacial, la cual según varios autores [16-17], es proporcional a la fracción volumétrica de aceite ( $\phi$ ), la temperatura y la velocidad de agitación (Ecuación 5).

$$a_t = \frac{0,024\omega^{0,6}T^{1,7}\phi}{(1+3\phi)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $\omega$  es la velocidad de agitación (rpm),  $\Phi$  es la fracción volumétrica de sustrato y T la temperatura (K). Para este estudio la velocidad de agitación se fijará en 1300 rpm. La elección del valor de velocidad de agitación no es arbitraria, ésta se fundamenta en el hecho que Al-Zhuair *et al.* demostraron que bajo estas condiciones la hidrólisis presenta los mejores porcentajes de conversión

### 3.3.2. Esterificación del ácido graso

La reacción de esterificación específica para este estudio, (ácido láurico + alcohol laurílico), se muestra a continuación:-



### Ecuación 6

Los estudios encontrados de esterificación catalizada con lipasa *Candida rugosa*, no hacen referencia a esta reacción como tal; por tanto no se cuentan con las constantes cinéticas específicas. Sin embargo, diferentes autores [18,19] han reportado valores de constantes cinéticas para reacciones de esterificación que involucran ácidos y alcoholes grasos. La información obtenida se encuentra resumida en las tablas 4 y 5 del ANEXO C.

Como resultado de la falta de información cinética para el estudio de la reacción de esterificación, entre el ácido láurico y el alcohol laurílico, se eligió el modelo que mejor se ajustara, basado en los siguientes criterios:

- Similitud estructural; serán seleccionados los valores cinéticos correspondientes a un ácido y alcohol graso de cadena larga, con una diferencia no muy marcada en el número de átomos de carbono del ácido láurico y el alcohol laurílico.
- Se utilizarán los resultados de trabajos que empleen la lipasa de *Candida rugosa* como biocatalizador.

De acuerdo a esto, el modelo más apropiado para describir el comportamiento cinético de la reacción de esterificación entre el ácido láurico y el alcohol laurílico es el propuesto por Zaidi *et al.* (2002) [18]. El modelo cinético se basa en un mecanismo de reacción de dos etapas.

a. En la primera, el ácido graso se une al sitio catalítico de la lipasa, para formar un complejo intermedio ácido-lipasa, el cual se isomeriza para formar un intermedio acil-enzima.

b. En la segunda etapa, el alcohol forma un complejo con el intermedio acil-enzima, el cual se isomeriza para producir un complejo lipasa-éster que finalmente libera el éster y la enzima.

Vale aclarar que este modelo cinético trabaja con una lipasa inmovilizada, a diferencia del proceso de la hidrólisis del aceite, el cual maneja la lipasa en forma libre. Bajo estas consideraciones, el modelo cinético que representa la velocidad de esterificación puede expresarse como:

$$v = \frac{v_m [R_1COOH][R_2OH]}{K_{mCOOH}[R_2OH](1 + [R_2OH]/K_{iOH}) + K_{mOH}[R_1COOH](1 + [R_1COOH]/K_{iCOOH}) + [R_1COOH][R_2OH]}$$

**Ecuación 7**

Donde la  $V_m$ , es velocidad máxima de reacción en mol/h.g;  $K_m (COOH)$  y  $K_m (OH)$  son respectivamente, las constantes de afinidad o constantes de Michael Menten para al ácido y el alcohol en mol/l;  $k_i(COOH)$  y  $k_i(OH)$  son respectivamente, las constantes que tienen en cuenta la inhibición por el ácido y el alcohol.

El modelo cinético (ecuación 7) fue simplificado, con el fin de obtener la siguiente ecuación de trabajo ver ANEXO D:

$$V = \frac{V_m [COOH]^2}{K_{m.(COOH)}[COOH] \left(1 + \frac{[COOH]}{K_{i.(OH)}}\right) + K_{m.(OH)}[COOH] \left(1 + \frac{[COOH]}{K_{i.(COOH)}}\right) + [COOH]^2}$$

**Ecuación 8**

Las constantes empleadas para el modelo son las siguientes:

Tabla 7. Parámetros cinéticos y termodinámicos para la esterificación del ácido oleico con alcohol oleico [18].

Parámetros	$V_m$	$K_m.(COOH)$	$K_m.(OH)$	$K_i.(COOH)$	$K_i.(OH)$
Valores	0,22 (mol/h g)	0,71 (mol/l)	0,42 (mol/l)	0,66 (mol/l)	0,60 (mol/l)

### 3.4. EVALUACION DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION

A partir de la cinética se plantearon los balances de masa para un reactor discontinuo, con una base de cálculo de 1 L, a fin de evaluar y encontrar los perfiles de concentración bajo diferentes condiciones de operación. Los ajustes realizados a cada uno de los modelos cinéticos empleados, se encuentran especificados en el ANEXO D.

### 3.5. COMPARACION DEL PROCESO INDUSTRIAL CON EL PROPUESTO

El objetivo de esta etapa, es efectuar una comparación directa entre las condiciones de operación del proceso industrial y las condiciones del proceso propuesto en este estudio, empleando la lipasa *Candida rugosa* como catalizador en las etapas de hidrólisis y esterificación.

En la figura 3 se muestra el esquema del proceso escogido para obtención de alcoholes grasos, "LURGI", el cual ha demostrado ser uno de los esquemas tecnológicos más eficientes.

En la tabla 8, se muestra un paralelo entre las condiciones de operación del proceso "LURGI" [20], y el proceso propuesto en este estudio.

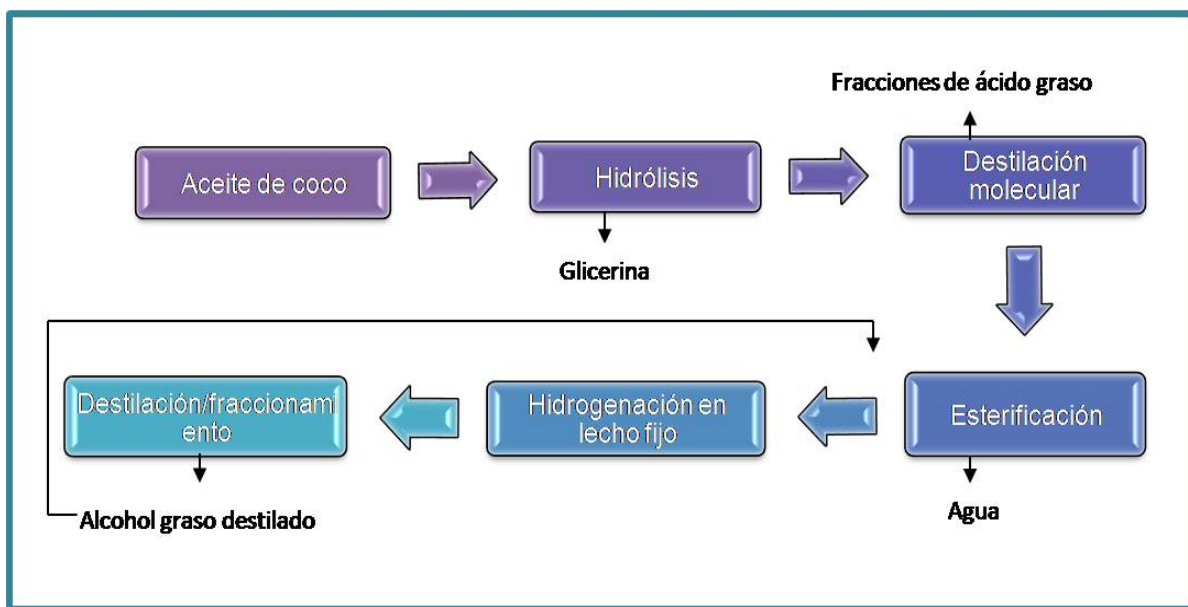


Figura 3. Proceso de obtención de alcohol graso, "LURGI".

Tabla 8. Comparativo del proceso LURGI y el proceso propuesto [20]

CONDICIONES DE OPERACION	HIDROLISIS		ESTERIFICACION	
	Proceso LURGI	Proceso propuesto	Proceso LURGI	Proceso propuesto
Relación volumétrica agua/aceite	40/60	40/60	50/50	50/50
Tipo de catalizador	Alcalino	Enzimático	Sin catalizador	Enzimático
% Catalizador	2%	2%	-	2%
Temperatura	250-260°C	45°C	130°C	60°C
Presión	-	1 atm	-	1 atm
% Conversión	99%	-	98%	-

#### 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

Cabe aclarar que los resultados obtenidos en este estudio, pueden diferir de los resultados que puedan llegar a obtenerse de forma experimental para los compuestos específicos de aceite de coco. Lo anterior se debe a que las constantes cinéticas utilizadas no corresponden específicamente a los compuestos producidos durante las

reacciones de hidrólisis y esterificación. Sin embargo estas diferencias se esperan que no sean significativas, ya que las consideraciones hechas durante la elección del modelo y sus constantes fueron cuidadosamente sopesadas.

#### **4.1. HIDROLISIS ENZIMATICA**

Como punto de partida, para el estudio de la cinética de hidrólisis del aceite de coco, se consideró que este último estaba constituido exclusivamente por el triglicérido homogéneo, trilaurina. Esta consideración se sustenta en el hecho que alrededor del 54% de los triglicéridos presentes en este aceite, están formados por unidades de ácido láurico.

Seguidamente, se evaluaron los perfiles de concentración de la trilaurina en un bioreactor de operación discontinuo. Las condiciones de trabajo para la obtención de los perfiles de concentración de trilaurina fueron las siguientes: (i) la relación volumétrica trilaurina/H<sub>2</sub>O fue de 40/60, (ii) la cantidad total de catalizador empleado fue de 2% en peso y (iii) la temperatura de reacción fue de 45°C.

Es de aclarar que las dos primeras condiciones fueron escogidas con el fin de reproducir las condiciones de operación de los procesos convencionales.

Los resultados obtenidos bajo las condiciones mencionadas se pueden apreciar en la figura 4. De esta figura se puede inferir que son necesarios 20 min para hidrolizar toda la trilaurina presente en el medio de reacción. A pesar de los buenos resultados obtenidos para la hidrólisis, hay que tener cuidado a la hora de interpretarlos en cuanto a la cantidad de ácidos grasos libres formados. Aunque se espera que estos últimos sean proporcionales a la cantidad de trilaurina hidrolizada, el modelo cinético empleado no contempla los productos de reacción intermedios (diacilgliceroles y monoacilgliceroles) que se puedan formar en el transcurso de la reacción.

Este resultado es interesante desde el punto de vista de la concepción de un proceso de hidrólisis biocatalítica ya que es posible la hidrólisis completa del triglicérido, en tiempos cortos y bajo condiciones de reacción moderadas.

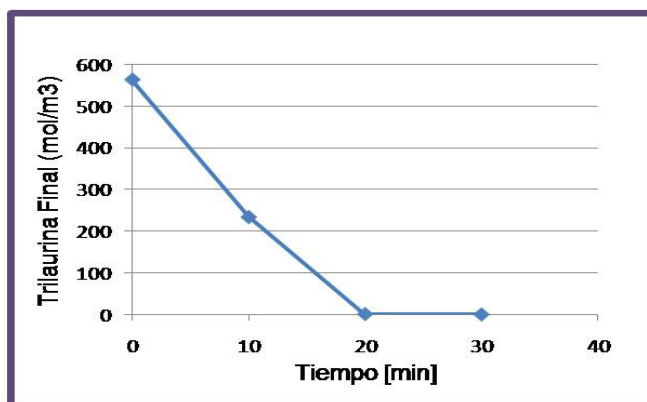


Figura 4. Concentración de trilaurina con respecto al tiempo en la reacción de hidrólisis

Cuando se comparan los porcentajes del proceso de hidrólisis biocatalítica, con los obtenidos del proceso convencional (tabla 8), se constata que el porcentaje de hidrólisis o grado de conversión del triglicérido restan idénticos. De esta manera queda claro que la implementación de una etapa de hidrólisis enzimática es una posibilidad que es viable desde el punto de vista de la conversión de reactivos. Adicionalmente la implementación de la etapa enzimática traerá consigo una disminución en los costos de funcionamiento, gracias a la disminución de las necesidades energéticas relacionadas con el manejo de temperatura.

Hasta este punto se ha determinado la viabilidad de implementar una etapa de reacción biocatalítica para la hidrólisis de aceite de coco. Sin embargo, no se puede garantizar que las condiciones de operación sean las mejores. Es por esto que a continuación se muestra la influencia de otros parámetros sobre el porcentaje de hidrólisis.

#### 4.1.1. Influencia de la cantidad de catalizador y la concentración de aceite en el porcentaje de hidrólisis.

Uno de los factores que limita la aplicación de los procesos de reacción catalizados por lipasas es el costo de éstas últimas. Es por esto que es necesario determinar la cantidad mínima de biocatalizador que garantice altos grados de conversión en tiempos cortos de reacción.

La figura 5 (a), muestra la influencia de la cantidad de catalizador sobre el porcentaje de hidrólisis, evaluado en un tiempo de reacción de 10 min. De esta figura se puede

constatar que un incremento en el biocatalizador por encima del 4%, no tiene efecto sobre el porcentaje de hidrólisis. Esta situación, observada por otros autores [15], puede atribuirse a un efecto de sobresaturación de la lipasa en la interface aceite-agua.

A pesar que el aumento del catalizador aumenta la velocidad de hidrólisis, se decide escoger un valor de 2% en peso. Esta decisión se basa en el hecho que un aumento de catalizador, solamente produce una ganancia en el tiempo de reacción de 10 min. Como consecuencia, es probable que sea mucho más económico mantener las condiciones de reacción durante dicho tiempo que aumentar la cantidad de catalizador en el medio.

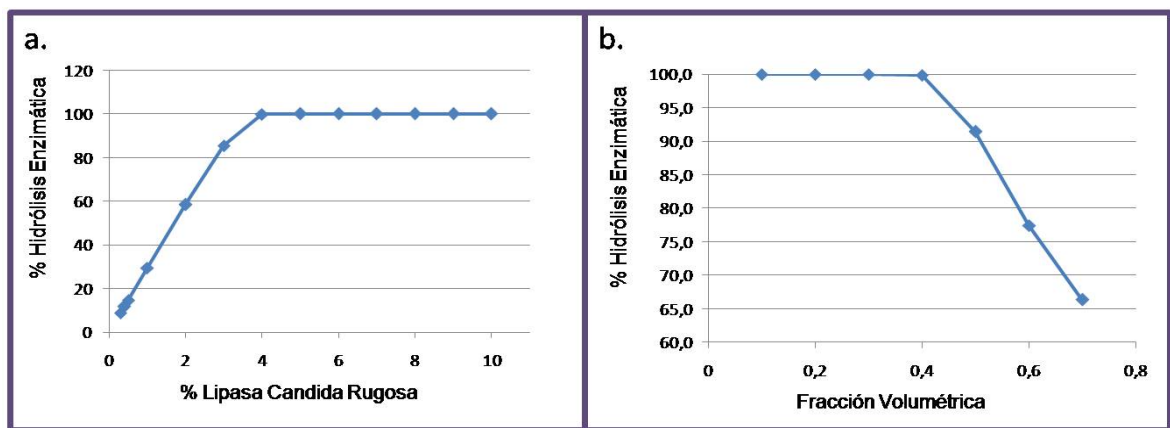


Figura 5. a) Influencia de la cantidad de lipasa y b) fracción volumétrica de sustrato en el porcentaje de hidrólisis.

Otro factor que tiene una incidencia directa sobre la velocidad de hidrólisis y los costos de producción, es la relación volumétrica triglicérido/agua. En la figura 5 (b), se puede apreciar la influencia que tiene esta variable sobre el porcentaje de hidrólisis cuando el medio de reacción es incubado durante 20 min y un 2% de catalizador empleado.

En esta figura se puede apreciar, que bajo las condiciones señaladas, el porcentaje de hidrólisis se mantiene en valores de un 100% cuando la relación volumétrica triglicérido/agua es inferior o igual a 0,4. Como era de esperarse, un aumento de esta relación genera una disminución del porcentaje de hidrólisis debido al hecho bien conocido que este tipo de reacciones trabajan mejor en condiciones de exceso de agua. Adicionalmente, de la figura se puede concluir que es posible disminuir los valores de la relación triglicérido/agua hasta valores de 0,1. Este resultado es interesante ya que la

reducción en esta relación genera una disminución en los costos de producción al disminuirse la cantidad de triglicérido empleado por cada batch.

## 4.2. ESTERIFICACION

El objetivo de esta fase fue el de determinar que tan factible es implementar una etapa de esterificación entre el ácido láurico y el alcohol laurílico, empleando como biocatalizador la lipasa de *Candida rugosa*. El procedimiento seguido fue similar al empleado durante la etapa de hidrólisis. Inicialmente se evaluó el modelo cinético en un bioreactor de 1L que opera en discontinuo, con una relación ácido/alcohol de 50/50 y 60°C.

Los resultados del perfil de concentración para el ácido láurico se pueden apreciar en la figura 6. En esta figura se puede observar que solamente son necesarios 90 min para conseguir una desaparición total de los ácidos grasos. De estos resultados se puede concluir, que es posible efectuar el proceso de esterificación catalizado por lipasa de *Candida rugosa* con el mismo grado de conversión al obtenido en el proceso convencional, tabla 8.

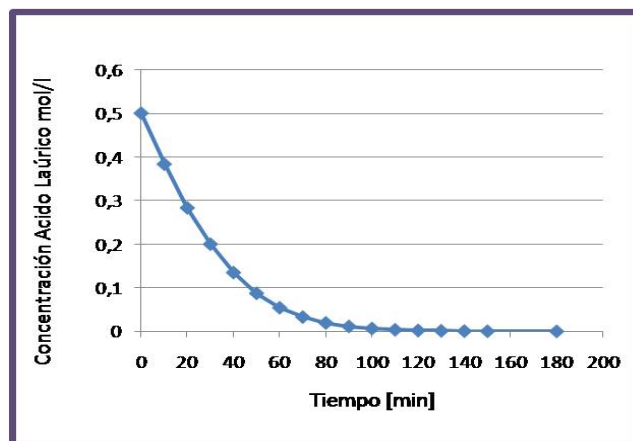


Figura 6. Perfil de concentración para el ácido láurico

### 4.2.1. Influencia de la cantidad de catalizador y de la concentración de alimento en el porcentaje de esterificación.

La figura 7, muestra la influencia de la cantidad de catalizador sobre el porcentaje de esterificación para un tiempo de reacción de 60 min. Se puede observar que el mayor porcentaje de esterificación es el obtenido con una concentración de lipasa de 4% en

peso. Concentraciones de lipasa por encima de 4% en peso, no influyen sobre el porcentaje de esterificación. Lo anterior podría deberse a una disminución del área superficial destinada para la catálisis como resultado directo de fenómenos de agregación [21].

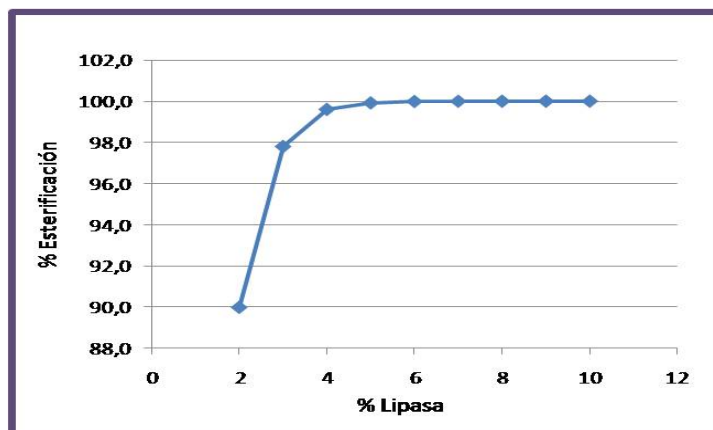


Figura 7. Influencia de la cantidad de lipasa en el porcentaje de esterificación.

Inicialmente, se pensó en evaluar el impacto que tiene la concentración de alimento sobre los porcentajes de esterificación. Sin embargo, del estudio bibliográfico efectuado, se pudo concluir que la mejor relación ácido/alcohol es la equimolar. En efecto, Zaidi *et al.* (2002) han demostrado que bajo condiciones equimolares (ácido/alcohol) se minimizan los efectos inhibitorios causados por los sustratos.

#### 4.2.2. Influencia de la temperatura

Otro factor que influye en el tiempo de reacción es la temperatura a la que se realiza la reacción, aunque en la literatura se encuentra reportado que este tipo de reacciones trabaja de manera óptima a temperaturas entre 45-60°C [19], los parámetros cinéticos con los que se ha trabajado en este estudio fueron determinados a 25°C, por lo que se espera que un cambio en esta variable tendrá un efecto significativo sobre la velocidad de esterificación.

## 5. CONCLUSIONES

El presente estudio muestra que con la implementación de una etapa de hidrólisis y esterificación, catalizada por la lipasa *Candida rugosa*, se puede obtener una conversión de triglicéridos de hasta el 99%.

La conversión alcanzada por la hidrólisis enzimática es equivalente, a la reportada en la literatura para el proceso de LURGI, en el cual se emplea un catalizador químico. Sin embargo, utilizar catalizadores químicos requiere condiciones de operación drásticas que pueden degradar el producto y afectar la pureza del mismo, por esta razón la implementación de enzimas como catalizadores es una muy buena alternativa.

Para las reacciones catalizadas con enzimas, un 4% de catalizador presente en la reacción reporta porcentajes de conversión hasta del 100%; un aumento de éste no representa ganancias significativas de producto y si generaría gastos de catalizador innecesarios.

Utilizando catalizadores enzimáticos en el proceso de hidrólisis bajo las mismas condiciones de operación del proceso industrial LURGI (2% de catalizador y 40% de sustrato), se obtienen conversiones del 99% con sólo 20 min de reacción.

La implementación de una etapa de esterificación catalizada por la lipasa *Candida rugosa*, demuestra que se pueden obtener altos porcentajes de conversión en periodos de tiempo cortos y condiciones de temperatura moderadas a diferencia del proceso de esterificación de LURGI, en el cual no se utiliza ningún catalizador y las temperaturas altas podrían llegar a degradar el producto.

## 6. RECOMENDACIONES

Es conveniente desarrollar experimentalmente cada una de las reacciones para determinar las constantes cinéticas específicas implicadas en la reacción de hidrólisis y esterificación.

Adicionalmente se debe evaluar el impacto del uso de la lipasa en forma inmovilizada sobre las velocidades de reacción y los costos de producción.

Finalmente, es necesario realizar un escalado de los datos que se obtengan experimentalmente, para determinar si el proceso puede ser llevado a cabo industrialmente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]Núñez Y. Tensoactivos y Auxiliares. ARTISAM., parte 2: 1-6, 2001.
- [2]Resolución número 1974 de 2008 (Junio 19), Ministerio de la Protección Social.
- [3]Sánchez L. Influencia del contraión en las propiedades biológicas de Tensoactivos aniónicos derivados de la N<sup>α</sup>-dioctanoil lisina: citotoxicida y ecotoxicidad *in vitro*. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Facultad de farmacia, 2006.
- [4]Muñoz M, Ochoa J, Fernández C. Formación de microemulciones inversas de acrilamida. Tesis doctoral, Universidad Alfonso X El Sabio, Escuela Politécnica Superior, 2005.
- [5]Lechuga M. Biodegradación de tensoactivos comerciales. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Departamento de Ingeniería Química, 2005.
- [6]Inciarte N. Agentes tensoactivos o surfactantes y su aplicación industrial. Tesis pregrado. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Núcleo de Zulia. Facultad fisicoquímica de superficies e hidrocarburos, 2009.
- [7]Jiménez I. Desarrollo de la metodología analítica para la determinación de tensoactivos y sus productos de degradación mediante diferentes técnicas separativas. Tesis doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Química Analítica, 2009.
- [8]Levinson I, Matthew C. Handbook of detergent, part F: Production. Ed: Uir Zoller. Pag 1-38, 2008.
- [9]Paba I, Gonzales M. Estudio de tecnologías para la producción de alcoholes grasos a partir de aceite de palmiste. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, 2009.
- [10] Voeste T, Buchold H. Production of fatty alcohols from fatty acids. Journal of the American Chemistry Society. 61: 350-352, 1984.
- [11] Tecnología de alcoholes grasos LURGI, [www.lurgi.com/website/fileadmin/user\\_upload/pdfs/12\\_Fettalkohol-ES.pdf](http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/pdfs/12_Fettalkohol-ES.pdf)
- [12] Grafahrend W. Of Lurgi AG describes the company's new wax ester fatty alcohol technology. Journal: Allbusiness and Company, 2006.

- [13] Restrepo E. Activación de *candida rugosa* para la esterificación de ácido oleico con n-butanol en isooctano. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química, 2005.
- [14] Al-Zuhair S, Hasan M, Ramachandran KB. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of palm oil by lipase. *Process Biochemistry*, 38: 1155-1163, 2003.
- [15] Al-Zuhair S, Ramachandran KB, Hasan M. High enzyme concentration model for the kinetics of hydrolysis of oils by lipase. *Chemical Engineering Journal*, 103: 7-11, 2004.
- [16] Alabasi C, Bertrand N, Riba JP. Enzymatic hydrolysis of sunflower oil in a standardised agitated tank reactor. *Bioprocess Eng*, 20:77-8,1999
- [17] Calderbank PH. Physical rate processes in industrial fermentation, Part I: the interfacial area in gas-liquid contacting with mechanical agitation. *Trans Inst Chem Eng*, 36:443, 1958.
- [18] Zaid A, Gainer JL, Carta G, Mrani A, Kadiri T, Belarbi Y, Mir A. Esterification of fatty acids using nylon-immobilized lipase in n-hexane: kinetic parameters and chain-length effects. *Journal of Biotechnology*, 93:209-216, 2002.
- [19] Dejan B, Dusan M, Slavica SM, Knezevic Z. The *Candida rugosa* lipase catalyzed synthesis of amyl isobutyrate in organic solvent and solvent-free system: A kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 38:11–16, 2006.
- [20] Gervajio G. Fatty acid derivatives from coconut oil, baileys industrial oil and fat products. Sixteen Edition. Ed: Fereidom Shahidi Copringht, 2005.
- [21] López Giraldo LJ, Laguerre M, Leconte J, Figueroa Espinoza MC, Barouh N, Barea B, Villeneuve P. Lipase-catalysed synthesis of chlorogenate fatty esters in solvent free medium. *Enzyme and Microbial Technology*, 41: 721-726, 2007.

## ANEXOS

### ANEXO A: COMPOSICION Y PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL ACEITE DE COCO

Tabla 1. Composición de ácidos grasos en el aceite de coco

Acidos Grasos	N° de Carbonos	% en peso de Aceite de Coco
<b>Saturados</b>		75-95
Caprónico	C06:0	< 1
Cáprico	C10:0	5-10
Mirístico	C14:0	12-20
Caprílico	C08:0	9-10
Láurico	C12:0	40-54
Palmitico	C16:0	6-10
Esteárico	C18:0	1-4
Araquídico	C20:0	< 0,2
<b>Monoinsaturados</b>		4-10
Palmitoléico	C16:1	< 2
Oleico	C18:1	4-10
<b>Poliinsaturados</b>		
Linoleico		1-2
Linolénico	C18:3	0,1

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de aceite de coco

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL ACEITE DE COCO	
Color	Amarillo pálido a marron
Olor	Típico
Punto de Fusión	23 a 26 °C
Punto de Ebullición	Desconocido
Punto de Inflamación	> 320 °C
Presión de vapor	a 20 °C < a 1 mbar
Densidad	a 60°C 0,88 g/ml
Indice de Saponificación	250 - 264 mg KOH/g
Indice de Yodo	9 g/g

## ANEXO B: COMPOSICION ACIDOS GRASOS DEL ACEITE DE PALMA

El aceite de palma es saturado hasta en un 50%, su composición en promedio es:

- 40-48% ácidos grasos saturados (principalmente palmítico)
- 37-46% ácidos grasos monoinsaturados (principalmente oleico)
- 10% ácidos grasos poliinsaturados.

## ANEXO C: CONSTANTES CINETICAS DE McCurdy (1994) y Zaidi et al. (1995), PARA LA REACCION DE ESTERIFICACION

Tabla 4. Parámetros cinéticos de esterificación de ácidos y alcoholes de McCurdy (1994) y Marty et al. (1992)

Acido	Acido Oleico				
	Alcohol	Metanol	Etanol	Butanol	Alcohol Oleílico
<i>V<sub>m</sub></i> (mol/h g de proteína)		0,57 (0,29)	0,009 (1,38)	0,19	0,22
<i>K<sub>m</sub></i> (COOH) mol/l		0,033 (0,013)	0,17 (0,45)	0,38	0,71
<i>K<sub>m</sub></i> (OH) mol/l		0,034 (0,016)	0,18 (0,6)	0,19	0,42
<i>K<sub>i</sub></i> (COOH) mol/l		0,71	0,53	0,78	0,66
<i>K<sub>i</sub></i> (OH) mol/l		0,003 (0,003)	0,058 (0,06)	0,23	0,6

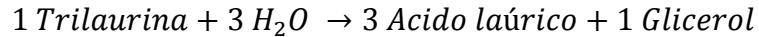
Tabla 5. Parámetros cinéticos de esterificación de ácidos y alcoholes de Zaidi et al. (1995).

Acido	Acido Oleico		Alcohol Oleílico		
	Alcohol	Acido Láurico	Acido Oleico	Acido Butanoico	Acido Oleico
<i>V<sub>m</sub></i> (mol/h g de proteína)		0,57 (0,29)	0,009 (1,38)	0,19	0,22
<i>K<sub>m</sub></i> (COOH) mol/l		0,033 (0,013)	0,17 (0,45)	0,38	0,71
<i>K<sub>m</sub></i> (OH) mol/l		0,034 (0,016)	0,18 (0,6)	0,19	0,42
<i>K<sub>i</sub></i> (COOH) mol/l		0,71	0,53	0,78	0,66
<i>K<sub>i</sub></i> (OH) mol/l		0,003 (0,003)	0,058 (0,06)	0,23	0,6

## ANEXO D: CALCULOS Y AJUSTES DEL MODELO CINETICO PARA LAS REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y ESTERIFICACION

- **Hidrólisis**

Para realizar los cálculos de la cinética de reacción, se asume que el 100% de la composición del aceite es *Trilaurina*.



*Sustratro* = 40 – 50 %    *B.C.* = 1 L

$$\rho_{\text{trilaurina}} \cong 0,90 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad \rho_{\text{agua}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

*peso molecular de Trilaurina* = 639 g/mol

*Masa Total* = 960 g    *Catalizador* = 2%

$$-r_{\text{trilaurina}} = \frac{d[\text{Trilaurina}]}{dt}$$

Los valores de las constantes para el modelo se registran en la tabla 5.

Tabla 5. Constantes registradas por Zaid et al. para la cinética de la hidrólisis

CONSTANTES	
T °k	318,15
K*cat (1/min)	0,0018
w (rpm)	1300
E(t)m(g/m3)	19200
Kd/Kp (1/m2)	77000000
Ke (mol/m3)	5,65
K	34,56

Tomando la ecuación del modelo cinético escogido para la hidrólisis, y realizando algunas simplificaciones como:  $k^*_{cat} (E_t)_m = K$  y  $k_e [(kd/kp a_t^2) + 1] = K_1$  se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{-d[\text{trilaurina}]}{dt} = \frac{K^* \cdot [\text{trilaurina}]}{K_1 + [\text{trilaurina}]}$$

$$\int_0^t dt = - \int_{TAG_0}^{TAG} \frac{K_1 + [TAG]}{K^* \cdot [TAG]} d[TAG]$$

Para resolver el sistema anterior, se calcularon los valores de las constantes para diferentes fracciones molares, como se muestra en la tabla 6.

*Tabla 6. Valores de constantes para diferentes fracciones de sustrato*

2 % lipasa y 1 L				
$\phi$	at (1/m)	K1	sustrato (mol/m3)	V (mol/m3 min)
0,1	2449,67335	78,147464448	140,84	22,22698186
0,2	3980,71919	33,104661093	281,69	30,92557658
0,3	5028,27688	22,856827525	422,53	32,78641374
0,4	5790,13701	18,626617157	563,38	33,45393717
0,5	6369,15071	16,374476989	704,23	33,77467935
0,6	6824,09005	14,992211066	845,07	33,95756618
0,7	7190,97661	14,063242765	985,92	34,07396399

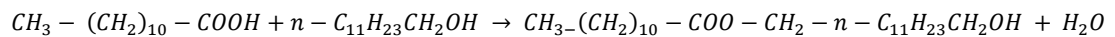
Luego de evaluar la integral para diferentes intervalos de tiempo y para una fracción de sustrato de 0,4; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7

*Tabla 7. Porcentaje de conversión luego de diferentes intervalos de tiempo*

2% LIPASA Y 1L		% Conversión
t (min)	S (final)	
0	563,38	
10	233,77	58,51%
20	1	99,82%
30	4,9E-09	100
40	4,33exp(-17)	100

- **Esterificación**

Para realizar los cálculos de la cinética de esterificación, se toma como materia prima el ácido láurico y el alcohol laurílico. La reacción se muestra a continuación.



Sustrato = 50 % (Equimolar) B.C. = 1 L

$$\rho_{\text{ácido láurico}} = 0,883 \frac{g}{ml} \quad \rho_{\text{alcohol laurílico}} = 0,8309 \frac{g}{ml}$$

$$\text{peso molecular de ácido láurico} = 200,33 \frac{g}{mol}$$

$$\text{peso molecular de alcohol laurílico} = 186,33 \frac{g}{mol}$$

Masa total = 856,95 g Catalizador = 2%

El ajuste de la ecuación para el modelo cinético de esterificación, se realiza bajo el concepto de velocidad de desaparición del ácido graso (ácido láurico).

$$\frac{dC_A}{dt} = -C_{A0} \frac{dx}{dt} \quad A = \text{ácido} \quad B = \text{alcohol}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad C_B = C_{A0}((C_{B0}/C_{A0}) - X)$$

$$C_{B0}/C_{A0} = \frac{0,5}{0,5} = 1$$

$$C_A = C_B$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en el modelo de Zaid, la ecuación queda:

$$V = \frac{V_m [COOH]^2}{K_{m.COOH}[COOH] \left(1 + \frac{[COOH]}{K_{i.OH}}\right) + K_{m.OH}[COOH] \left(1 + \frac{[COOH]}{K_{i.COOH}}\right) + [COOH]^2}$$

Remplazando  $V = d[COOH]/dt$ , y realizar las respectivas simplificaciones como:  $\bar{K} = K_{m.COOH} + K_{m.OH}$  y  $K' = [(K_{m.COOH}/K_{i.OH}) + (K_{m.OH}/K_{i.COOH}) + 1]$ , se obtiene la siguiente expresión de desaparición del ácido con respecto al tiempo.

$$\int_0^t dt = \int_{COOH_0}^{COOH} \frac{\bar{K} + [COOH]K'}{[COOH]V_m} d[COOH]$$

Las constantes que se utilizan para este modelo se registran en la tabla 8.

*Tabla 8. Constantes para el modelo de cinética de esterificación*

<b>Acido Oleico + Alchoo Oleico</b>	
V	1 L
COOH	0,5 mol/L
OH	0,5 mol/L
2% Lipasa	17,14 g
Vm (mol/h g )	3,7708
Km (COOH)	0,71 mol/L
Ki (COOH)	0,66 mol/L
Km (OH)	0,42 mol/L
Ki (OH)	0,60 mol/L

Luego de evaluar la integral para diferentes intervalos de tiempo y diferente cantidad de sustrato, se pueden apreciar los siguientes resultados, en las tablas 9 y 10

*Tabla 9. Desaparición de ácido láurico para diferentes intervalos de tiempo*

<b>t (min)</b>	<b>COOH</b>	<b>% Conversion</b>
0	0,5	0
10	0,3834	23,32
20	0,2831	43,38
30	0,2	60
40	0,1348	73,04
50	0,0873	82,54
60	0,0543	89,14
70	0,0329	93,42
80	0,0195	96,1
90	0,0114	97,72
100	0,0066	98,68
110	0,0038	99,24
120	0,0022	99,56
130	0,0013	99,74
140	0,000731	99,8538
150	0,000419	99,9162
180	0,0000792	99,98416

*Tabla 10. Porcentaje de hidrólisis variando la fracción de sustrato y fijando 2% de lipasa y t= 20 min*

2 % lipasa y t= 20 min									
$\phi$	at (1/m)	K1	sustrato (mol/m3)	K'	Et(m)	k	1/k	Sustrato final	% Hidrólisis
0,1	2449,673	78,147	140,84	2,1927	19800	35,64	0,0281	0,000093	99,9999
0,2	3980,719	33,105	281,69	0,9383	19600	35,28	0,0283	7,74E-04	99,9997
0,3	5028,277	22,857	422,53	0,6545	19400	34,92	0,0286	0,002421	99,9994
0,4	5790,137	18,627	563,38	0,5390	19200	34,56	0,0289	0,5718	99,8985
0,5	6369,151	16,374	704,23	0,4788	19000	34,2	0,0292	60,4334	91,4185
0,6	6824,090	14,992	845,07	0,4430	18800	33,84	0,0296	190,597	77,4460
0,7	7190,977	14,063	985,92	0,4200	18600	33,48	0,0299	3,32E+02	66,3622