

## ANNEX A- MARGARINES

### Índex

<b>A.1- Introducció</b>	<b>3</b>
<b>A.2- Definició</b>	<b>4</b>
<b>A.3- Denominació de margarina</b>	<b>4</b>
<b>A.4- Composició i aspecte nutricional</b>	<b>4</b>
<b>A.5-Anàlisi de les margarines existents al mercat</b>	<b>6</b>
<b>A.6-Àcids grassos trans</b>	<b>8</b>
A.6.1- Introducció.....	8
A.6.2- Efectes dels isòmers trans .....	10
A.6.3- Legislació.....	12
<b>A.7- Fabricació de margarina pel procés convencional</b>	<b>14</b>
A.7.1- Característiques cinètiques de la hidrogenació de l'oli de gira-sol.....	14
A.7.2- El reactor.....	16
A.7.3- El catalitzador.....	17
<b>A.8- Fabricació de margarina per un procés supercrític</b>	<b>21</b>
A.8.1- La hidrogenació en solvent supercrític.....	21
A.8.2- Avantatges de la hidrogenació en solvent supercrític.....	25
<b>A.9- Conclusió</b>	<b>26</b>
<b>A.10- Bibliografia</b>	<b>28</b>





## A.1- Introducció

La producció de margarina i greix és important dins la indústria alimentària perquè tant un com l'altre són productes necessaris per l'elaboració de gelats, cremes de pastisseria, patates fregides, etc.

Els principals ingredients utilitzats per a elaborar margarines i greixos són els olis de palma, l'oli de coco, el greix, els olis de peix, de soja, de gira-sol i de blat de moro. A la indústria s'utilitzen més els olis vegetals que els animals o de peix. Les raons són les següents:

- Facilitat de maneig durant l'elaboració.
- Preocupació del consumidor sobre els problemes de salut derivats del consum de greix animal.

Per a elaborar margarina és necessari que els olis vegetals es sotmetin a un procés d'hidrogenació. Tot i que el procés tecnològic és antic, segueix sent un tema important per a investigar, no només pel catalitzador, sinó també per les condicions de reacció.

A més a més, el mercat exigeix margarines amb poc contingut de trans-insaturats, fet que ha obligat a desenvolupar treballs d'investigació sobre sistemes catalítics més selectius per a baixar la quantitat d'aquest tipus d'isòmers.

En aquest projecte estudiem la hidrogenació sota condicions supercrítiques de l'oli de gira-sol, per tant creiem convenient conèixer les característiques i aspectes més importants del principal producte que s'obté a partir d'aquest procés, la margarina.



## A.2- Definició

La margarina és una emulsió sòlida i extensible del tipus “aigua en oli”. S'obté mitjançant procediments industrials a partir d'olis i greixos d'origen vegetal (margarina 100% vegetal) o bé a partir de greixos d'origen animal i vegetal mesclats (margarina mixta).

## A.3- Denominació de margarina

Segons la legislació vigent només es pot denominar margarina aquella que tingui entre un 80 i un 90% de greix.

Si no tenen aquest contingut de greix s'anomenaran d'altres maneres: margarina tres quarts (si tenen entre un 60 i un 62% de greix), matèria grassa per a untar (si tenen entre un 42% i un 55% de greix ), o bé margarina o matèria grassa per a untar enriquida amb vitamines (A,D,E,B2), minerals (calci), fibra o fitoesterols.

## A.4- Composició i aspecte nutricional

Els ingredients de la margarina són:

- *Greixos* (No és obligatori que a l'etiqueta s'especifiqui de quina espècie procedeixen)
- *Emulgents*: Mono i diglicèrids dels àcids grassos i lecitina
- Sal (aproximadament entre 0,3 i 0,6%)
- *Conservants*: sorbat potàssic (el límit legal és de 1000 ppm pels aliments amb més del 60% de matèria grassa i de 2000 ppm pels que tenen menys d'un 60%)
- *Vitamines pròpies de la matèria prima*: A i E
- *Vitamines afegides*: A,D,E,B2
- *Ingredients addicionals*: llet desnatada, gelatina, fibra soluble, sals càlciques, etc.



En una dieta equilibrada els lípids han d'aportar el 30% de l'energia. Una tercera part d'aquesta quantitat han de ser àcids grassos saturats, una altra tercera part insaturats, i l'altra poliinsaturats. És convenient que entre el 2% i el 6% d'aquests àcids grassos sigui àcid linoleic.

Els olis vegetals que s'utilitzen com a matèria prima per a elaborar margarina contenen àcids grassos saturats, com l'esteàric, i àcids grassos insaturats, com l'oleic o el linoleic. Aquest últim és un àcid gras essencial perquè el nostre organisme el necessita i no el pot sintetitzar, per tant és necessari incloure'l a la nostra dieta. Els àcids grassos insaturats són més saludables per a l'organisme que els saturats, que es consideren perjudicials.

Malauradament el procés d'hidrogenació que pateixen les margarines causa una pèrdua nutritiva respecte a la matèria prima, ja que es perden àcids grassos essencials, com el linoleic, i es formen els àcids trans (àcid elàidic), que són menys saludables i del tot prescindibles. El linoleic és un àcid gras essencial, però en canvi l'àcid gras trans es comporta com un àcid gras saturat, sent utilitzat únicament pel nostre organisme com a font d'energia.

En resum, la margarina no té les mateixes característiques ni composició lipídica que l'oli o el greix vegetal del qual parteix. La hidrogenació d'aquests greixos vegetals produeix un greix amb característiques diferents. Aquest procés d'hidrogenació es realitza industrialment per a aconseguir que les margarines siguin greixos plàstics en estat sòlid, extensibles, fàcilment untables i estables davant l'oxidació.

A continuació mostrem una taula de composició nutritiva mitja (per 100 grams de porció comestible de margarina):



Tipus de margarina	% Matèria grassa	Valor calòric (100 g)	Àcids grassos saturats (g)	Àcids grassos monoinsaturats(g)	Àcids grassos Poliinsaturats (g)	Àcids grassos Trans (g)
Margarina	80%	717	25-30	50-55	20	0,8
Margarina 3/4	60%	550	30	25-30	40-45	8-15
Matèria grassa per untar	42%	371	30-35	30	35	<5

Taula A.1- Composició nutritiva mitja per 100 grams de margarina.

### A.5- Anàlisi de les margarines existents al mercat

A continuació es mostra un estudi d'algunes de les margarines existents al mercat, realitzada per la Revista Consumer [1]. L'estudi següent analitza vuit margarines existents al mercat. Són: Vita, Marget, Artua, Flora, Natacha, Tulipan, Ligeresa i Holland.

La denominació és correcta en tots els casos excepte en el cas de Ligeresa, que es presenta com a "Margarina vegetal lleugera" i ho hauria de fer com a "Matèria grassa per a untar 42% M.G", i en el cas de Tulipan, que es ven com a "Margarina tres quarts", sent el seu contingut de greix d'un 63%.

Aquesta anàlisi demostra que actualment les margarines són més saludables que les de fa uns anys, per la seva menor proporció (una tercera part) d'àcids trans.

Per a calcular la quantitat de greixos insaturats de cada margarina s'han sumat el percentatge de greixos monoinsaturats i poliinsaturats i se'ls ha restat els àcids trans, que encara que es trobin inclosos dins dels insaturats no tenen el seu valor biològic i nutritiu.

El contingut mig d'insaturats en aquestes margarines és del 69%, considerant que els trans es comporten com saturats.



Per a relacionar la quantitat d'insaturats amb els saturats es calcula l'índex AGI/AGS (àcids grassos insaturats/àcids grassos saturats). Com més alt sigui aquest índex més saludable resulta la composició dels greixos. La relació mitja entre insaturats i saturats d'aquesta anàlisi és de 2,3, un valor molt més alt que el de la mantega, que és d'un 0,6. Les més saludables són Holland, Flora i Natacha i la menys saludable és la Ligeresa.

A continuació es presenta una taula comparativa amb les principals característiques d'aquestes margarines així com la composició del greix que contenen:

Característica	VITA	MARGET	FLORA	TULIPAN	NATACHA
<b>Preu (euros/Kg)</b>	3	1,3	3,2	2,8	2
<b>Denominació a l'etiqueta</b>	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Matèria grassa vegetal per a untar
<b>Denominació legal</b>	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Matèria grassa*	Matèria grassa*
<b>Pes net (grams)</b>	498	499	252	250	502
<b>Pes net declarat (grams)</b>	500	500	250	250	500
<b>Humitat (%)</b>	39	39	36	37	44
<b>Greixos (%)</b>	60	60	62	63	55
<b>Acidesa del greix (% oleic)</b>	0,35	0,37	0,40	0,40	0,31
<b>Sal (% NaCl)</b>	0,49	0,51	0,31	0,31	0,52
<b>Àcids grassos saturats(%)</b>	30	31	27	30	27
<b>Àcids grassos monoinsaturats(%)</b>	25	28	24	23	24
<b>Àcids grassos poliinsaturats(%)</b>	45	42	49	47	49
<b>Àcids grassos insaturats totals(%)</b>	69,2	69,1	72,2	69,5	72,2
<b>Àcid sòrbic (ppm)</b>	2,3	2,2	2,6	2,3	2,6
<b>Relació insaturats/saturats (1)</b>	865	755	846	855	465
<b>Aportació calòrica (Kcal/100g)(2)</b>	551	545	540	553	----

(\*)Matèria grassa. Nom complet: Matèria grassa vegetal per a untar.

(1) Relació insaturats/saturats ( %àcids grassos insaturats/ %àcids grassos saturats)

(2) Aportació calòrica. Dada recollida de l'envàs.

Taula A.2- Característiques d'algunes margarines existents al mercat.



## A.6-Àcids grassos trans

### A.6.1- Introducció

Els olis i greixos comestibles es componen principalment de triglicèrids, que són esters formats per 3 àcids grassos monocarboxílics i glicerol.

Els àcids grassos tenen diverses funcions fisiològiques. Actuen com a font d'energia primària, com a components de biomembranes i també, en menys proporció, com a precursors de les prostaglandines.

Els àcids grassos presenten isomeria. Els àcids grassos saturats tenen només els isòmers que resulten de ramificacions de la cadena. Aquest tipus d'isòmers són poc comuns en els olis i greixos. En canvi, els àcids grassos insaturats presenten dos tipus d'isomeria: de posició i geomètrica. Els isòmers de posició es refereixen a la posició del doble enllaç dins la cadena. Normalment es troba en els carbonis 9, 12 o 15. La isomeria geomètrica correspon a la posició dels grups funcionals respecte al doble enllaç. Existeixen isòmers tipus cis i tipus trans. (figura A.1). En el cas dels isòmers trans el doble enllaç bloqueja la rotació de la molècula.

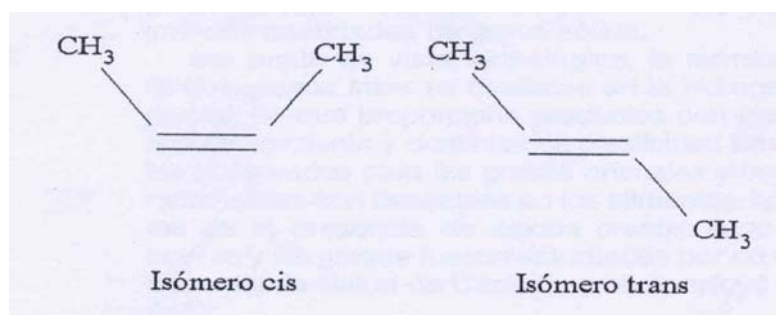


Figura A.1- Exemples d'isòmers cis i trans.





Els àcids grassos que tenen més d'un doble enllaç poden tenir varies configuracions. L'àcid linoleic, format per divuit carbonis i dos dobles enllaços, pot tenir els isòmers cis-cis, cis-trans i trans-trans.

A la natura els àcids grassos presenten normalment la forma cis. Així doncs, els isòmers trans són pràcticament inexistents en els olis i greixos d'origen vegetal que no estan refinades. Aquests isòmers trans es creen durant les reaccions químiques, com per exemple l'oxidació que intervé durant l'extracció de l'oli, el refinat, l'emmagatzematge o la hidrogenació.

Els isòmers trans tenen punts de fusió més alts que els cis. Aquesta característica fa que els isòmers trans alterin l'estabilitat tèrmica de les estructures cristal·lines i també la textura dels productes.

A la taula A.3 es pot veure el contingut d'àcids grassos trans a diversos productes i a la taula A.4 el contingut d'àcids grassos trans a les margarines i greixos hidrogenats a diferents països, expressat en percentatge en pes d'esters metàlics.

<b>Producte</b>	<b>% Àcid gras trans</b>
Margarina	0,6-23,5
Greix comestible	0,1-31,8
Patates fregides	5,8-32,8
Pastissos	0-15,5
Aperitius	0,1-20,2
Greixos animals	1,5-10,6
Carns i derivats	<1

Taula A.3- Contingut en àcid gras trans de diversos productes.

S'observa a la taula A.3 que les patates fregides contenen un gran nombre d'àcids grassos trans, mentre que la carn i els seus derivats presenten un mínim.



<b>País</b>	<b>Producte</b>	<b>% Isòmer trans</b>
Estats Units	Margarina suau	10,7-21,0
	Margarina dura	14,8-30,1
	Greix hidrogenat	0,7-35,4
Japó	Margarina suau	13,7
	Greix hidrogenat	14,7
Alemanya	Margarina suau/dura	0-12,9
	Greix hidrogenat	0-19,9
Itàlia	Margarina suau	0,6-21,2
	Margarina dura	0,4-34,6
Anglaterra	Margarina suau/dura	4,1-42,3
Dinamarca	Margarina suau/dura	2,6-29,0
Brasil	Margarina suau	14,1-31,3
	Margarina dura	25,0-42,9
	Nata vegetal	14,1-31,3
	Greix hidrogenat	37,8-42,3

Taula A.4- Contingut en àcid gras trans a les margarines i greixos hidrogenats.

El consum d'àcids grassos trans s'estima que és de 2-3 grams per dia i per persona a Espanya.

Observem a la taula com Brasil és el país amb més percentatge d'àcid gras trans en els seus productes.

#### **A.6.2- Efectes dels isòmers trans**

Les conseqüències per a la salut de la ingestió d'àcids grassos trans no estan clarament definides a la literatura. Tot i així, s'han realitzat molts estudis sobre el tema i hi ha força publicacions que evidencien una creixent preocupació per part d'algunes organitzacions i persones relacionades amb la salut humana i l'alimentació. A continuació en farem un petit recull.

Els efectes de la presència d'àcids grassos trans en els olis i greixos van ser estudiats per un Comitè Especial de Salut de Canadà, i es va concloure que [2][3][4]:



- Augmenten els símptomes de deficiència d'àcids grassos essencials.
- Tenen propietats semblants a les dels àcids grassos saturats (com les propietats arterogèniques).
- Poden augmentar el pes dels ronyons i el nivell de lípids al fetge. Disminueixen el contingut d'àcid araquidònic.
- Són fàcilment absorbits i metabolitzats.

La major part dels àcids grassos trans són transportats i incorporats als teixits de la mateixa manera que els isòmers cis. Tot i així, existeixen algunes diferències en el grau d'incorporació dels triglicèrids i la velocitat a la qual es metabolitzen. La seva incorporació en els teixits depèn de la seva concentració, de la duració de la dieta, del tipus de teixit i dels isòmers.

Segons aquest estudi, la ingestió insuficient d'àcid linoleic, amb la presència de gran quantitat d'isòmers trans, pot ocasionar canvis metabòlics, fent que els àcids grassos no essencials formin prostaglandinas, els efectes de les quals són imprevisibles i desconeguts. Així doncs, els àcids grassos trans no tenen efectes contraris o específics en comparació amb els àcids grassos saturats o cis-insaturats, sempre i quan l'àcid linoleic es trobi amb una concentració suficient a la dieta [2].

Per altra banda, el catedràtic de Salut Pública de la Universitat de Harvard, Walter Willett, i el seu grup d'investigadors van analitzar els àcids grassos trans i van publicar les seves conclusions en el New England Journal of Medicine [5] i a diferents ressenyes en els diaris nord-americans Boston Globe, New York Times i Philadelphia Inquirer, així com en el diari espanyol El Mundo [6]. Aquest estudi, que va ser realitzat practicant un seguiment exhaustiu de les dietes de 80.082 infermeres des de 1976, així com dels seus índex d'ingestió de "greixos vegetals hidrogenats". Les que ingerien una major quantitat d'aquestes substàncies tenien el doble de probabilitats de patir un infart de miocardi (entre altres mals). Segons els seus càlculs més de 30.000 persones només als Estats Units podrien morir anualment degut als greixos trans.



L'opinió del Dr. Willet es troba reforçada per la de Tom Sanders, catedràtic del King's College de Londres, que coincideix en destacar que l'efecte dels àcids grassos trans sobre els nivells de colesterol a la sang és més nociu que els dels àcids grassos saturats. La raó és que els greixos saturats augmenten els índex de HDL (colesterol bo, aquell que evita les malalties cardíaques), mentre que els greixos trans el baixen, al mateix temps que augmenten els índex de triglicèrids i de LDL (colesterol dolent, responsable de l'acumulació de dipòsits grassos a les artèries, que produeixen un enduriment i donen lloc a la arteriosclerosi). A més a més els greixos trans es fixen a les membranes de les cèl·lules i debiliten la seva estructura protectora, interferint amb el transport de minerals i altres nutrients. Això fa que amb el temps es produeixi un empobriment de les funcions orgàniques i del sistema immunològic, minvant les resistències del nostre cos a les malalties [7].

Tot i que no podem treure una conclusió clara dels efectes de la ingestió dels àcids grassos trans, una disminució d'aquests a la nostra dieta sembla recomanable.

### **A.6.3- Legislació**

Des de l'any 1957 diversos investigadors científics han estat intentant informar a la comunitat mèdica i als consumidors en general del potencial risc derivat d'una alta concentració a la nostra dieta d'aquest tipus de greixos. A les dècades dels 70 i els 80 van intentar alertar al Congrés dels Estats Units i a diferents departaments governamentals sobre la seva creixent preocupació respecte la relació trobada entre un alt consum d'aquests greixos i olis vegetals hidrogenats i la existència de malalties cancerígenes i coronàries. Tot i així, la indústria alimentària va trobar ràpidament aliats que van posar en dubte aquestes investigacions, formats majoritàriament per associacions de comerciants com l'Associació de Productors de Margarina, l'Associació de Productors de Comestibles, el Consell Internacional d'Informació Nutricional (IFIC), i l'Associació Americana del Gra de Soja [7].



A la lluita de les associacions de comerciants contra la regulació dels "àcids grassos trans" s'hi van sumar algunes associacions de consumidors, com per exemple el Centre per la Ciència Per a l'Interès Públic (CSPI). El CSPI ha fet una petició a la FDA (Foods and Drug Administration) per a que reguli l'etiquetatge de productes alimentaris respecte als greixos saturats i trans, amb la finalitat que aquests últims apareguin amb la denominació de "greixos saturats". La FDA, que forma part del Department of Health and Human Services (equivalent al Ministeri de Sanitat Espanyol a EEUU) sembla mostrar-se partidària de la proposta [7].

El comitè d'experts del CODEX ALIMENTARIUS (Òrgan consultiu de la FAO.OMS) es troba immers en un debat sobre el tema d'incloure el contingut d'àcids grassos trans a l'etiquetatge nutricional. La Unió Europea es mostra a favor d'incloure aquesta informació [8].

Però de moment l'únic país del món que ha imposat una limitació legal a la quantitat d'àcids grassos trans dels aliments és Dinamarca. El Ministre danès de Sanitat Mariann Fischer Boel va anunciar el maig del 2003 una nova regulació interna que impedirà comercialitzar en aquest país aliments que continguin més d'un 2% d'àcids grassos trans. D'acord amb les noves regulacions daneses només hi pot haver un 2% d'àcids grassos trans en els greixos utilitzats en els aliments processats. Actualment el límit màxim recomanat és del 10% [8].

Pel que fa a Espanya, l'opinió pública encara no sembla estar massa sensibilitzada sobre el tema i per tant tot sembla apuntar a que a nivell intern no es prendrà cap mesura com s'ha fet a Dinamarca [8].



## A.7- Fabricació de margarina pel procés convencional

### A.7.1- Característiques cinètiques de la hidrogenació de l'oli de gira-sol

Durant el procés d'hidrogenació en el qual l'hidrogen s'addiciona al doble enllaç intervé també la migració i la isomerització geomètrica dels dobles enllaços.

A la figura A.2 es presenta l'esquema d'hidrogenació de l'oli de gira-sol tenint en compte les isomeritzacions [9].

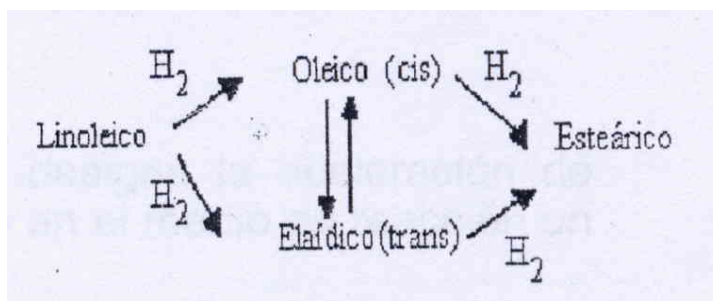
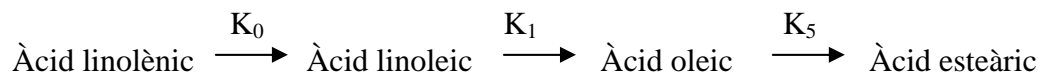


Figura A.2- Esquema de la hidrogenació de l'oli de gira-sol : cas en el que es consideren les isomeritzacions [9].

L'esquema simplificat de la reacció quan no tenim en compte els isòmers de posició o geomètrics és el següent:



Primerament recordarem que l'àcid linolènic té una cadena formada per divuit carbonis i tres dobles enllaços, l'àcid linoleic té també divuit carbonis però té dos dobles enllaços. Finalment l'àcid oleic és l'isòmer cis del compost monoinsaturat, mentre que l'elaidic és l'isòmer trans. L'esteàric és el compost saturat de divuit carbonis.



En un sistema trifàsic, la reacció es produeix a les interfases oli-solvent on els catalitzadors estan presents. Així doncs, les interfases líquid-líquid són un dels paràmetres més importants que influeix en la velocitat de la reacció i ha de ser suficientment gran. Els valors de  $K_0$  i de  $K_1$  són semblants en comparació amb els de  $K_5$ . Això indica que els dobles enllaços conjugats es creen per migració dels dobles enllaços en els compostos poliinsaturats durant la hidrogenació. Els diens i especialment els triens tenen una reactivitat major que els compostos monoinsaturats. Aquest mecanisme de saturació produeix els isòmers de posició o geomètrics de l'àcid linoleic a partir de l'àcid cis-linolènic. Les molècules d'àcid oleic són més o menys excloses de la competició a causa de fenòmens d'adsorció al principi del procés d'hidrogenació. La raó d'això és que tenen una menor afinitat amb el catalitzador. Els diens s'hidrogenen ràpidament, i seguidament es dona una disminució d'àcids iso [10].

Segons estudis realitzats per Naglic i altres [10] sobre la hidrogenació, la presència d'àcid linolènic fa que la migració dels dobles enllaços es doni més tard, alhora que s'accelera la reacció d'hidrogenació. Aquest comportament és degut a que l'àcid linoleic conté dos dobles enllaços que poden donar lloc a la formació de diens conjugats extremadament reactius. Aquests diens conjugats poden ser fàcilment hidrogenats, fins i tot en condicions en les quals la quantitat d'hidrogen a la superfície dels catalitzador és el paràmetre limitant del procés d'hidrogenació sencer. En aquestes condicions tots els altres àcids grassos es troben molt hidrogenats, fet que causa la migració dels dobles enllaços.

Definim la selectivitat  $S$  com la preferència d'hidrogenar els poliinsaturats respecte els monoinsaturats.

La selectivitat pels diinsaturats és:

$$S_L = \frac{K_1}{K_5} \quad (\text{A.1})$$

I la selectivitat pels triinsaturats és:

$$S_{Le} = \frac{K_0}{K_1} \quad (\text{A.2})$$



Amb l'objectiu de descriure la formació d'isòmers trans durant la hidrogenació s'utilitza un paràmetre d'isomerització. Aquest defineix la quantitat d'isòmers trans produïts respecte la quantitat unitària de l'índex de iode. La isomerització es defineix també mitjançant altres índex com l'índex d'isomerització, que uneix la velocitat d'isomerització d'un compost insaturat a la velocitat d'hidrogenació.

A la taula A.5 podem veure els valors de les constants de velocitat i d'isomerització en el cas d'oli de gira-sol no tractat i en el cas d'oli parcialment hidrogenat [10].

<b>Oli no tractat (composició en àcid gras en % (m/m))</b>	
<b>C16:0</b>	7,0
<b>C18:0</b>	4,5
<b>C18:1</b>	22,2
<b>C18:2</b>	65,2
<b>C18:3</b>	-
<b>Oli parcialment hidrogenat (composició en àcid gras en %(m/m) després de 120 min.)</b>	
<b>C16:0</b>	7,0
<b>C18:0</b>	8,9
<b>C18:1</b>	79,6
<b>C18:2</b>	3,6
<b>C18:3</b>	-
<b>k<sub>0</sub></b>	-
<b>k<sub>1</sub></b>	0,059
<b>k<sub>5</sub></b>	0,002
<b>S<sub>0</sub></b>	-
<b>S<sub>1</sub></b>	32,8
<b>S<sub>5</sub></b>	0,80

Taula A.5- Composició en àcid gras de l'oli de gira-sol no tractat i parcialment hidrogenat: valors experimentals ( $k_0, k_1, k_5$  en  $\text{min}^{-1}$ ) [10].

### A.7.2-El reactor

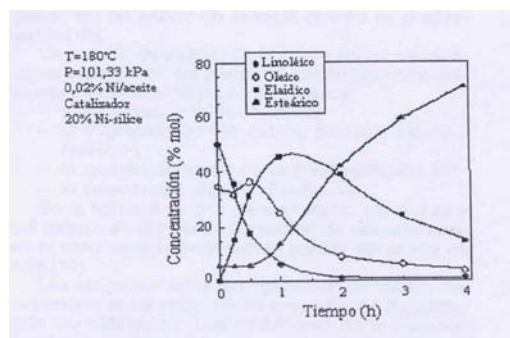
El reactor ha de tenir un sistema de refredament per a controlar la temperatura de la reacció exotèrmica. Industrialment la hidrogenació es realitza en reactors discontinus (STR). El reactor ha de tenir les característiques següents:





- L'oli ha d'arribar fins a la temperatura de reacció el més aviat possible.
- La distribució del catalitzador a l'oli ha de ser el més homogènia possible.
- L'hidrogen ha de dissoldre's i dispersar-se en la suspensió oli-catalitzador.
- Hermètic
- Ha de ser el màxim segur possible.

Per exemple, la composició de diferents àcids grassos de l'oli de gira-sol en funció del temps en un CSTR de laboratori en condicions de temperatura i pressió constants (189°C, 101,33 KPa i 0,02% Ni/oli) es pot veure a la figura A.3 [4].



*Figura A.3- Evolució de la composició d'un oli de gira-sol amb el temps durant una hidrogenació en un CSTR [4].*

### A.7.3-El catalitzador

La paraula catàlisi designa l'acceleració d'una reacció afegint en el medi de reacció petites quantitats d'un cos recuperable al final de la reacció: el catalitzador. Aquest afecta la transformació que catalitza sense que ell quedi afectat. Parlem de catàlisi homogènia quan el catalitzador es troba dissolt en solució, i parlem de catàlisi heterogènia quan es troba en estat sòlid.



Tots els catalitzadors actuen baixant l'energia d'activació sense modificar la dels reactius i productes. L'estat de transició, d'energia elevada, només pot recaure a un estat energètic més baix, el dels reactius o el dels productes. La catàlisi té una gran importància econòmica i és imprescindible a la indústria química, on s'utilitza sobretot la catàlisi heterogènia.

Actualment la hidrogenació de greixos i olis a la indústria de l'alimentació es realitza quasi exclusivament amb catalitzadors de níquel, de baix cost i de bona activitat comparant-lo amb altres metalls. L'inconvenient que presenta es la alta toxicitat que presenta, i és per això que s'estudien catalitzadors d'altres metalls per a la hidrogenació d'olis pel consum alimentari. Per altra banda, les quotes sanitàries imposen una disminució del nivell d'isòmers trans en els olis i greixos. A la taula A.6 es presenta l'efecte de les condicions del procés sobre la hidrogenació de l'oli de gira-sol, utilitzant níquel com a catalitzador.

<b>CONDICIONS</b>					
	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
	750 rpm	750 rpm	1500 rpm	1500 rpm	1500 rpm
% Ni	5 atm	3 atm	3 atm	3 atm	3 atm
<b>% Àcid Esteàric</b>					
0,025	10,5	8,2	9,8	12,7	16,9
0,05	8,1	6,9	8,1	10,4	15,0
0,1	6,4	5,6	7,1	9,8	12,0
<b>% Àcid trans</b>					
0,025	34	38	35	28	16
0,05	38	41	38	31	16
0,1	41	43	39	34	22

Taula A.6- Efecte de les condicions del procés sobre la hidrogenació de l'oli de gira-sol [4].

La suma de l'hidrogen sobre el grup olefínic dels triglicèrids insaturats pot ser realitzat amb catalitzadors homogenis o heterogenis. Les reaccions homogènies són realitzables utilitzant complexos de metalls de transició solubles.



La hidrogenació catalítica heterogènia necessita metalls actius de classe III i II: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au/Rh, Ir, Ru i Os.

Aquests metalls generalment es dispersen sobre suports del tipus Kieselghur, sílica-alúmina o carboni. Aquest suport actua com a filtre, millorant la superfície específica. Així es poden afegir diversos promotors en la formulació del catalitzador, com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , etc. [11]. A causa de les seves altes activitats, aquests metalls es sumen en menor proporció. un cop hidrogenat l'oli es filtra per a eliminar totalment el catalitzador, sobretot en el cas del níquel a causa de la seva alta toxicitat. Alguns catalitzadors es recuperen perquè tenen un cost elevat. Un mateix catalitzador pot ser utilitzat diversos cops, tot i que s'ha de tenir en compte que l'activitat i la selectivitat d'aquests varien a causa de l'enverinament progressiu. El potencial d'aquests catalitzadors fa que siguin més atractius.

Des del punt de vista de la selectivitat i de la disminució de la producció d'isòmers trans, el platí i el pal·ladi són catalitzadors de major qualitat en comparació amb el níquel (taula A.7). Aquests catalitzadors reaccionen a temperatures més dèbils ( $50\text{-}89^\circ\text{C}$ ) en comparació amb les de níquel ( $150\text{-}220^\circ\text{C}$ ), oferint així un estalvi d'energia important[12].

Catalitzador	Índex de iode	% trans
Ni	94	35,0
Pd	90	6,5

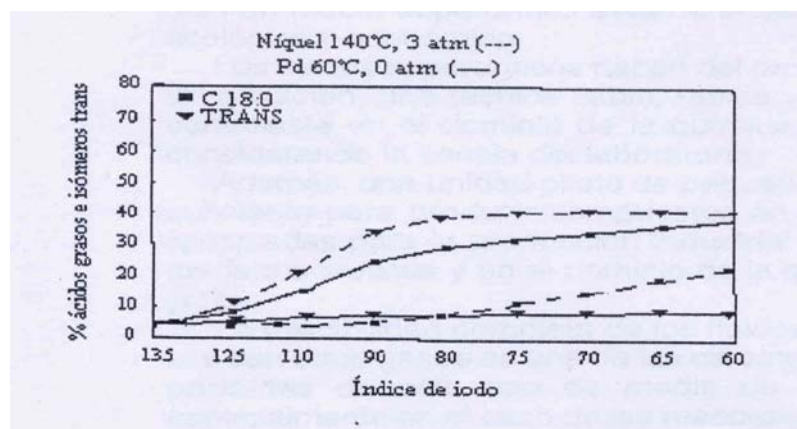
Taula A.7- Comparació del % d'isòmers trans amb un catalitzador de níquel i pal·ladi [12].

Un estudi de Zajcew [11] sobre diversos catalitzadors suportats, ha permès definir les comparacions següents des del punt de vista de:

- L'activitat: Pd>Rh>Pt<Ir>Ru
- La migració dels dobles enllaços: Pd>Rh>Ru>Ir>Pt
- La isomerització cis-trans: Pd>Rh>Ru>Ir<<Pt
- La selectivitat: Pd>Rh>Pt>Ru>>Ir



A la figura A.3 [12] es compara l'efecte del níquel i del pal·ladi en el nivell de formació d'isòmer trans en el cas de la hidrogenació parcial de l'oli de soja.



*Figura A.3- Hidrogenació parcial de l'oli de soja: comparació entre els catalitzadors de pal·ladi i níquel.*

Els progressos en la hidrogenació dels olis depenen, entre d'altres, de les propietats d'adsorció del catalitzador. Els inhibidors de la reacció poden ser adsorbits a la superfície del catalitzador. Els verins actuals són compostos contenint elements del grup V, VI i VII de la taula periòdica, el sofre i el fòsfor són els més freqüents. El sofre impedeix al níquel adsorbir-se i dissociar l'hidrogen disminuint així la seva activitat i promovent les reaccions d'isomerització. Altres impureses com els compostos halogenats, els àcids grassos lliures, els òxids d'àcids grassos, els sabons i l'aigua redueixen també l'activitat dels catalitzadors.

La disminució de la producció d'isòmers trans durant la hidrogenació dels olis es va convertir aquests últims anys en una veritable aposta industrial. Per a qualsevol catalitzador existeix sempre un estat de transició on el doble enllaç serveix al mateix temps per a migració i per a la estereomutació. La raó fonamental per aquestes bireaccions és la inestabilitat termodinàmica de sistemes insaturats naturals. La relació entre la selectivitat i la isomerització va ser confirmada per modelització matemàtica mostrant així que la isomerització és una conseqüència de la selectivitat. La selectivitat i la isomerització depenen de les condicions experimentals com es resumeix a la taula A.8.



<b>Paràmetre que augmenta</b>	<b>Efecte sobre la velocitat</b>	<b>Efecte sobre la selectivitat</b>	<b>Efecte sobre la isomerització</b>
Temperatura	++++	++++	++++
Pressió	+++	---	---
Agitació	++++	----	----
Concentració de catalitzador	++	-	-

Taula A.8- Efectes dels paràmetres del procés sobre la hidrogenació. [11]

L'ús del platí com a catalitzador minimitza la formació d'àcids insaturats trans, que és un problema d'actualitat des d'un punt de vista sanitari. A més a més els catalitzadors del grup del platí eliminen els problemes d'oxidació trobats amb els de níquel.

El pal·ladi és un catalitzador d'hidrogenació extremadament actiu i conegut per ser més actiu que el níquel en el cas de la hidrogenació d'oli vegetal. Tot i així, té una major sensibilitat als verins i una recuperació difícil.

La indústria segueix buscant catalitzadors amb els que es pugui treballar en condicions d'operació més suaus i produeixin menys isòmers trans. Sembla que els catalitzadors de pal·ladi siguin millors en aquest sentit.

## **A.8- Fabricació de margarina per un procés supercrític**

### **A.8.1- La hidrogenació en solvent supercrític**

Primer de tot farem un petit recordatori sobre la definició de fluid supercrític i de les seves propietats físico-químiques.

Les substàncies pures poden trobar-se en estat sòlid, en estat líquid i en estat gasós. En el diagrama temperatura-pressió les regions que corresponen a aquestes tres fases estan separades per les corbes de canvi d'estat, concurrents en el punt triple. La corba de vaporització (líquid-gas) presenta un punt anomenat punt crític, que correspon a un parell



temperatura-pressió ( $T_c$ ,  $P_c$ ). La majoria dels compostos orgànics simples arriben fàcilment a aquest punt. Sobre d'aquest punt crític ( $P > P_c$  i  $T > T_c$ ) existeix un únic estat i es diu que el fluid és supercrític. Els fluids supercrítics i els líquids "subcrítics" ( $P > P_c$  però  $T < T_c$ ) s'utilitzen generalment en un domini de pressió de  $0,9$  fins  $1,2T_c$ ; on tenen una densitat propera a la dels líquids i una viscositat lleugerament superior a la dels gasos. A més a més és molt fàcil modificar de manera important la seva densitat i correlativament el seu poder solvent canviant la seva pressió i/o temperatura. Aquestes propietats fan dels fluids supercrítics uns solvents amb una "geometria variable": són solvents excel·lents en condicions supercrítiques i molt dolents quan es troben com a gas comprimit [13].

Una altra característica important d'aquests fluids és que es reciclen fàcilment i permeten la separació de compostos dissolts amb una expansió o despressurització gradual. Així s'evita l'ús de productes cars o consumidors d'energia per assecar. A més a més s'eviten els residus de solvent en els productes, tema important a la indústria de l'alimentació [14][15].

Els beneficis d'un procés d'hidrogenació en medi supercrític són evidents tant des del punt de vista ecològic com econòmic.

Els fluids supercrítics fan que el procés d'hidrogenació sigui fiable, ràpid i també fàcilment controlable en el domini de la química orgànica i considerant l'escala de laboratori.

A més a més, una unitat pilot de petita escala és suficient per a produir compostos en quantitats apropiades per a la producció industrial de productes farmacèutics i en el sector de la química fina [16].

La miscibilitat completa dels fluids supercrítics amb altres gasos és una de les característiques importants d'aquest tipus de medi de reacció i especialment en el cas de les reaccions d'hidrogenació. L'hidrogen té una solubilitat limitada en molts líquids. Així doncs, les velocitats d'hidrogenació molts cops es controlen per la transferència de massa de l'hidrogen al líquid.



Els lípids són solubles en els solvents orgànics que són molt polars o solubles en solvents aquosos i també ho són en els fluids supercrítics. La solubilitat dels lípids en els fluids supercrítics varia de forma considerable segons la polaritat de les molècules implicades i del tipus de fluid utilitzat.

En el procés d'hidrogenació parcial clàssica la majoria dels dobles enllaços cis es transformen en trans. S'observa una mitja de 30 fins a 50% de trans durant la hidrogenació parcial de l'oli. A causa de la polèmica sobre els efectes dels àcids grassos trans sobre la salut l'ús de la hidrogenació parcial ha anat disminuint.

Actualment hi ha dos maneres per arribar al punt de fusió desitjat amb un contingut d'àcids grassos trans per sota del 5% (que correspon a un nivell normal per a la mantega). La primera manera consisteix en la hidrogenació total d'un oli líquid i una posterior transesterificació d'aquest oli. La segona manera és utilitzar olis exòtics com el de palma. Encara que aquestes dues maneres són més cares que el procés tradicional d'hidrogenació parcial el seu ús no para de créixer perquè resolen el problema de la producció d'àcids grassos trans. Un nou mètode és utilitzant la tecnologia supercrítica, que pot disminuir el nivell de trans en un procés d'hidrogenació total.

En el cas de la hidrogenació dels lípids la velocitat de la reacció ve limitada per la concentració de l'hidrogen a la superfície del catalitzador. Això és conseqüència de les resistències de transport del gas, que es donen entre la fase gas i la fase líquida; dins la fase líquida i entre la fase líquida i el catalitzador. Es poden suprimir aquestes resistències de transport utilitzant la tecnologia supercrítica. Si es suma un solvent com propà, dimetil èter o CO<sub>2</sub> al sistema és possible portar la mescla de reacció a un estat supercrític o quasi crític. En aquestes condicions el solvent dissol al mateix temps el lípid i l'hidrogen, formant-se una fase homogènia en la qual les resistències de transport s'eliminen. D'aquesta manera s'augmenta el grau d'hidrogenació i els olis són menys sensibles a l'oxidació.



A la figura A.4 es pot veure el perfil general de la concentració d'hidrogen per a un procés clàssic d'hidrogenació .

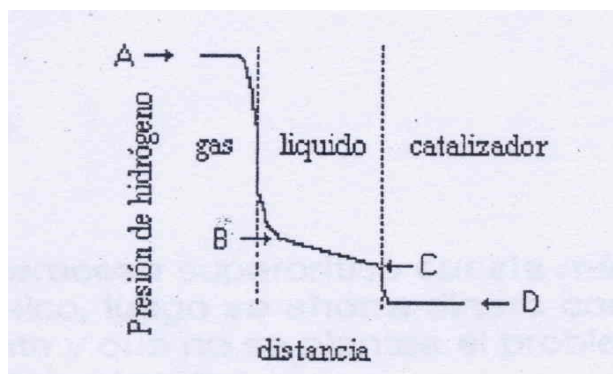


Figura A.4-Perfil de pressió d'hidrogen durant un procés clàssic d'hidrogenació [17].

La pressió de l'hidrogen a la fase gas es designa per A. El nivell B està controlat per la solubilitat de l'hidrogen a la fase líquida. Aquesta solubilitat és molt gran i poc afectada per la pressió de l'hidrogen i la temperatura. Afegint solvents al líquid es pot augmentar de manera considerable. La variació de concentració entre B i C depèn del transport d'hidrogen a través del líquid. Es pot eliminar aquest canvi amb una agitació perfecta. El canvi de concentració entre C i D depèn de la difusió des de la capa límit fins la superfície i dins dels porus del catalitzador. Aquesta variació sembla més petita que la trobada en un procés clàssic a causa de les molt bones propietats de transport dels medis supercrítics (figura A.5).

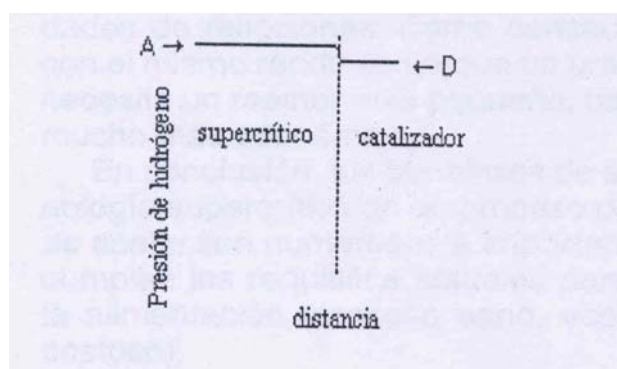


Figura A.5- Perfil de pressió d'hidrogen durant un procés d'hidrogenació supercrític[17]





### A.8.2- Avantatges de la hidrogenació en solvent supercrític

La hidrogenació d'olis constitueix una modificació química important. Durant la reacció es formen isòmers trans i encara que no es coneguin molt bé les conseqüències de la seva ingestió, sembla recomanable evitar al màxim la seva producció.

Així doncs, les aportacions d'una tecnologia supercrítica en el cas de la hidrogenació d'olis són les següents:

- Producció menor d'àcids grassos trans en comparació amb el procés d'hidrogenació clàssic.
- Augment de la solubilitat dels lípids en els fluids supercrítics.

Es van realitzar dos treballs importants en aquest tema a la Universitat de Chalmers a Suècia en el laboratori del professor M.Härrod. El primer es centra en la hidrogenació catalítica heterogènia d'esters metílics d'àcids grassos en alcohols grassos. Amb l'objectiu d'augmentar la concentració d'hidrogen a la superfície del catalitzador es suma a la mescla de reacció propà supercrític. Així s'obté una conversió completa del substrat líquid en pocs segons, sent major la velocitat de reacció que en un sistema multifàsic [18][19].

El segon estudi considera una mescla supercrítica o quasi supercrítica d'hidrogen, d'oli vegetal i de propà a 70-200°C. S'utilitza un reactor de llit fix amb un catalitzador de níquel o pal·ladi sobre carboni. En aquest cas la velocitat d'hidrogenació és unes 1000 vegades superior i llavors es pot dividir per 10 la mida del reactor i de l'equip en comparació amb el dels reactors autoclaus tradicionals, reduint-se el cost un 25% com a mínim. Amb aquest procés es va augmentar la velocitat de la reacció perquè tot l'hidrogen és utilitzat i els porus del catalitzador no s'omplen de líquid. A més a més, aquest procés permet reduir el contingut d'àcids grassos trans per sota del 5% [20][21].



Thomas Swan, Chematur, Degussa (pel catalitzador) i l'equip d'investigació de M.Poliakoff (Universitat de Nottingham, U.K.) van desenvolupar una fàbrica d'hidrogenació produint 1000 Kg/h i utilitzant CO<sub>2</sub> supercrític com a solvent. L'objectiu era substituir els solvents orgànics volàtils utilitzats en el procés clàssic d'hidrogenació per fluids supercrítics. És un procés més net des del punt de vista ecològic. Amb aquesta tècnica s'obtenen rendiments i selectivitats més grans que els obtinguts amb el procés clàssic. A més a més el CO<sub>2</sub> supercrític no és tòxic, no és inflamable i és econòmic.

També hi ha treballs de Poliakoff que tracten de la hidrogenació en continu de ciclohexè-1 en ciclohexè-2 en CO<sub>2</sub> o propà supercrític sobre catalitzadors de metalls nobles amb suport de polisiloxà.

També s'ha vist que es poden hidrogenar epòxids, oximas, nitrils, alcohols, cetones i aldehids aromàtics i alifàtics amb aquesta tècnica. Es poden hidrogenar compostos en continu, produint grans quantitats per un petit volum de reactor [16].

## A.9- Conclusió

El tema de la hidrogenació de l'oli segueix sent un tema molt investigat, tant pel catalitzador com pel reactor. Resulta que un fluid supercrític com a solvent de la reacció aporta molts beneficis importants en el procés d'hidrogenació d'oli. Primerament el fet d'utilitzar un fluid supercrític com a solvent baixa la producció d'isòmers trans de 40 a 5%. També millora la separació del solvent amb els productes, evitant una possible contaminació del producte final. D'aquesta manera es millora la separació del solvent amb els productes, evitant una possible contaminació del producte final. A més a més els fluids supercrítics es reciclen fàcilment. Així doncs, tot i que un procés supercrític costa més que un procés clàssic s'estalvien diners amb la reutilització del solvent i el problema del tractament d'aquest queda eliminat.



Des d'un punt de vista químic la hidrogenació de l'oli amb un solvent en l'estat supercrític permet que millori el transport de l'hidrogen al catalitzador i les velocitats de les reaccions. Com a conseqüència d'això, amb el mateix rendiment que un procés clàssic, es necessita un reactor més petit, donant lloc a un procés molt més econòmic.

La conclusió és que els beneficis d'utilitzar una tecnologia supercrítica en un procés d'hidrogenació d'oli són nombrosos i importants i sobretot compleixen les exigències actuals per a la indústria de l'alimentació (procés saludable, ecològic i econòmic).



## A.10- Bibliografia

- [1] www. Revista Consumer.es, N°48 Octubre 2001
- [2] BARRERA-ARELLANO, D. Y BLOCK, J.M., Ácidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. *Grasas y aceites*, 44, (4-5), 286-293, (1993).
- [3] CLEMENTE, G., BENEDITO, J., CÁRCEL, J.A. I BERNA, A. Formación de ácidos grasos trans en la hidrogenación de aceites vegetales. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 5, 81-88, 1999.
- [4] COENEN, J.W.E. Hydrogenation of edile oils and fats. *Dev.Food Sci.* 11, 369-391, 1985.
- [5] WALTER WILLET ,*England Journal of Medicine*, 337, 1491-1497, 20 de novembre de 1997.
- [6] Suplement Salud y Medicina, *El Mundo*, 20 de novembre de 1997.
- [7] BERNABÉ RICO HERRERA, Efecto de la globalización del Derecho en los "ácidos grasos trans", *www.filosofiyderecho.com*.
- [8] *www.calidadalimentaria.com*. Grupo Cayacea. Noticias Mayo 2003
- [9] NANCY AJZENBERG, *Grasas y Aceites*, 53, 2, 229-238, 2002
- [10] NAGLIC, M., SMIDOVNIK, A. I KOLOINI, T. Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils, *JAOCS*, 75, 5, 629-633, 1998.
- [11] GRAU, R.J., CASSANO, A.E. I BALTANÁS, M.A. Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 30, 1, 1-48.
- [12] HASTERT, R.C. Hydrogenation: quo vadis? *SCI lecture papers series*, ISSN 1353-114X, 1-14.
- [13] PERRUT, M. Le fractionnement des corps gras par fluide supercritique. *OCL*, 6, 3, 208-211, 1999.
- [14] SERRES, M. I FAROUKI, N. *Le trésor, dictionnaire des sciences*, Flammarion, Paris. 1997.
- [15] JESSOP, PG. I LEITNER,W. Chemical synthesis using supercritical fluids, *Wiley-VCH*, Weinheim. 1999.



[16] HITZLER, M.G. I POLIAKOFF, M. Continuous hydrogenation of organic compounds in supercritical fluids, *Chem. Commun.*, 1667-1668, 1998.

[17] HÄRRÖD, M., MACHER, M.J., HÖGBERG, J. I MOLLER, P. Hydrogenation of lipids at supercritical conditions, *Fourth Italian conference on supercritical fluids and their application*. Capri, Italy, 319-326.

[18] M.HÄRRÖD, M-B MACHER I VAN DEN HARK, S., P.MOLLER. Hydrogenation at supercritical single-phase conditions, summary of abstracts, 5<sup>th</sup> *International Symposium on Supercritical Fluids*, Atlanta.

[19] VAN DEN HARK, S., HÄRRÖD, M., Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions, [www.sik.se/cth/sfr/foh/start.html](http://www.sik.se/cth/sfr/foh/start.html).

[20] Hydrogenation of vegetable oils occurs fast in supercritical propane. *Chemical Engineering*, 25, Juliol 1997.

[21] MACHER, M.B. I HÄRRÖD, M. *Partial hydrogenation of edible oils without formation of trans fatty acids*, [www.sik.se/cth/sfr/trans/start.html](http://www.sik.se/cth/sfr/trans/start.html).

