

## SÍNTESIS DE BIODIESEL: OPTIMIZACIÓN DE ACEITES VEGETALES Y SU DETECCIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.

Cordero, Felipe\*, Balige, Marcela., Luti, Gabriel.

Laboratorio de Derivados y Especialidades, YPF-Ensenada (1925)

\*felipe.f.cordero@ypf.com

### 1. Introducción:

La producción de aceites vegetales para la obtención de biocombustibles ha incrementado en las últimas décadas, haciéndolo un material atractivo comercialmente por su potencial aplicación. El denominado Biodiésel, derivado de una amplia variedad de aceites vegetales, está constituido por ésteres de ácidos grasos conocidos como FAME (Fatty Acid Methyl Esters) elaborados a partir de procesos de transesterificación <sup>[1]</sup>. En el proceso de elaboración industrial de biodiesel, existe una demanda de métodos instrumentales útiles que faciliten la rápida detección y cuantificación de FAME sin generar subproductos contaminantes. En el presente trabajo, se sintetiza biodiesel a partir de distintas matrices vegetales con un proceso que permite optimizar un método cromatográfico que determina la composición porcentual del FAME producido.

### 2. Metodología:

#### *Análisis cromatográfico por GC-FID*

Los FAME obtenidos por transesterificación fueron inyectados a un cromatógrafo Agilent 6890N acoplado a FID.

Temperatura máxima	250 °C
Flujo columna	21°C/min
Volumen inyección	1,0 mL
Programa 1	210 °C
Tiempo 1	13 min.
Rampa 1	5°C/min
Programa 2	230°C
Tiempo 2	15 min
Tiempo equilibrio	0,0 min
Columna	Hp-INNOWAX
Carrier Gas	Helio
Temperatura FID	250°C
Flujo H <sub>2</sub>	45,0 mL/min
Aire	450,0 mL/min
Rango	1
Atenuación	-5

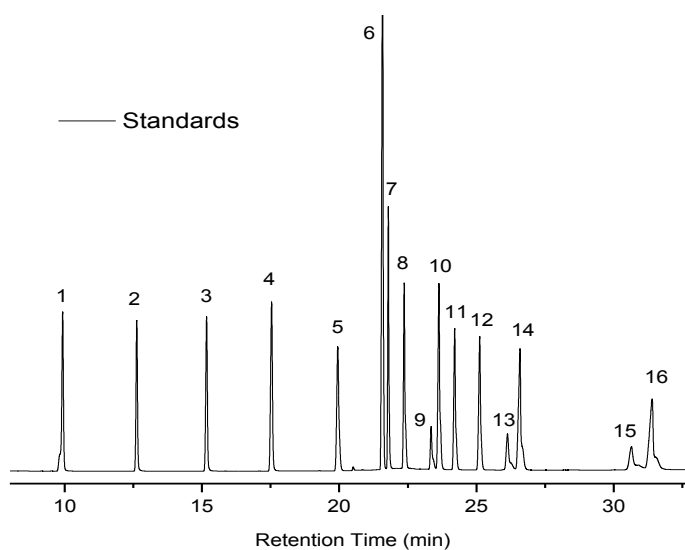
**Tabla 1.** Parámetros instrumentales

La incertidumbre asociada con el inyector Cool on Column (COC) fue controlada según el método de cuantificación de normalización de áreas. Se determinaron las áreas de todos los picos eluidos, la concentración de cada compuesto fue calculada relacionando su área respecto al total de los demás picos.

### 3. Resultados y Discusión:

Se obtuvieron los FAME de los aceites correspondientes los cuales fueron detectados y cuantificados por el método cromatográfico descrito.

La resolución facilitó la asignación de los ésteres presentes. La elución de los 16 estándares de FAME desde C6:0 al C22:1 fueron óptimamente resueltos facilitando la asignación de cada compuesto, distinguiéndose sus tiempos de retención.

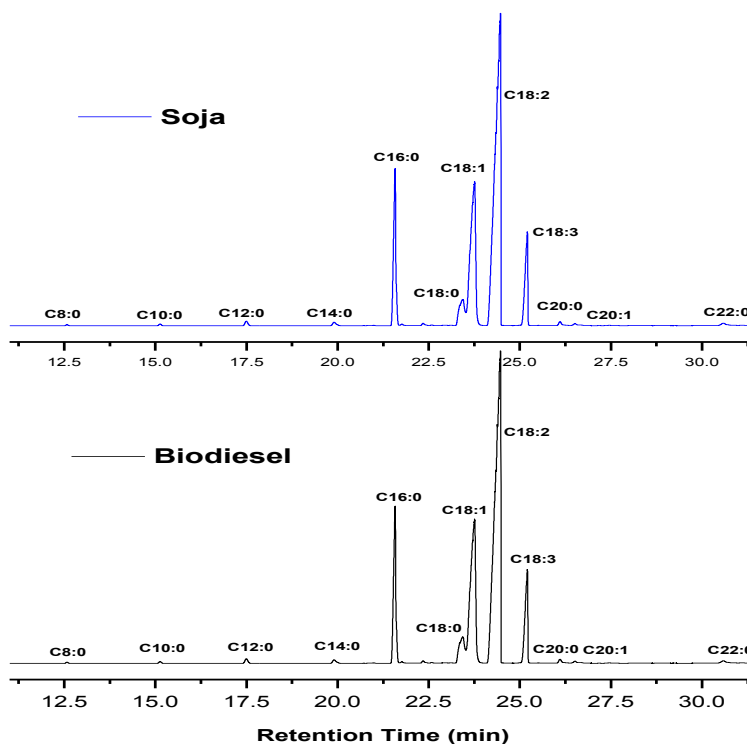


N° pico	FAME	Formula.	Tiempo de retención (min)
1	Caproato m.e.	C6:0	9,9
2	Caprilato m.e.	C8:0	12,6
3	Caprato m.e.	C10:0	15,1
4	Laurato m.e.	C12:0	17,5
5	miristato m.e.	C14:0	19,9
6	palmitato m.e.	C16:0	21,6
7	palmitoleato m.e.	C16:1	21,7
8	Margariato m.e.	C17:0	22,3
9	estearato m.e.	C18:0	23,3
10	oleato m.e.	C18:1	23,6
11	linoleato m.e.	C18:2	24,2
12	linolenato m.e.	C18:3	25,1
13	eicosanato m.e	C20:0	26,1
14	eicosenato m.e	C20:1	26,6
15	Docosanoato m.e	C22:0	30,6
16	erucato m.e	C22:1	31,3

En general, los FAMES eluyen en relación al incremento de la longitud de su cadena carbonada. Igualmente, se observa que las insaturaciones incrementan los tiempos de retención al aumentar su polaridad <sup>[2]</sup>. El reducido tiempo de análisis, permitió la lectura de una amplia variedad de muestras. La cuantificación por normalización de áreas resultó ser útil para determinar la

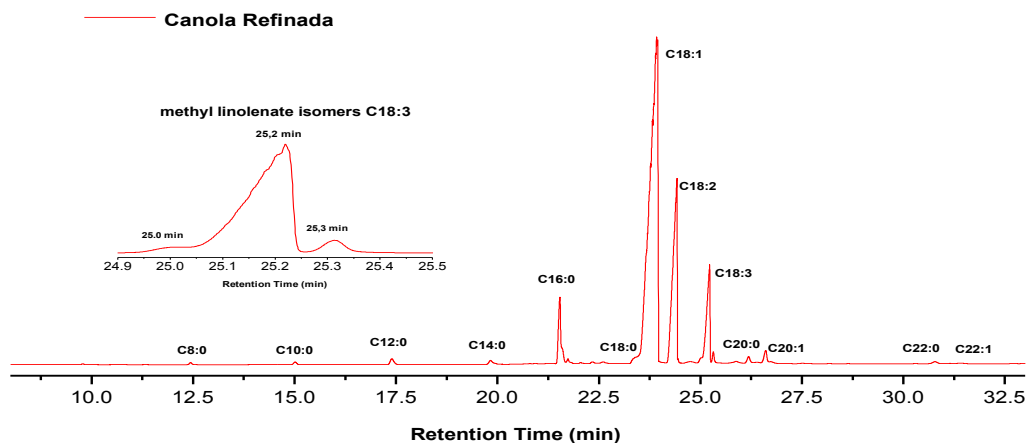
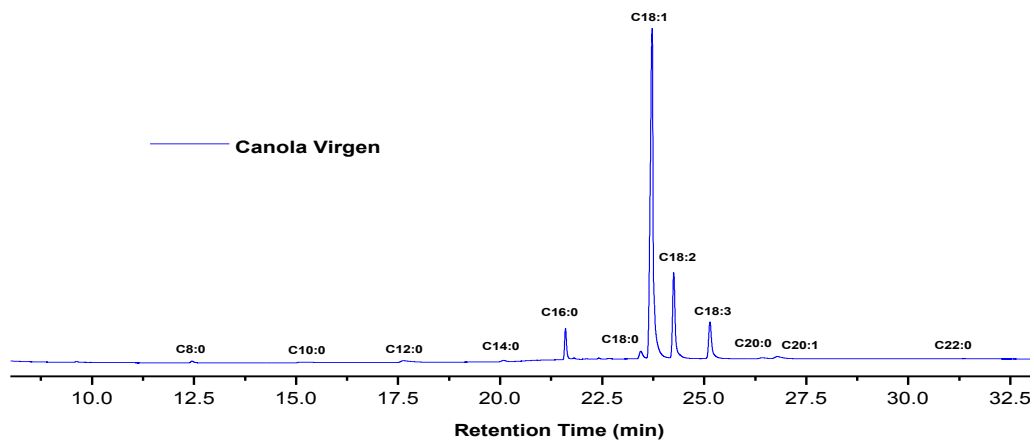
cantidad porcentual de los analitos controlándose la incertidumbre asociada a la inyección manual. En rigor, la repetibilidad de las muestras fue aceptable.

**Aceite de Soja.** Se detectaron principalmente los ésteres del orden C18:1-C18:2 los cuales se encuentran regularmente en éste tipo de muestra. Los FAME elaborados industrialmente muestran un perfil cromatográfico similar a los obtenidos en laboratorio.

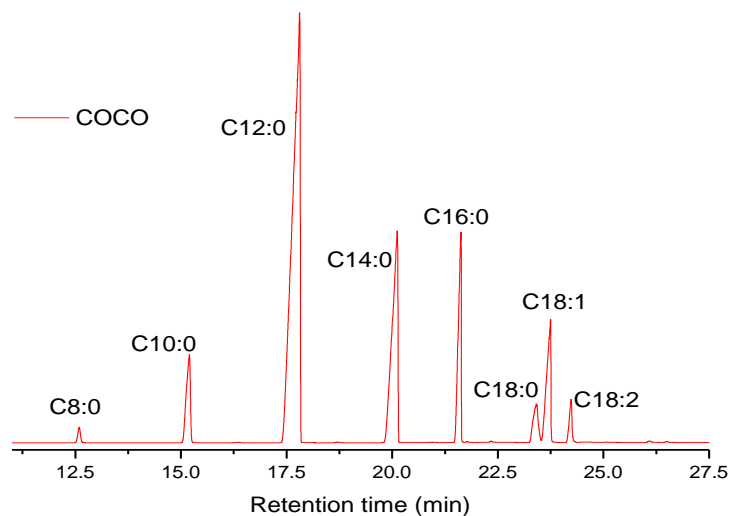


**Aceite de Canola.** Se evidenció la presencia de ésteres del orden del C18:1. También, se pudo apreciar una importante diferencia entre los dos tipos de aceites de canola analizados. La detección de los isómeros del  $\alpha$ -linolenato m.e. en el aceite refinado forma un triplete alrededor de los 25 minutos la cual representan una alta importancia nutricional y farmacéutica [3]. Con ello, se pueden distinguir entre los dos tipos de aceites ya que el denominado Virgen

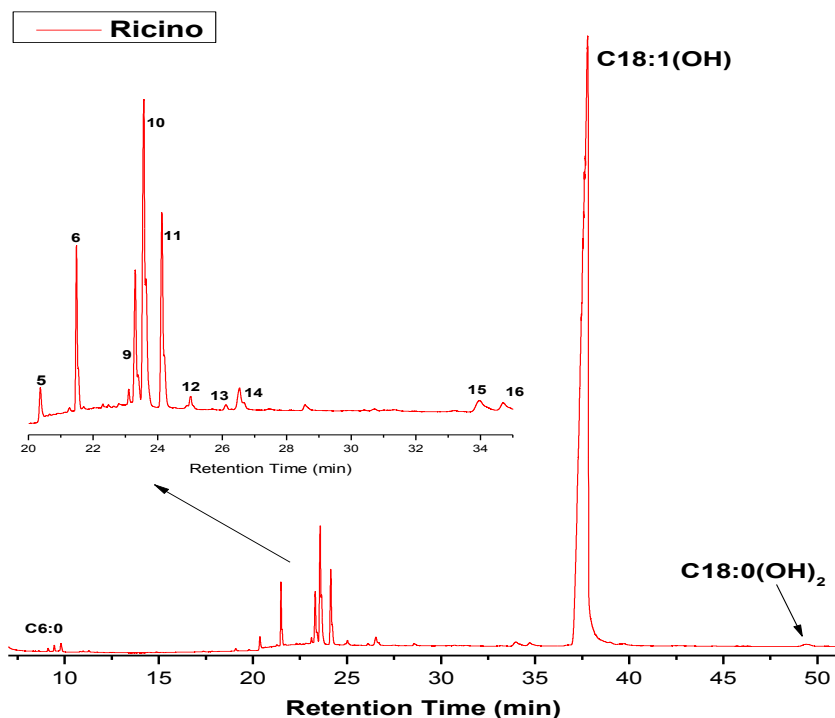
no presenta dicho perfil, posiblemente se deba a su bajo grado de refinamiento.



**Aceite de Coco.** Se puede asumir directamente que el aceite de coco está constituido por lípidos saturados. Los cromatogramas muestran ácidos grasos de cadenas cortas y saturadas.



**Aceite de Ricino.** El pico de más alta intensidad se debe al ricinoleato m.e. compuesto particular de ésta matriz vegetal. Además, se evidenció el di-hidroxi estearato m.e. También, estructuralmente son los compuestos más polares que se han identificado en el presente trabajo con un importante tiempo de elución.



FAME	% FAME					
	Biodiesel	Soja	Canola virgen.	Canola refinado	Coco	Ricino
C8:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7	<0.1
C10:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6	<0.1
C12:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	47	<0.1
C14:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	18	<0.1
C16:0	10	10	4	4	10	1,1
C16:1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
C17:0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
C18:0	5,0	4,6	1,4	2,0	3	1,3
C18:1	23	23	69	64	8	3,7
C18:2	54	54	16	19	2	4,6
C18:3	7,6	7,1	8,1	8,9	<0.1	0,5
C20:0	0,1	0,4	0,6	0,6	<0.1	0,1
C20:1	0,3	0,3	1,2	1,2	<0.1	0,4
C22:0	0,6	0,4	0,3	0,3	<0.1	0,0
C22:1	0,1	0,1	0,1	0,2	<0.1	0,0
C18:1(OH)						88,0
C18:0(OH) <sub>2</sub>						0,4

#### 4. Conclusiones:

El proceso de transesterificación, basado en catalizadores homogéneos alcalinos, generó derivados de tipo FAME a partir de diferentes aceites vegetales en condiciones no drásticas de síntesis en términos de temperatura, presión y generación de residuos. Además, el método cromatográfico descrito hizo una distinción efectiva entre los aceites analizados ya que sus correspondientes derivados presentan un perfil completamente distinto entre ellos. Esto se debe a que cada matriz vegetal posee una distribución porcentual de ácidos grasos única, facilitando su identificación. La inyección de tipo COC en forma manual no afectó considerablemente la repetibilidad respecto a parámetros tales como el tiempo de retención y contenido porcentual, siendo un tipo de inyección controlable.

#### 5. Referencias:

1. Anh N. Phan. (2008). *Biodiesel production from waste cooking oils*. Fuel, 87: 3490–3496. doi: 10.1016/j.fuel.2008.07.008
2. S. Ferreira. (2008). *Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel–biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography*. Energy, 33: 1801–1806. doi:10.1016/j.energy.2008.08.002
3. M. Plourde. (2007). *Conjugated  $\alpha$ -Linolenic Acid Isomers in Bovine Milk and Muscle*. J. Dairy Sci., 90:5269–5275. doi:10.3168/jds.2007-0157