

# ESTUDIO DE FORMACIÓN DE PRECIPITADOS EN BIODIESEL POR LA PRESENCIA DE GLUCOSIDOS ESTEROLES.

Claudia Neyertz\*, María Soledad Zanuttini, Gustavo Mendow y Carlos Querini

INCAPE - Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santa Fe, Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.

\*cneyertz@fiq.unl.edu.ar

## INTRODUCCION

Los glucósidos esteroides son sustancias naturales presentes en los aceites y forman parte de los subproductos encontrados en el biodiesel. Su polaridad genera aglomeraciones que precipitan lentamente a temperatura ambiente y son difíciles de filtrar [1]. Dicho precipitado provoca el bloqueo de los filtros de inyección en el motor de combustión [1,2]. Es necesario determinar la calidad del biodiesel en este aspecto por contaminación total.

La producción tecnológica debe tener en cuenta la variabilidad de la materia prima de acuerdo a la región y época de obtención debido a que puede cambiar su composición en componentes minoritarios y el valor de contaminación [2].

En este trabajo, se compara la formación de glucósidos esteroides en dos biodiesel obtenidos de aceites crudos de soja de distinta procedencia. El análisis de los precipitados se realizó a distintos tiempos y temperaturas por contaminación total, microscopía óptica, espectroscopía IR y XPS.

## EXPERIMENTAL

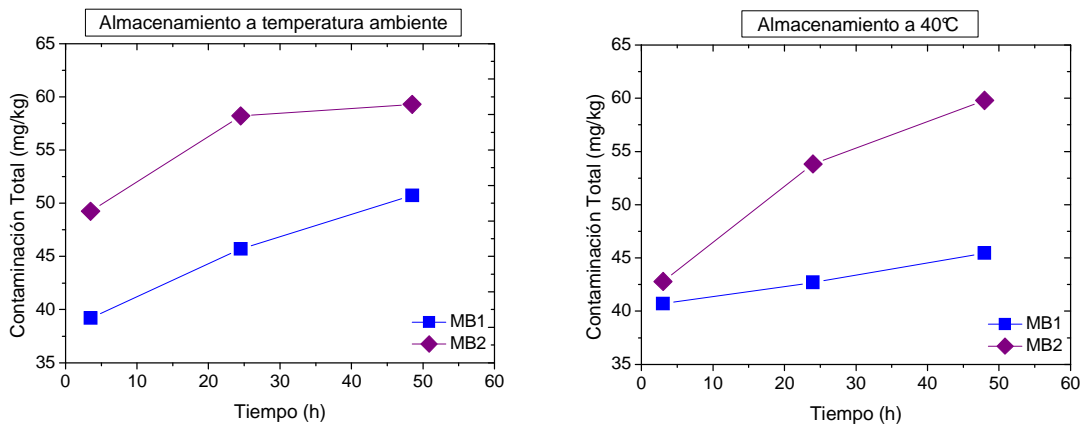
Se prepararon dos muestras de biodiesel MB1 y MB2 a partir de aceites crudos de soja de distinta procedencia (A y B, respectivamente). La transesterificación se realizó en condiciones clásicas:  $\text{CH}_3\text{OH}$  en exceso,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  como catalizador,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y 120 min. Posteriormente se separó la fase glicerol. El biodiesel se lavó con agua para remover la glicerina libre y el metanol, y se secó en burbujeo de  $\text{N}_2$ .

Los biodiesel se almacenaron en distintos recipientes durante 3, 24 y 48 h a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) y a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Cumplidos dichos tiempos, se extrajo una pequeña cantidad del fondo de los recipientes y se observó por microscopía óptica (Leica DM2500M). La contaminación total de las muestras se determinó por norma EN 12662. Los precipitados se observaron por microscopía óptica (Leica S8 APO) y se analizaron por espectroscopía IR (Shimadzu IR Prestige-21 spectrometer) y XPS (Multitécnica Specs XR50).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de contaminación total de las muestras almacenadas a distintos tiempos a  $T_{amb}$  y  $40\text{ }^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 1. Los biodiesel presentan distinta contaminación total debido a que los aceites crudos son de distinta procedencia, lo cual determina distinta concentración de glucósidos esteroides. En la Figura 1, se observa que la cantidad de depósito formado es superior en MB2 obtenido con el aceite B. Las muestras MB1 y MB2 generan a  $T_{amb}$  y 24 h una cantidad de depósito de glucósidos esteroides similar a la obtenida a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y 48 h. Después de 24 h a  $T_{amb}$ , la cantidad de depósito formado en MB2 parece estabilizarse. A  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , la contaminación de ambas muestras tiene tendencia creciente en el rango de tiempo estudiado. En consecuencia, podría esperarse que a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y mayores tiempos ambas muestras lleguen a contaminaciones similares a las obtenidas a  $T_{amb}$ . Es decir, la

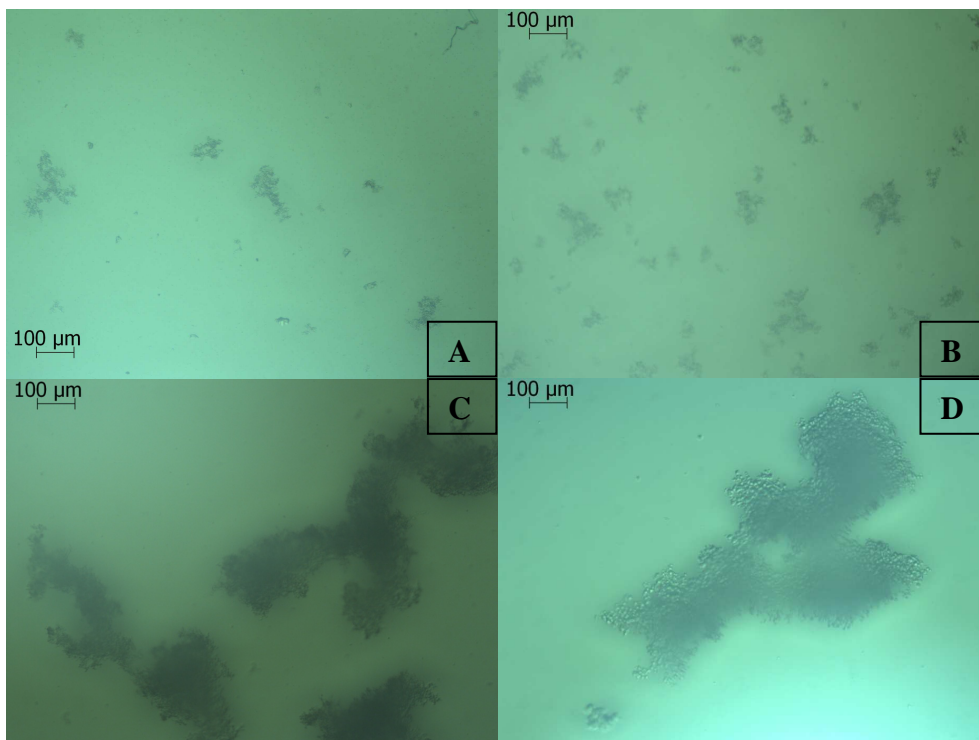
contaminación total a grandes tiempos de almacenamiento sería independiente de la temperatura pero no de la calidad del aceite utilizado.



**Figura 1** – Contaminación total para MB1 y MB2 almacenados a temperatura ambiente y 40 °C a distintos tiempos.

Cabe destacar que los valores de contaminación total obtenidos por norma EN 12662 determinan que las muestras de biodiesel se encuentran fuera de especificación, ya que el valor debería ser menor a 24 mg/Kg.

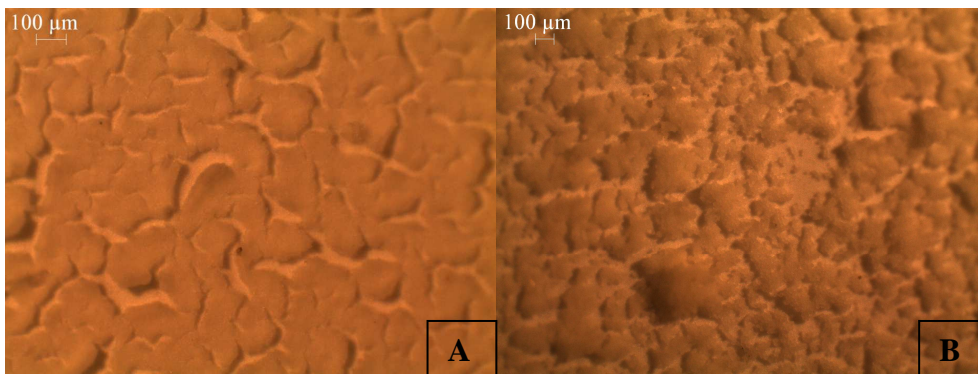
Los biodiesel fueron observados por microscopía óptica (Figura 2).



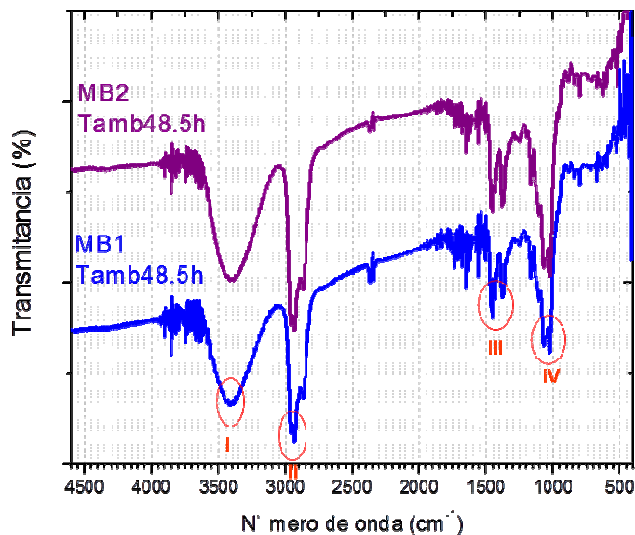
**Figura 2** – Observaciones en microscopio óptico para MB1: (A) 24h, Tamb, (B) 48 h, Tamb, (C) 72 h, Tamb (D) 72 h, 40 °C.

Se observa en MB1 un aumento de agrupaciones de glucosidos con el tiempo a Tamb. A 72h, MB1 presenta similar formación de aglomeraciones de glucósidos esterol tanto a Tamb como a 40 °C. Resultados similares se obtuvieron para la muestra MB2, con mayor formación de aglomeraciones a Tamb y 24 h. La observación de los agrupamientos de glucósidos esterol a distintos tiempos y temperaturas dan idea de su morfología, pero sólo la contaminación total determina con certeza la calidad del biodiesel.

La Figura 3 muestra los precipitados después de contaminación total para MB1 y MB2 a Tamb y 48h. Se observa la distinta morfología. En MB1, el precipitado es más fino y uniforme mientras que en MB2 (con mayor contaminación total) presenta agrupamientos.



**Figura 3** – Precipitado de contaminación total de muestras almacenadas 48 h y Tamb: (A) MB1, (B) MB2.



**Figura 4** – Espectro IR de MB1 y MB2 a Tamb: (I) OH , (II) CH<sub>2</sub>, (III) metil y metilenos del esterol y cadena de ácidos grasos, (IV) azucares [2].

Los precipitados fueron analizados por espectroscopia IR (Figura 4). Se observan señales de adsorción de: OH a 3410 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> a 2960, 2931 y 2870 cm<sup>-1</sup>, grupos metil y metilenos en la molécula de esterol y cadena de ácidos grasos a 1460, 1440, 1377, 1365 cm<sup>-1</sup> y absorción de azucares a 1200 cm<sup>-1</sup> [2]. No existe señal de C=O de

biodiesel a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Esto confirma la presencia de glucósidos esteroides en los precipitados, sin restos de biodiesel.

Los precipitados a Tamb y 48 h después de contaminación total fueron analizados por XPS. Los resultados indican la presencia mayoritaria de C y O, descartando otros residuos secundarios como fósforo, sodio, etc.

## **CONCLUSIONES**

Este estudio muestra la distinta formación de precipitado de glucósidos esteroides en biodiesel de aceites de soja de diferente procedencia. El biodiesel con mayor concentración de glucósidos se estabiliza a 48h a temperatura ambiente. En el biodiesel con menor contaminación total, la formación de precipitado no se estabiliza y podría seguir incrementándose con el tiempo. La microscopía óptica permite observar la formación de aglomeraciones de glucósidos esteroides. Los análisis por espectroscopía IR y XPS descartan la presencia de otras sustancias distintas a los glucósidos esteroides que generen precipitado durante análisis de contaminación total.

## **REFERENCIAS**

- [1] H. Wang, H. Tang, S. Salley, K.Y: Simon Ng, J. Am. Oil Chem. Soc., 87 (2010) 215-221.
- [2] P. Bondioli, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 111 (2009) 814-821.