

CONTROL DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR TLC.

Biolatto, Priscila

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – UNL/CONICET
Facultad de Ingeniería Química UNL
Director/a: Pisarello, María Laura
Codirector/a: Maquirriain, Maira*

Área: Ciencias Exactas

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se propone desarrollar una metodología empleando cromatografía de capa delgada (TLC) para el control de producción (pasa / no pasa) del biodiesel de una manera sencilla sin empleo de la cromatografía gaseosa especificada por normas.

El empleo de TLC es una herramienta fundamental e importante para el control de calidad del biodiesel en pequeños productores. Esta técnica busca desarrollar una metodología simple y rápida para monitorear el grado de avance de la reacción de producción de biodiesel, evaluando la cantidad de glicéridos no convertidos en la mezcla de reacción. Según las normas de calidad nacionales e internacionales para el biodiesel la determinación de glicéridos no convertidos se realiza empleando cromatografía gaseosa, pero dicho equipamiento resulta costoso, así como también sus reactivos e insumos y requiere de personal altamente calificado para su realización, lo cual resulta inaccesible para pequeños productores.

En el presente trabajo, se estudia sistemáticamente los conjuntos solvente/fase móvil para lograr la correcta identificación y cuantificación de los compuestos deseados. Para ello se emplearon diferentes muestras de biodiesel de composición conocida con distintos grados de glicéridos no convertidos.

La metodología presentada en este trabajo tiene como ventaja adicional que no requiere de equipamiento costoso ni sofisticado y puede ser ejecutado por personal no especializado.

OBJETIVOS

Como **objetivo general** se propone trabajar en el desarrollo de una técnica analítica para el control de producción y calidad del biodiesel.

Dentro de los **objetivos específicos** que se plantean con respecto al desarrollo de la metodología para el control de calidad del biodiesel empleando TLC, se evaluarán distintos solventes/fase móvil que logren eluir de manera diferencial los compuestos que se quieren identificar en la mezcla.

Título del proyecto: Aprovechamiento de productos del desgomado de aceites. Instrumento: PICT 3056 Año convocatoria: 2015 Organismo financiador: ANPCyT Director/a: María Laura Pisarello

METODOLOGÍA

Los elementos empleados en las experiencias de cromatografía en capa delgada fueron los siguientes: Frascos de vidrio de 100 ml con tapa a modo de cubas, Pipetas Pasteur para la siembra de la muestra, Placas de silica gel con base de aluminio marca Merck como fase estacionaria (FE) y Cristales de Yodo para revelar esta última. Para el desarrollo de la técnica se emplearon muestras de Biodiesel de diferentes niveles de conversión, analizadas previamente por cromatografía gaseosa (GC) según normas internacionales (EN 14214 / ASTM D6751).

Para la elección de la fase móvil (FM) se evaluaron distintos solventes: benceno, éter etílico, acetato de metilo, ácido acético y éter de petróleo, en base a lo encontrado en bibliografía para matrices similares. Se busca que la FM logre eluir de manera diferencial y eficiente los compuestos que se quieren identificar.

Las experiencias consistieron en sembrar una muestra, previamente disuelta en un solvente apropiado (Hexano-Etanol / Hexano / Etanol) sobre placa de TLC, a las cuales se les trazó una línea de referencia en el borde inferior y se indicó el lugar de siembra. Mediante una pipeta pasteur cargada con la muestra se realiza la siembra propiamente dicha, pinchando suavemente tres veces en las marcas antes hechas. Posteriormente se deposita la placa en forma vertical dentro de la cuba previamente saturada con el eluyente deseado (FM), teniendo como precaución que el nivel del mismo no sobrepase el punto de sembrado. La cuba se tapa y deja que la fase móvil ascienda por capilaridad. Antes de que el frente del disolvente llegue al otro extremo de la placa, ésta se saca de la cuba y se seca con una corriente de aire cálido para evaporar el solvente.

Una vez seca la placa, se procede a visualizar e identificar las manchas, utilizando un revelador de vapores de yodo. Para ello emplea una cuba con cristales de Yodo que tiñen las manchas.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

Con el objeto de lograr identificar los glicéridos no convertidos (mono, di y triglicéridos) presentes en las muestras, se realizó un estudio con diferentes mezclas de solventes, e inclusive se variaron las proporciones para lograr la mejor resolución posible.

La FM que permitió diferenciar mejor los componentes, para luego poder ser identificados se compone de la siguiente manera: **Benceno (40ml), Éter Etílico (5ml), Acetato de metilo (5ml) y Ac. Acético (0,1ml)** y se la denomina “**Ste M**”. Se elige esta FM debido a que presenta una buena resolución (Figura 1).

Por otro lado, la mezcla Hexano–Etanol (43:57) fue la que mejor solubilizó los diferentes tipos de muestras. Por lo tanto, dicha mezcla fue la empleada para todas las experiencias. Las muestras se preparan con una dilución 1:100.

Ya habiendo encontrado la FM que mejor resolución presenta, se procede a encontrar el Limite de detección de Mono, Di y Tri-glicéridos en el cual se pueden distinguir de acuerdo a si

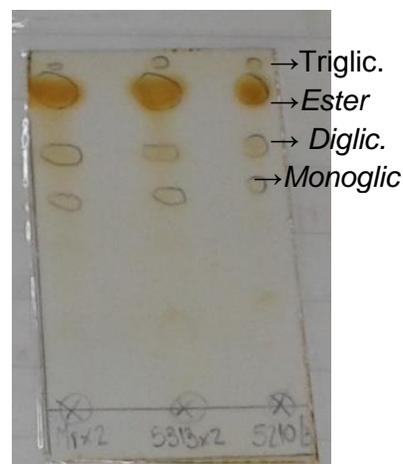


Figura 1. Identificación de los compuestos en estudio

“pasa/ no pasa” los componentes identificados.

Según lo establecido por la Secretaría de Energía de nuestro país (Resolución S.E. 828/2010), los valores límites de estos parámetros de calidad para el biodiesel son: Monoglicérido $\leq 0,8\%$, Diglicérido $\leq 0,02\%$ y Triglicérido $\leq 0,2\%$.

Sembrando distintas muestras se pretende poder determinar si los componentes de las muestras analizar se ven o no dependiendo del límite de calidad decretado por la Res. 828/2010. En la Tabla 1, se detalla la composición (determinadas por GC) de algunas de las muestras sembradas y los límites establecidos por las normas de calidad. En el caso de la muestra M_8 , por tener composiciones cercanas a las establecidas como límite no se detecta la presencia de los glicéridos en el análisis de TLC, mientras que sí se observan claramente para la muestra 5210 que presenta composiciones de glicéridos mayores. Estos resultados se muestran en la Figura 2, al igual que la muestra denominada $M_8 \times 2$. Dicha muestra fue diluida en una relación 1:50 (en lugar de 1:100) de manera de poder estimar cuan baja es la

Tabla 1. Composición de muestras estudiadas

Muestra	Mono	Di	Tri
Res. 828/2010	$\leq 0,8$	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
M_8	0,29	0,38	0,20
5210	1,09	1,65	2,43

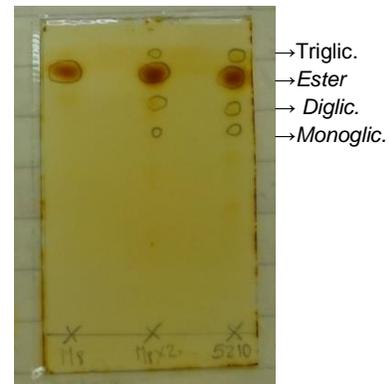


Figura 2. Análisis de las muestras: M_8 , $M_8 \times 2$ y 5210

concentración de los glicéridos detectable. En la Figura 2, se puede observar que si la muestra está dentro del límite de detección, o se pasa un poquito de este, la mancha que corresponde a esos componentes no las puedo ver, como es el caso de la muestra M_8 . En cambio si la muestra presenta una composición muy por encima del límite establecido, las manchas se podrán observar con claridad como es el caso de la muestra 5210.

Tabla 2. Composición de muestras estudiadas

Muestra	Mono	Di	Tri
Res. 828/2010	$\leq 0,8$	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
Q40	0,15	0,08	0,00
5313	0,74	0,33	0,27
5210	1,09	1,65	2,43

En la Tabla 2 se muestran las composiciones de otras de las muestras estudiadas. La composición de la muestra Q40 presenta una concentración de glicéridos muy baja, mientras que en el caso de la muestra 5313 presenta el contenido de monoglicéridos dentro del límite exigido por las normas y el contenido de di- y triglicéridos levemente por encima de dicho límite.

En la Figura 3A se pueden observar estas muestras preparadas con una dilución 1:100, donde sólo se observa la presencia de glicéridos en el caso de la muestra 5210. En la Figura 3B las muestras Q40 y 5313 fueron preparadas con una dilución menor (1:50) denominadas Q40x2 y 5313x2. En este caso sigue sin observarse la presencia de glicéridos para la muestra Q40 ya

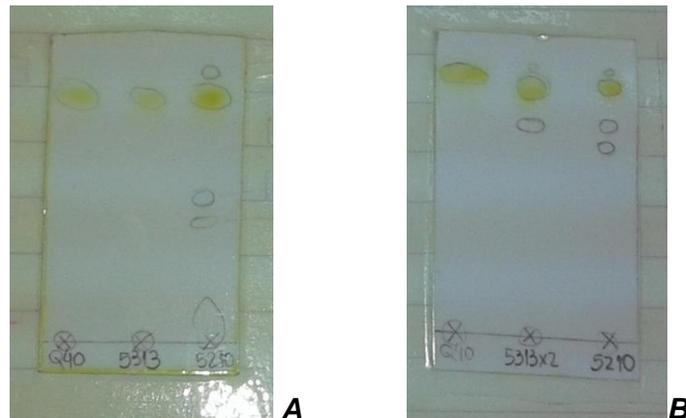


Figura 3. Análisis de TLC de las muestras: A) Q40, 5313 y 5210; B) Q40x2, 5313x2 y 5210

que su contenido es muy bajo, mientras que para la muestra 5313x2 si se observan los glicéridos al igual que para la muestra 5210.

Esta metodología permitiría tomar decisiones de producción (pasa / no pasa) sobre una muestra. Al ser sembrada con una dilución 1:100 si se observa la presencia de glicéridos es porque la muestra NO cumple con los estándares de calidad. Mientras que si no se observa la presencia de glicéridos, dicha muestra puede ser sembrada con una dilución menor (1:50) y de esa forma verificar el nivel de glicéridos presente.

Como conclusión general se puede decir que si los glicéridos de las muestras analizadas están dentro de norma o se pasan muy poco, los componentes no se podrán identificar al prepararlo con una dilución 1:100. En cambio si la muestra está por encima del límite requerido por las normas de calidad, los componentes serán fácilmente identificables.

Poder realizar esta determinación en forma sencilla resulta de gran utilidad para pequeños productores de biodiesel que no tienen acceso a la compra de un cromatógrafo gaseoso, ni disponen de personal para su operación. Empleando la técnica de TLC aquí desarrollada se puede tener conocimiento de la calidad del combustible que se está produciendo.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

William W. Christie and Xianlin Han. 2010. Lipid Analysis: Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis. Chapter 5 – Chromatographic analysis of phospholipids and glycosyl-diacylglycerols. 4th Edition.

Olivera R., Shalom F., 2015. Separación de lípidos individuales y lípidos neutros. Trabajo practico N°4. Universidad Nacional de San Martín.