

REVISIÓN DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE ETIL ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

Tomas J. Vottero⁽¹⁾, Maria F. Stropiano⁽¹⁾, Ezequiel Magnani⁽²⁾

Tutores: Mg. Ing. Luis A. Toselli – Esp. Ing. Romina Beltran

⁽¹⁾Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), - F. R. Villa María de la UTN Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾Ingeniería de proyectos. Área de investigación y desarrollo, Porta Hnos S.A.

e-mail: vottero.tomas@gmail.com

Resumen

Los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales se encuentran en forma de triglicéridos. La estructura de esta molécula se ve modificada cuando se somete a una reacción de transesterificación (TE).

Se han utilizado diferentes aceites vegetales para la reacción de transesterificación en la cual se evaluaron diferentes variables, principalmente tipo de catalizador, relación molar catalizador/aceite y tiempo de reacción. Se pretende determinar el perfil de ácidos grasos que componen dichos aceites, siendo de mayor interés los poliinsaturados de cadenas de 18 átomos de carbono (C18): omega 9, 6 y 3. El perfil de ácidos grasos fue determinado mediante la técnica GC/FID, y la observación cualitativa del avance de la reacción a través de cromatografía de capa fina (TLC).

La transesterificación es crucial para el desarrollo tecnológico de un proceso que consiste en la obtención de etil ésteres de ácidos grasos (EEAG) a partir de aceites vegetales comestibles no convencionales, en el marco de un convenio establecido entre la Facultad Regional Villa María de la UTN y la empresa Porta Hermanos S.A. de la ciudad de Córdoba.

En términos generales se indica que se ha estudiado la influencia de las distintas variables y concluido que la concentración de catalizador tiene relación directa en el avance de la reacción.

Introducción

El desarrollo del proyecto tiene que ver con el refinado de aceites vegetales, realizar la reacción de transesterificación y la posterior concentración de los ácidos grasos de interés nutracéutico en la forma de etil ésteres.

En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de catalizadores los cuales pueden ser ácidos o bases fuertes, produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol¹.

El proceso global consta de tres reacciones reversibles consecutivas, en las cuales se generan productos intermedios: di y monoglicéridos². La relación estequiometría requiere de un mol de triglicérido y tres de alcohol, aunque un exceso de etanol se utiliza para aumentar el rendimiento en ésteres de ácidos grasos y para permitir una mejor separación del glicerol formado (Figura 1).



Figura 1. Transesterificación de aceites vegetales.

El mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por bases se representa en la figura 2. El primer paso (Ec. 1) es la reacción de la base con el etanol, produciendo un alcóxido y el catalizador protonado. El alcóxido ataca nucleofílicamente al grupo carbonilo del triglicérido generando un intermediario (Ec. 2), a partir del cual el éster alquílico y el correspondiente anión de diglicérido se forman (Ec. 3). Este último desprotona el catalizador, regenerando la especie activa (Ec. 4), lo cual lo hace apto para reaccionar con una segunda molécula del alcohol e iniciar un nuevo ciclo reactivo.^{3,4}

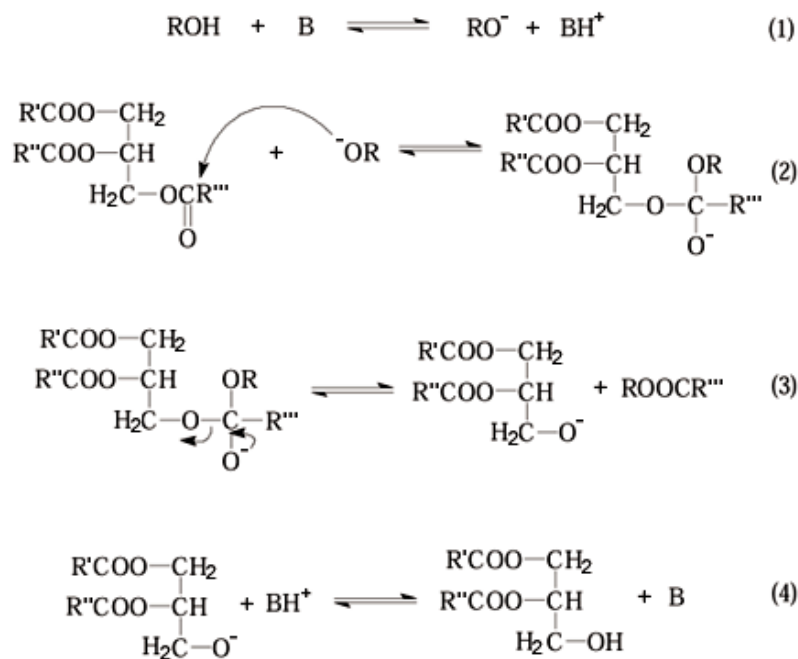


Figura 2. Mecanismo de la transesterificación catalizada por una base

La transesterificación catalizada por bases, ocurre con mayor velocidad que aquella en las que se emplean ácidos². Por esta razón, los procesos industriales generalmente utilizan catalizadores de naturaleza básica, como alcóxidos de metales alcalinos² e hidróxidos.

La influencia de la relación molar etanol/aceite, el tipo y la concentración del catalizador utilizado y la temperatura de operación influyen en el avance de la reacción, por lo que el manejo de estas variables resulta fundamental para garantizar el rendimiento global del proceso hasta alcanzar valores de interés industrial, lograr así su éxito económico.

Distintas técnicas cromatográficas son utilizadas para la determinación cualitativa y cuantitativa de etil ésteres de ácidos grasos: la cromatografía de capa fina (TLC) es una técnica muy difundida para observar de manera cualitativa el avance de la reacción, y dentro de las cuantitativas se encuentra la cromatografía gaseosa con detección de llama (GC-FID); técnica muy utilizada para la determinación de los ésteres.

Materiales y métodos

Aceites vegetales:

Aceites de girasol comercial, que tiene un alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados y tocoferoles (Vitamina E).

Aceite de chía refinado.

Aceite vegetal comestible no convencional: En este trabajo a partir de material crudo obteniéndose en el proceso de refinado para su posterior transesterificación. En las dos operaciones se trabajó a escala laboratorio, caracterizándose su perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases y la conversión de aceite en etil ésteres por cromatografía de capa fina.

El refinado del aceite incluyó las operaciones de desgomado, neutralización, lavado y secado bajo vacío para eliminar restos de humedad que son contraproducentes en la transesterificación.

La reacción se realizó utilizando etanol anhidro en exceso, el cual es de interés por la empresa ya que esta materia prima es producida por la misma, aceite vegetal refinado y se empleó catálisis alcalina. Los diferentes ensayos permitieron realizar una revisión y evaluación de la influencia de los distintos catalizadores y la cantidad a utilizar, así como el tiempo de reacción.

Luego de la transesterificación, se acidificó el medio y se destiló el etanol en exceso. La separación de la glicerina fue por decantación. Por último, a la fase superior de la decantación (mezcla de etil ésteres) se le realizaron lavados y decantaciones sucesivas, y finalmente el secado al vacío del producto de reacción.

Los resultados se procesaron y expresaron en % área de etil y % peso etil ésteres/peso de muestra a través de una curva de calibración de metil ésteres; los cuales fueron obtenidos por cromatografía gaseosa con detector FID. También se determinó el cociente de etil ésteres obtenidos con respecto al aceite refinado a reaccionar. Se observó cualitativamente el avance de reacción a través de cromatografía de capa fina, usando plaquetas de silica gel, hexano y éter etílico como eluyentes y una cámara de yodo sublimado para revelado de la placa.

Resultados

En la figura 3 se muestra un cromatograma donde se encuentra el perfil de ácidos grasos presentes en el aceite de girasol comercial transesterificado, con los tiempos de elución correspondiente a los etil ésteres de ácidos grasos presentes en la muestra.

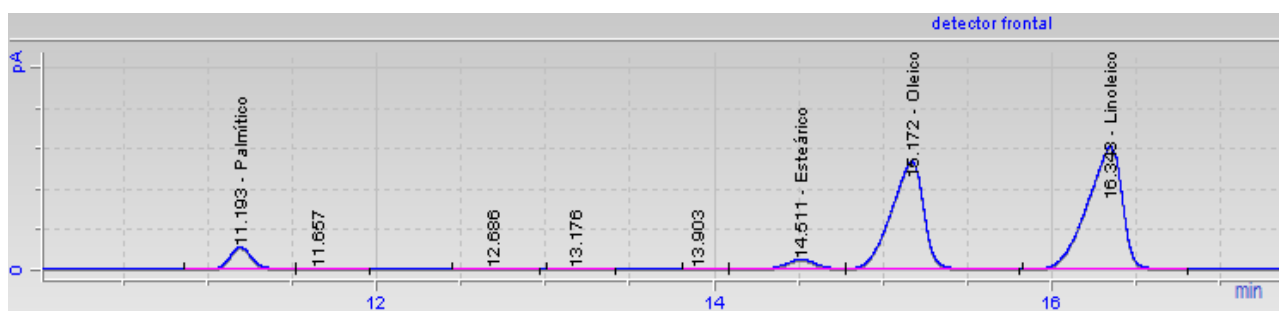


Figura 3. Perfil de ácidos grasos presentes en el aceite de girasol comercial

En la tabla 1 se encuentra el porcentaje de áreas del aceite de girasol, y su comparación con otras referencias.

Tabla 1. Porcentajes de área de los diferentes etil ésteres en el aceite de girasol comercial.

Ácidos grasos	% Área	% Referencia ⁵
Livianos	9,2	10,3
C18 insaturados	90,8	88,6
Pesados	-	1,1

En la figura 4, se encuentra el cromatograma correspondiente al aceite vegetal no convencional refinado y transesterificado, con los tiempos de retención en cada pico de cada etil éster.

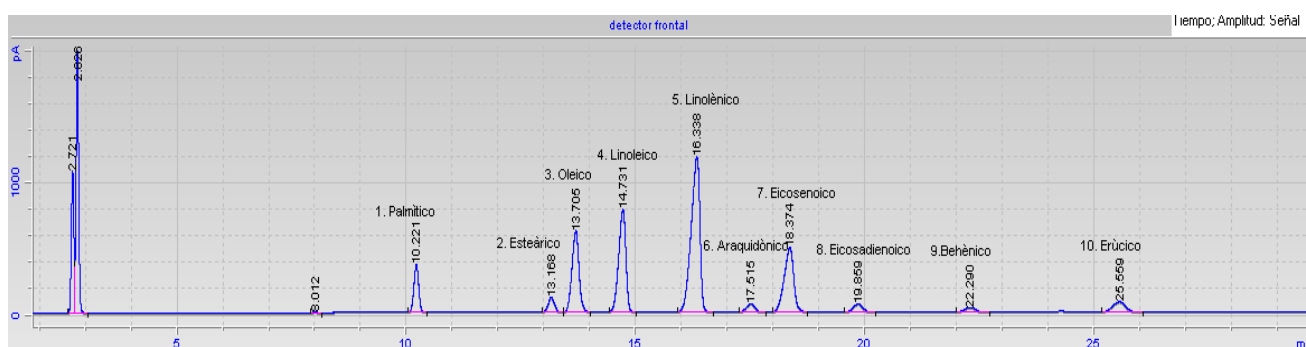


Figura 4. Cromatograma del aceite no convencional refinado.

En la tabla 2 se expresan los % de área correspondiente a los diferentes etil ésteres de ácidos grasos que constituyen la muestra analizada.

Tabla 2. Perfil de ácidos grasos presentes en el aceite vegetal no comestible.

Ácidos grasos	% Área	% Referencia ⁶
Liviano	9,17	11,3
C18 insaturados	67,51	70,7
Pesados	23,32	18,0

En la figura 5, se encuentra el perfil de ácidos grasos correspondiente al aceite de chia, la presencia de otros picos de los cuales no se conoce que tipo de compuesto es.

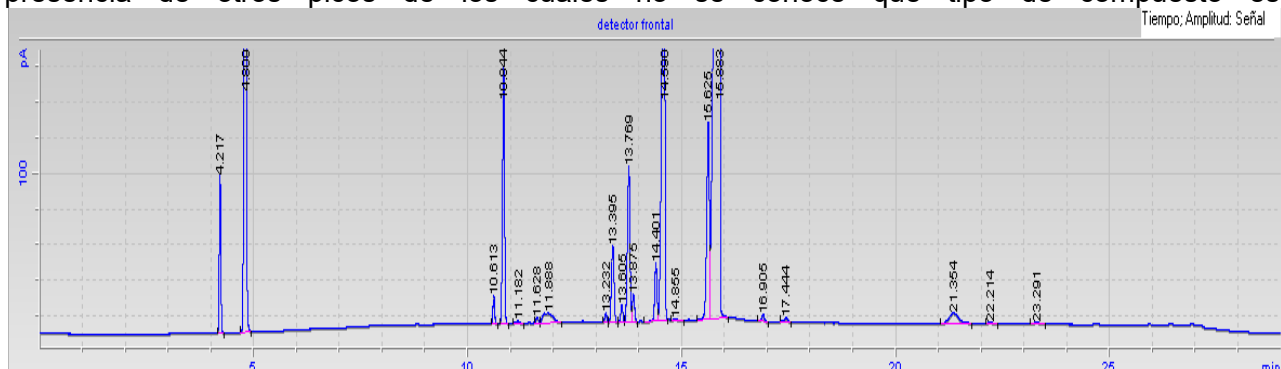


Figura 5. Cromatograma del aceite de chia y presencia de picos no reconocidos.

En la tabla 3 se expresa el % de área de los etil ésteres de ácidos grasos sin considerar los picos desconocidos, y en la tabla 4 se expresa el % de área incluyendo la presencia de los mismos para observar la variación de estos de acuerdo al modo que se analice la muestra.

Tabla 3. Ácidos grasos presentes en el aceite de chia y su respectivo % de área sin considerar los picos desconocidos.

Ácidos grasos	% Área
Liviano	9,40
C18 insaturados	89,23
Pesados	1,37

Tabla 4. Ácidos grasos presentes en el aceite de chia y su respectivo % de área considerando los picos desconocidos.

Etil éster	% Área
Livianos	7,15
C18 insaturados	78,83
Pesados	1,21
Picos no reconocidos	12,81

En las figuras 6, 7 y 8 se pueden ver las cromatografías en capa fina de aceite crudo, y aceite transesterificado respectivamente.



Figura 6. Aceite vegetal crudo

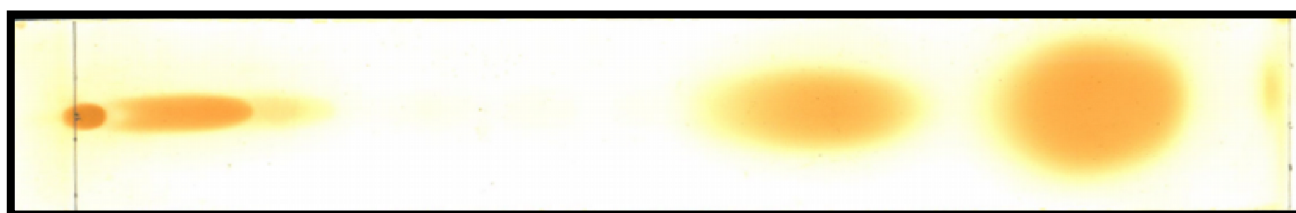


Figura 7. Aceite vegetal transesterificado



Figura 8. Aceite vegetal transesterificado

Conclusiones

Se ha verificado la evolución de la reacción de transesterificación mediante catálisis alcalina y determinado que la concentración de catalizador optimiza una mayor conversión.

Los valores obtenidos en la determinación del perfil de EEAG por cromatografía gaseosa, han demostrado repetitividad y reproducibilidad. Las concentraciones promedio alcanzadas responden satisfactoriamente a los objetivos pretendidos.

La técnica de cromatografía de película delgada (TLC) utilizada para las transesterificaciones, permitió analizar de manera comparativa la eficiencia cualitativa alcanzada bajo diferentes condiciones de reacción, resultando válida para los requerimientos de proceso.

Se considera cumplida de manera satisfactoria la etapa de desarrollo de experiencias a escala laboratorio. Los resultados obtenidos permiten avalar la conveniencia de afrontar las erogaciones que demanda el continuar los estudios a mayor escala de producción.

Referencias

1. 25. Wright, H.J.; Segur, J.B.; Clark, H.V.; Coburn, S.K.; Langdon, E.E.; DuPuis, E.N. *Oil & Soap* 1944, 145.
2. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, 63, 1375.
3. Taft, R.W. Jr.; Newman, M.S.; Verhoek, F.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 4511.
4. Guthrie, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3941.
5. George Anastopoulos, Ypatia Zannikou, Stamoulis Stournas, Stamatis Kalligeros. (2009). Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters, *Energies* 2009, 2, 362-376.
6. Bryan R. Moser, Steven F. Vaughn (2009). Evaluation of alkyl esters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel, *Bioresource Technology* 101 (2010) 646–653.