

Caracterización de biodiesel y sus mezclas por Resonancia Magnética Nuclear

García, C. ⁽ⁱ⁾; Warcok, L. ⁽ⁱ⁾; Rzeznik M. ⁽ⁱ⁾; Calatayud, M. ⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Química

Introducción

El biodiesel es un combustible obtenido a partir de materias primas renovables como los aceites vegetales o animales y es menos contaminante que el gas oil mineral. Este hecho, sumado a la situación de crisis energética mundial, hacen a la necesidad de su futura aplicación ya sea puro o en mezclas.

La calidad del mismo depende del aceite de origen y del modo de obtención. Para su uso se debe cumplir con las especificaciones actualmente vigentes^[1]

A partir de la Ley de Biocombustibles 26.093, que promueve la producción y uso sustentable de estos combustibles en nuestro país, y el decreto reglamentario 109/2007, que indica el uso obligatorio, a partir de 2010, de mezclas gasoil - biodiesel conteniendo por lo menos un 5% de biodiesel (B5), se resolvió desarrollar un nuevo método para su caracterización y la de mezclas.

Teniendo en cuenta esta necesidad se propuso:

- 1) Identificar y cuantificar por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) los componentes presentes en el biodiesel (B100).
- 2) Determinar la proporción de gas oil y biodiesel en mezclas.
- 3) Comparar los resultados con los obtenidos por Cromatografía Gaseosa y aplicar el estudio por RMN a muestras comerciales de biodiesel puro (B100) y a formulaciones de mezclas de composición conocida para comprobar la metodología propuesta y posteriormente ampliar el estudio a muestras reales.

Metodología / Descripción Experimental

Se analizaron diferentes muestras de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales (principalmente aceite de soja y aceite de girasol) y preparaciones de mezclas biodiesel - gas oil en diferentes proporciones, entre ellas B0.5, B1, B5, B10, B50.

Los espectros RMN de soluciones de las muestras en cloroformo deuterado, sin y con agregado de reactivo de derivatización, se registraron en un equipo Bruker Avance DPX 400 provisto de una sonda multinuclear con accesorio de gradiente.

Resultados

Con la aplicación del método propuesto se asignaron cada una de las señales de RMN de protón (RMN ¹H) (ver Fig. 1) a los componentes del biodiesel puro (B100) ^[2].

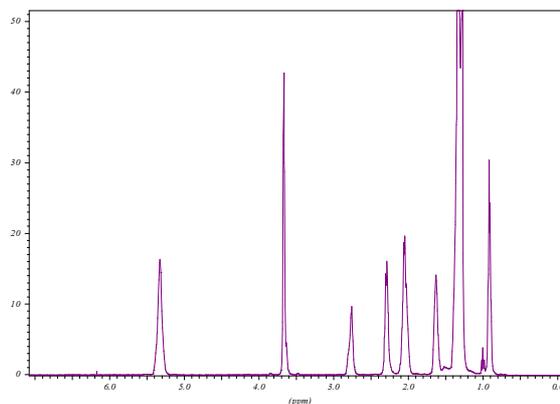


Fig. 1: Biodiesel puro (B100)

Estudiando las correlaciones nucleares protón-protón y carbono-protón (ver Fig. 2) se verificó la estructura química del éster metílico del ácido graso (FAME), componente principal del biodiesel, y de las posibles impurezas, para posteriormente ser cuantificado por RMN ¹H

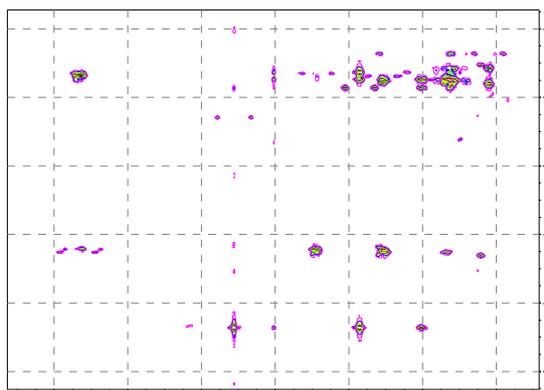


Fig. 2: HMBC de Biodiesel (B100)

La Tabla I presenta los valores del contenido de FAME obtenidos experimentalmente con el método descrito y por Cromatografía Gaseosa con detector FID (GC-FID), para tres de las muestras de Biodiesel estudiadas.

Tabla I: Resultados de Composición

Muestra	Contenido de FAME (g/100g)
BIO 2	RMN: 92.0 GC-FID: 86.8
BIO 3	RMN: 93.45 GC-FID: 93.93
BIO 4	RMN: 93.24 GC-FID: 93.39

Para determinar la proporción presente de biodiesel en mezclas con gas oil se estudiaron los espectros RMN-¹H (ver Fig. 3).

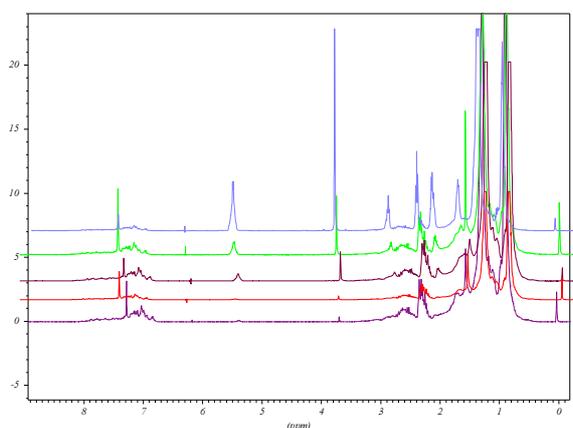


Fig. 3: Mezclas Biodiesel – Gas oil.
Celeste B50, Verde B10, Bordo B5, Rojo B1, Azul B0.5

La Tabla II presenta los valores de concentración de biodiesel obtenidos experimentalmente con el método descrito y los datos declarados para cinco de las mezclas estudiadas.

Tabla II: Resultados de Composición

Muestra	Concentración de Biodiesel (g/100g)
B0.5	Experimental: 0.6 Declarado: 0.5
B1	Experimental: 1.3 Declarado: 1.0
B5	Experimental: 4.9 Declarado: 5.0
B10	Experimental: 8.9 Declarado: 10.0
B50	Experimental: 48.5 Declarado: 50.0

Conclusiones

Si bien las normas existentes se basan en el uso de Cromatografía Gaseosa con detector FID^[3]^[4]^[5], la aplicación de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) provee de un método más rápido y que no requiere el acondicionamiento previo de la muestra, minimizando los tiempos en la obtención de resultados.

De acuerdo con los resultados obtenidos es posible el uso de Resonancia Magnética Nuclear para determinar la composición cuantitativa de muestras de biodiesel producidas a partir de aceite de soja y/o aceite de girasol, como así también de mezclas biodiesel – gas oil.

Se comprueba que este método aporta una manera rápida de verificar adulteraciones por presencia de aceite crudo y detectar menos de 1% de biodiesel en gas oil en las muestras comerciales y de referencia estudiadas.

Actualmente estamos avanzando sobre el estudio de biodiesel proveniente de materias primas alternativas como aceite de microalgas, aceite de origen animal u otros.

En un futuro se pretende transferir estos conocimientos brindando capacitación técnica para el examen de mezclas biodiesel – gas oil, proveyendo métodos y asistencia para que las empresas, entes oficiales y laboratorios habilitados realicen su propio control sin necesidad de contar con su propio equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

Referencias

- [1] Norma ASTM D6751 -03a "Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels"
- [2] Knothe, G. "¹H-RMN Spectroscopy of Fatty Acids and Their Derivatives", National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, IL, USA, 2005.
- [3] Norma ISO 5508 "Animal and Vegetable Fats and Oil – Analysis by Gas . Liquid Chromatography of Methyl Esters of Fatty Acids".
- [4] Norma UNE-EN 14110 "Determinación del Contenido de Metanol".
- [5] Norma UNE-EN 14105 "Determinación de los Contenidos de Glicerol Libre y Total y de Mono-Di y Triglicéridos".

[6] Knothe, G. "Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy and ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", JAOCS, Vol. 78, no. 10, 2001.

[7] "Physical and Chemical Characteristics of Oil, Fats and Waxes", Updated 1996

Para mayor información contactarse con:

Lic. Marta Calatayud – martac@inti.gov.ar