

Transesterificación por catálisis ácida y básica del aceite de las semillas de *Crescentia cujete* L. (MATE)

Transesterification reactions by acid and basic catalysts of *Crescentia cujete* L. (MATE) seed oil

*Meribary Monsalve; Diego Gaibor; Adonis Bello
Universidad de Guayaquil, Ecuador
*meribary.monsalvep@ug.edu.ec

RESUMEN

Las reacciones de transesterificación de aceites obtenidos de semillas de frutos brindan nuevas opciones para la obtención de combustibles que sean más amigables con el medio ambiente y permite reutilizar esa parte del fruto que generalmente es desechada. Con este fin se enmarcó el objetivo de esta investigación: comparar la factibilidad de la reacción de transesterificación por catálisis ácida y básica del aceite obtenido a partir de las semillas del mate (*Crescentia cujete* L).

Se empleó el aceite extraído de semillas de mate previamente desgomado por el método tradicional con agua. Las reacciones de transesterificación se realizaron por catálisis ácida (H_2SO_4) y básica (KOH), con metanol, en un equipo de reflujo a $65^\circ C$, y el seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía en capa delgada. En la catálisis ácida el tiempo de reacción fue 180 minutos y en la básica solo fue de 100 min. Por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas se estableció la composición química de las muestras. El rendimiento que se obtuvo del componente mayoritario en las dos catálisis (éster metílico derivado del ácido oleico) así como de otros ésteres fue similar. En ambas se obtiene un mayor porcentaje de compuestos insaturados (70%). La cantidad de componentes que se obtienen luego de la transesterificación, cambia dependiendo del catalizador, evidenciando un mayor número en la catálisis ácida.

Palabras clave: transesterification, biodiesel, catálisis ácida, catálisis básica, aceite de semillas.

ABSTRACT

Transesterification reactions of seeds oil provide new options for obtaining fuels that are friendlier to the environment as well as the opportunity to reuse those parts of the fruit that are usually discarded. The objective of this investigation was to establish the feasibility of transesterification reactions by acid and basic catalysis of the oil extracted from mate seeds (*Crescentia cujete* L.). We used the oil extracted from mate seeds that had been previously degummed with water. Transesterification reactions were studied by acid catalysis (H_2SO_4) and basic catalysis (KOH), with methanol in a reflux equipment at 65 °C. The reactions were monitored by TLC. The reaction time to acid catalysis was 180 minutes and to basic was 100 minutes. The GC-MS showed the chemical composition of the samples for both catalyzes. The abundance obtained in both catalyzes is similar to the main component (methyl ester of oleic acid) and other components. In both catalyzes, we obtained a high percentage of unsaturated components (70%). The amount of components types obtained after the transesterification processes varies depending on the catalyst, showing a higher number of component types in acid catalysis.

Keywords: Transesterification, biodiesel, acid catalysis, basic catalysis, seed oil.

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles en la actualidad han adquirido gran importancia por ser considerados una opción para sustituir los combustibles obtenidos a partir del petróleo, recurso no renovable que genera alto impacto ambiental desde su extracción hasta su procesamiento (Malvadea y Satputeb, 2013). También han conseguido aplicaciones en el área mecánica por sus buenas capacidades de lubricación brindando un aumento en el tiempo de vida útil de piezas de maquinarias (Soliman, et al., 2013; Zaher, 2015).

Generalmente, los biocombustibles son obtenidos por reacciones de transesterificación entre aceites vegetales o grasas de animales y cadenas alquílicas cortas de alcoholes, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, para formar ésteres alquílicos con propiedades similares a los compuestos que forman parte de los derivados obtenidos a partir de combustibles fósiles (Soliman, et al., 2013; Hidayata et al., 2015). Son considerados amigables con el medio ambiente, no tóxicos y biodegradables por el hecho de no contener en su composición sulfuros, bencenos, ni fenoles, entre otros (Alrouh, et al., 2012; Soliman,

et al., 2013). Adicionalmente, al momento de su síntesis brindan la opción de reciclar y reutilizar materiales o sustancias que llegan a ser consideradas desechos o residuos luego que cumplieron su principal función y/o beneficio, tal como es el caso de semillas de frutas, aceites de consumo humano (aceites vegetales) que ya han sido usados y otros que sirvieron para el funcionamiento de maquinarias y equipos (Kawenta y Budiman, 2013).

En algunos países muchos procesos industriales aprovechan diferentes tipos de aceites vegetales desechados para la preparación de biodiesel, que posteriormente usan en ciertos porcentajes para sustituir combustibles de origen fósil (Gerpen et al., 2004; Zaher y Soliman, 2014). La preparación de biocombustibles ha adquirido tanta importancia que incluso la purificación previa de los aceites para su preparación es tomada muy en serio, con la finalidad de no afectar los procesos de transesterificación, ni la calidad del producto final (Adekunle et al., 2016).

Actualmente, en Ecuador la síntesis de biodiesel, así como el aprovechamiento de desechos generados por empresas e incluso por el ciudadano común son áreas que son poco analizadas

y evaluadas, tampoco se ha tomado en cuenta el hecho de que adicional al beneficio ambiental que podrían generar la utilización de este tipo de biocombustibles, algunas empresas ahorrarían el dinero que gastan en redestinar, desechar o eliminar los desechos que generan y podrían invertir en nuevas tecnologías y hasta nuevas fuentes de empleo para la comunidad.

La especie *Crescentia cujete* L. conocida comúnmente como Mate, crece de forma abundante y silvestre (Foroughbakhch et al., 2006; Nielsen et al., 2009). Su aprovechamiento principal en Ecuador es para la fabricación de envases llamados taparas o totumas, los cuales son obtenidos a partir de la cascara de la fruta. Además, las hojas y la pulpa de la fruta tienen aplicaciones medicinales (Espitia, et al., 2011), pero las semillas y el aceite obtenido a partir de ellas carecen de aplicaciones, convirtiéndose así en una fuente que tratada adecuadamente permitiría desarrollar estudios detallados para la obtención de biocombustibles, sin competir en el mercado de alimentos, reciclando y reutilizando dicha parte del fruto y por ende reduciendo costos en la adquisición del biocombustible (Dias, Alvim-Ferraz y Almeida, 2008). Por lo tanto, la finalidad de este estudio es comparar la factibilidad de la reacción de transesterificación por catálisis ácida y básica del aceite obtenido a partir de las semillas del Mate (*Crescentia cujete* L).

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal

Las semillas de *C. cujete* fueron colectadas en julio de 2016, en la ciudadela La Kennedy, Avenida San Jorge de la ciudad de Guayaquil, provincia del Guayas. Las semillas se secaron a la sombra por 20 días y posteriormente se trituraron empleando un molino de cuchillas, Marca IKA MF10, modelo MF 10851 con un tamiz de 10 mm.

Extracción del material vegetal

El material vegetal fue extraído por Soxhlet durante 4 horas con n-hexano como disolvente. Los extractos obtenidos se concentraron a sequedad

en un rotoevaporador Buchi (40 °C) y se conservaron en refrigeración (5-8 °C), en un frasco ámbar, hasta su utilización.

Desgomado del aceite

El procedimiento que se utilizó es el descrito por De (2006), la muestra de aceite es calentada con 2% (v/v) de agua destilada a una temperatura de 65°C manteniendo agitación constante con una barra magnética por 30min. Cumplido el tiempo, las gomas son retiradas de la muestra por centrifugación, utilizando un equipo VARISEL, Vucon Technologies, modelo VS8C a 3000 rpm por un tiempo de 20 min.

Transesterificación ácida

El procedimiento utilizado fue propuesto por Zaher y Soliman (2015), el cual consiste en instalar un sistema de reflujo con agitación y calentamiento constante (65°C). Al aceite previamente colocado en el balón del sistema se le adicionó el metanol en cantidad suficiente (8:1 v/v) y el catalizador (H_2SO_4) se colocó al 3% respecto al volumen total de la mezcla (metanol - aceite), se dejó reaccionar por un lapso de 180 min.

Transesterificación básica

El procedimiento que se emplea es el señalado por Gerpen et al. (2004), con un equipo similar aL de la transesterificación ácida, el tiempo de reacción fue de 100 min, la relación metanol: aceite fue en proporción (8:1 v/v) y el catalizador (KOH) se colocó al 1,25% del volumen total de la mezcla.

Seguimiento de las reacciones por CCD

El seguimiento de las reacciones de transesterificación se realizó por Cromatografía de Capa Delgada (CCD), para ello se tomaron cada 20 min muestras de la mezcla de reacción que se diluyeron con metanol y se aplicaron en placas de sílica GF-254 Merck, para correrlas con el solvente seleccionado previamente (acetato de etilo: metanol, (4:6 v/v)) y finalmente revelarlas con yodo molecular (I_2).

Caracterización por CG-EM del biodiesel

Se empleó un cromatógrafo de gases Shimadzu,

Japón GCMS-QP2010 Plus, equipado con un detector selectivo de masas, serie QP2010. La inyección de la muestra se realizó manualmente por el modo "split" con una relación de 1:20, siendo la temperatura del inyector 250 °C. La separación se realizó en una columna capilar Crossbond de 30 m × 0,25 mm DI y 0,25 µm de espesor de película. La temperatura del horno se programó a 100 °C (3 min), 250 °C (10 min) y 280 °C hasta completar los 30 min. Como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1 mL/min. El espectrómetro de masas fue operado en el modo de ionización electrónica (IE) a 70 eV y con una temperatura de la fuente iónica e interfase de 280 °C. La detección se realizó en el modo de barrido total desde 30-500 uma. Las estructuras de los ésteres fueron propuestas sobre la base del proceso de fragmentación general así como por la base de datos NIST 21, con más de un 93 % de confiabilidad en todos los casos. La cuantificación de los compuestos fue realizada por normalización interna del área bajo la curva de cada pico cromatográfico (Indarti et al., 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desgomado del aceite

En el proceso de desgomado luego del centrifugado, se logró separar una cantidad bastante pequeña de un sólido blanco. El aceite adquirió una apariencia brillante, muy similar a los aceites vegetales comerciales.

Seguimiento de las reacciones por CCD

Se evidenció el transcurso y finalización de la reacción de acuerdo a como variaba el valor de Rf para cada muestra tomando como referencia la del aceite puro, cuya mancha permanecía en el punto de aplicación (Rf = 0). Cada 20 min, desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se analizó por CCD para establecer el tiempo máximo requerido para que la reacción ocurriera completamente (momento en el que los valores de Rf permanecen constante para varias tomas consecutivas).

En la catálisis ácida el valor de Rf cambió de

forma progresiva de acuerdo al tiempo, aunque después de los 100 min no se evidenció ningún cambio en dicho valor. En la catálisis básica aumentó marcadamente a los 60 min para finalmente mantenerse constante a tiempos mayores. Este experimento se realizó por triplicado y en cada caso se obtuvo el mismo comportamiento por lo que los resultados sugieren un tiempo óptimo de 100 min para la catálisis ácida y de 60 min para la básica.

Caracterización del biodiesel por CG-EM

La caracterización de las muestras obtenidas con diferentes catalizadores (ácido o básico) sugiere que ese factor influye en los porcentajes de abundancia y cantidad de productos que componen a cada biodiesel. En la Tabla 1 se puede observar los resultados obtenidos para cada una de las catálisis empleadas.

Tabla 1. Resumen de la composición de los biodiesel obtenidos por catálisis ácida y básica

CATÁLISIS	PICO	T I E M P O DE RETENCIÓN	NOMBRE	%
Ácida	3	21,371	Éster metílico del ácido Palmítico (C16:1)	0,26
	4	21,556	Éster metílico del ácido palmítico (C16:0)	16,74
Básica	6	21,562	Éster metílico del ácido palmítico (C16:0)	17,1
Ácida	5	21,791	Ácido palmítico (C16:0)	0,04
Básica	7	21,823	Metil etil ciclopenteno	0,17
	8	22,001	Éster metílico del ácido heptadecenoico (C17:1)	0,09
	9	22,147	Éster metílico del ácido margárico (C17:0)	0,32
Ácida	6	22,148	Éster metílico del ácido margárico (C17:0)	0,25
	7	22,720	Éster metílico del ácido oleico (C18:1)	62,92
Básica	10	22,771	Éster metílico del ácido oleico (C18:1)	73,48
Ácida	15	24,336	Ácido araquídico (C20:0)	1,91
Básica	15	24,342	Ácido araquídico (C20:0)	3,01

Entre los compuestos que se encuentran en ambas muestras (ácida o básica) existe una leve diferencia en el porcentaje de abundancia, un poco mayores para la catálisis básica, sugiriendo que esta es un poco más eficiente en el proceso de metilación, incluso esto se hace evidente en cuanto a los tiempos de reacción y el seguimiento por CCD. Este mismo comportamiento se evidenció en cada una de las muestras analizadas y coincide con otros reportes, en los cuales se ha demostrado que la catálisis básica es más eficiente (Gerpen et al., 2004)

En cuanto a la evaluación de los tipos de componentes, en ambos casos los principales son aquellos que poseen insaturaciones en su estructura (casi el 80% del total de la muestra), siendo el éster metílico del ácido oleico el componente mayoritario para ambas muestras (63,9 y 73,48% para catálisis ácida y básica respectivamente), mientras que los compuestos saturados ocupan el segundo lugar y entre ellos el éster metílico del ácido Palmítico (16,7 y 17,1%) que incluso es el otro compuesto más abundante en las muestras. En la figura 1 se pueden observar las señales originadas por los componentes mayoritarios.

Finalmente, al comparar la cantidad de componentes que son detectados por CG-EM en cada una de las muestras, los obtenidos por catálisis

ácida tienen un mayor número (23 compuestos) que para la básica (19 compuestos), posiblemente originado por competencias entre reacciones de transesterificación y saponificación.

CONCLUSIONES

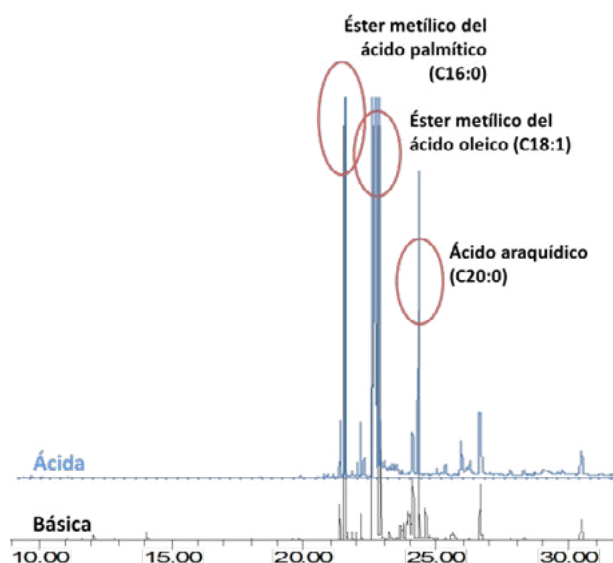
En las reacciones de transesterificación del aceite obtenido a partir de las semillas de mate, resulta ser más eficientes aquellas en las que se emplean catalizadores básicos como el KOH, ya que los tiempos para completar la reacción son más cortos y los porcentajes de abundancia son relativamente mayores. Por lo tanto, el tipo de catalizador que se emplee puede ser determinante en factores como velocidad de reacción, así como en la composición del producto final.

El tratamiento adecuado del aceite obtenido a partir de las semillas de mate (*Crescentia cujete*) podría ser una nueva opción para obtener biocombustibles. La CCD ha resultado ser una técnica muy versátil y sencilla que puede orientar respecto a resultados y características relevantes de un sistema de reacción como pueden ser los tiempos de duración de la misma

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adekunle A. S., Oyedele O. A., Obisesan O. R., Ojo, O. S., Ojo, O.S. (2016). Effects of degumming on biodiesel properties of some non-conventional seedoils. *Energy Reports*, 2, 188-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egy.2016.07.001>
- Alrouh, F., Karam, A., Alshaghel, A., El-Kadri, S. (2012). Direct esterification of olive-pomace oil using mesoporous silica supported sulfonic acids. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.034>
- De, B. K. (2006). Comparison of bio-and autocatalytic esterification of oils using mono-and diglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 443-448.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M.F., (2008). Comparison of the performan-

Figura 1: Cromatograma de biodiesel por diferentes catálisis



- ce of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87, pp. 3572-3578. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.014>
- Espitia, B. J., Duran, H., Fandiño, J., Díaz, F., & Gómez, H. A. (2011). Química y biología del extracto etanólico del epicarpio de *Crescentia cujete* L. (Totumo). *Revista Cubana de Plantas Medicinales*. 16, 4, pp. 337-346. ISSN 1028-4796.
- Foroughbakhch, R., Alvarado, V. M., Hernández, P. J., Rocha E. A., Guzmán, L. M. & Treviño, G. E. (2006). Establishment, growth and biomass production of 10 tree woody species introduced for reforestation and ecological restoration in northeastern Mexico. *Forest Ecology and Management*, 235, pp. 1-3, pp. 194-201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2006.08.012>
- Gerpen, J. A., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., & Knothe G. (2004). Basics of Biodiesel Production, *Biodiesel Production Technology*. (pp. 01-22). Colorado: National Renewable Energy Laboratory. <http://www.osti.gov/bridge>
- Hidayata, A., Rochmadib, Wijayac, K., Nurdiawati, A., Kurniawand, W., Hinodee, H., Yoshikawad, K., Budimanb A. (2015). Esterification of palm fatty acid distillate with high amount of free fatty acids using coconut shell char based catalyst, *Energy Procedia*, 75, pp. 969-974. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.301
- Indarti, E., Isa, M., Majid, A., Hashim, R., & Chong, A. (2005). Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 2-3, pp. 161-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2003.12.007>
- Malvadea, A. V., Satputeb S. T. (2013) Production of Palm fatty acid distillate biodiesel and effects of its blends on performance of single cylinder diesel engine. *Procedia Engineering*, 64, pp. 1485-1494. doi: 10.1016/j.proeng.2013.09.230
- Nielsen, L. B., Slamet, R., & Wege, D. (2009). The synthesis of 3-hydroxymethylfuro [3,2-b] naphtho [2,3-d]furan-5,10-dione, a novel metabolite isolated from *Crescentia cujete*. *Tetrahedron*, 65, 23, pp. 4569-4577. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2009.03.091>
- Soliman, H. M., El Kinawy, O. S., Zaher, F. A. (2013). Production of biodiesel fuel from the industrial wastes of the oil and soap industrial sector. *Journal of Applied Sciences Research*, 9, pp. 2188-2195. ISSN 1819-544X
- Zaher, F. A. & Soliman, H. M. (2015). Biodiesel production by direct esterification of fattyacids with propyl and butyl alcohols. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24, 439-443. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.10.007