

Determinación de ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados (≥ 4 enlaces dobles) (PUFA) conforme a EN 15779

- Cumple con la norma EN 15779:2009
- Muestras de control de calidad incluidas
- Software dedicado para informes específicos de biodiesel

Palabras clave:

FAME, PUFA, EN15779, AC Biodiesel All in One, Ácidos grasos polinsaturados.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es el equivalente "verde" del diesel procedente del petróleo. El biodiesel es un combustible renovable derivado de algas, aceites vegetales, grasas animales o aceites de cocina. Las ventajas ambientales más importantes del biodiesel son que es biodegradable, es menos tóxico, no contiene compuestos aromáticos y el contenido en azufre es muy bajo. Por lo tanto, la quema de biocombustibles libera menor cantidad de óxido de azufre y de monóxido de carbono.

Los requisitos de calidad del biodiesel para su uso como biocombustible puro o como mezcla para añadir al diesel se definen en las especificaciones de la norma ASTM D6751 y EN 14214. Estas normas aseguran que se cumplan entre otros los siguientes factores en el proceso de producción del combustible: reacción completa, eliminación de glicerina, ausencia de ácidos grasos polinsaturados, eliminación del alcohol y ausencia de ácidos grasos libres. Los ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados, que son mucho más predominantes en el biodiesel de origen marino comparado con el de fuentes terrestres, se consideran críticos, ya que presentan una menor estabilidad a la oxidación y son más susceptibles a las reacciones de polimerización, con el peligro potencial de ensuciamiento del motor y la línea de combustible o bloqueo del filtro.

El método EN 15779 es en la actualidad obligatorio para la determinación del contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados (≥ 4 enlaces dobles) (PUFA) en FAME.

Cas nr.	Chemical Name	Abbreviation
2566-89-4	Methyl eicosatetraenoate (Methyl Arachidonoate)	C20:4 (n-6)
2734-47-6	Methyl eicosapentaenoate	C20:5 (n-3)
108698-02-8	Methyl docosapentaenoate	C22:5 (n-3)
18061-46-3	Methyl docosahexaenoate	C22:6 (n-3)

Tabla 1: Cuatro esteres metílicos PUFA predominantes

SOLUCIÓN

Basándose en su AC BIODIESEL ALL IN ONE, PAC ha desarrollado una aplicación que cumple con la norma EN 15779:2009. Después de la adición del patrón interno (C23: 0 en heptano), la muestra se introduce en el portal split / splitless, donde se mezcla con el gas portador limpio. Una parte de la mezcla será dirigida a venteo, mientras que la otra parte entra en la columna analítica. La columna capilar separa los componentes individuales en un horno de temperatura programada después de lo cual son detectados por el FID. El cálculo del porcentaje de PUFA se logra con la calibración de patrón interno. El método descrito en la norma EN 15779:2009 cubre la cuantificación de los cuatro ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados predominantes que figuran en la Tabla 1.

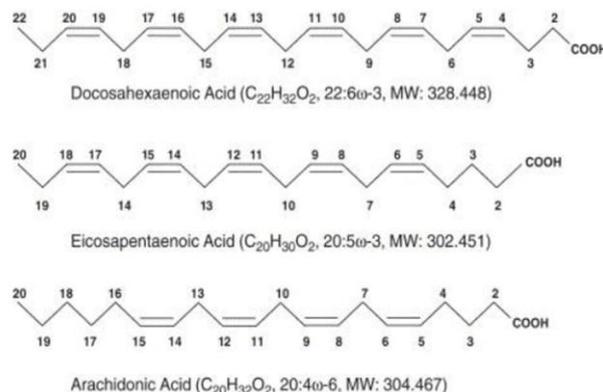


Figura 1: Fórmulas estructurales de PUFAs

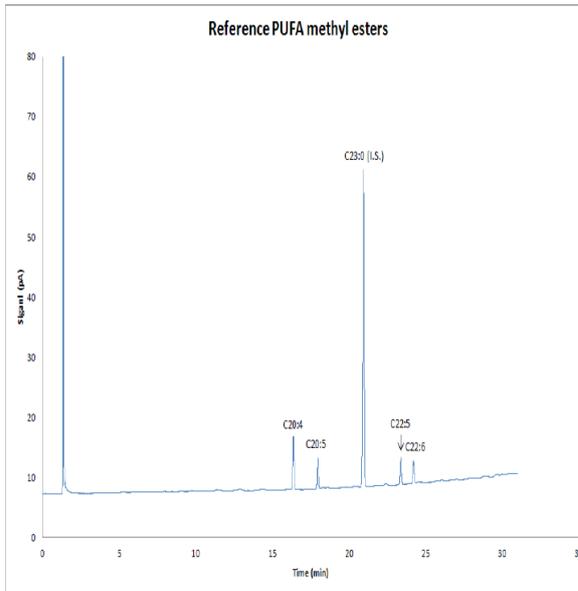


Figura 2: Cromatograma de la muestra de referencia, contiene los cuatro ésteres metílicos PUFA predominantes y el patrón interno (C23: 0).

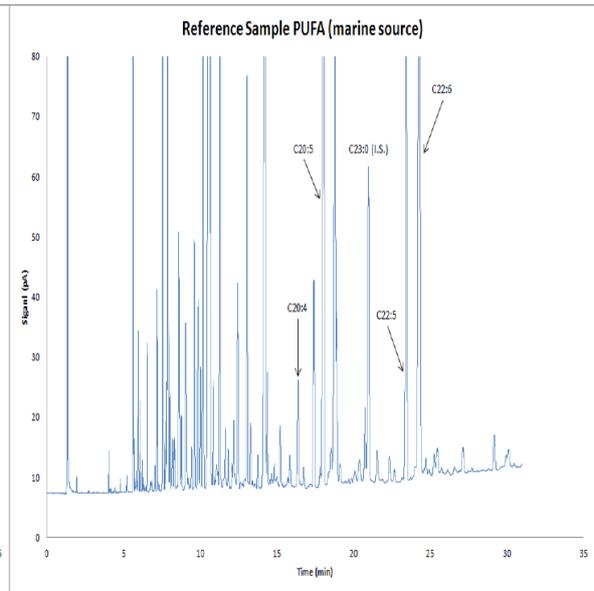


Figura 3: Muestra de referencia de PUFA (origen marino). La muestra contiene aproximadamente el 16% total de ésteres metílicos PUFA.

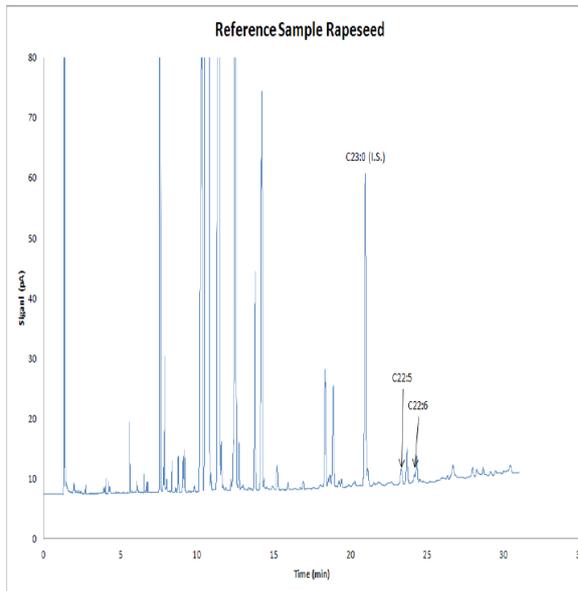


Figura 4: Muestra de referencia de biodiesel (fuente de semilla de colza). La muestra contiene <0,1% de éster metílico PUFA.

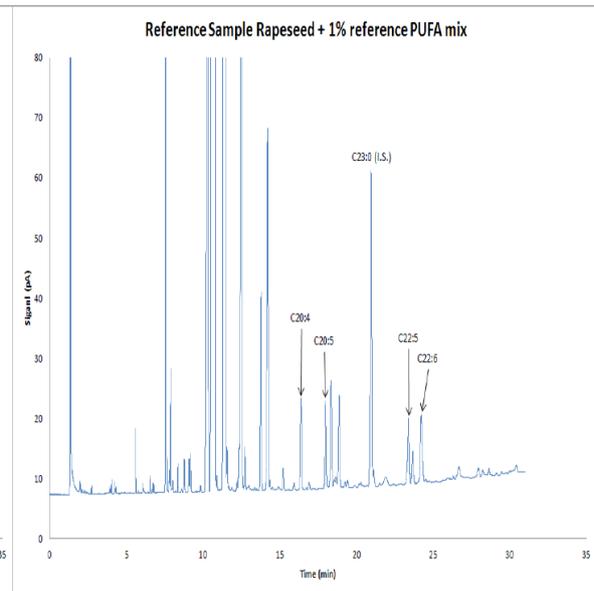


Figura 5: Muestra de referencia de biodiesel (fuente de semilla de colza) + 1% añadido de muestra de referencia mezcla de PUFA (0,25% de cada éster metílico PUFA).

APPLICATION NOTE

Parameter	Setting
Inlet	S/SL
Injection Volume	1 µl
Split Ratio	1:50
Injection Temp	220 °C
Oven initial Temp.	150 °C
Oven initial Time	1 min
Ramp 1	15 °C / min
Final Temperature 1	200 °C
Ramp 2	2 °C / min
Final Temperature 2	250 °C
Final Time	2 min
Flow mode	Constant flow
Flow	2 ml/min
Column dimensions	30 m x 0.25 mm x 0.25µm
Column type	Polyethylene Glycol (Wax)
Detector	FID
Detector Temp	275 °C
H ₂ flow	35 ml/min
Air flow	350 ml/min
Make-up flow (N ₂)	20 ml/min

Tabla 2:
Condiciones
cromatográficas

#	C20:4 (n-6)	C20:5 (n-3)	C22:5 (n-3)	C22:6 (n-3)	Total PUFA
1	0.247%	0.249%	0.270%	0.324%	1.090%
2	0.247%	0.249%	0.270%	0.322%	1.088%
3	0.248%	0.249%	0.271%	0.324%	1.093%
4	0.248%	0.249%	0.270%	0.325%	1.093%
5	0.248%	0.249%	0.270%	0.325%	1.091%
6	0.248%	0.249%	0.272%	0.324%	1.092%
7	0.248%	0.249%	0.271%	0.323%	1.091%
8	0.248%	0.249%	0.271%	0.323%	1.091%
Average	0.247%	0.249%	0.270%	0.323%	1.091%
stdev	0.00057%	0.00023%	0.00081%	0.00093%	0.00167%
RSD	0.23%	0.09%	0.30%	0.29%	0.15%

Tabla 3: Datos de repetitividad del sistema para una muestra de biodiesel (fuente semilla de colza) dopada con ≈ 1% de UFAs (≈ 0,25% de cada uno).

EXPERIMENTAL

La norma europea EN 14214 especifica el contenido máximo de ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados en FAME en un máximo del 1,00%. La Norma EN 15779 especifica el método para la determinación de contenido de ésteres metílicos PUFA en su conjunto entre 0,6% (m / m) y 1,5% (m / m). Comercialmente existen muestras disponibles de PUFA con origen marino (figura 3) que contienen elevadas cantidades de PUFA ($\approx 16\%$) y por tanto quedan fuera del alcance del método.

Para obtener una muestra de referencia apropiada dentro del rango adecuado, una muestra común (fuente de semilla de colza, figura 4) se dopó con $\approx 1\%$ de PUFAs ($\approx 0,25\%$ de cada uno de los cuatro ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados predominantes, cromatograma en la figura 5).

Se preparó 0,1 mg / ml de solución de referencia de los cuatro ésteres metílicos PUFA en n-heptano con 1,0 mg / ml de patrón interno (C23: 0).

La norma de referencia es utilizada para determinar los tiempos de retención para cada éster metílico de ácidos grasos polinsaturados (figura 2).

La muestra de referencia dopada se preparó pesando 100 mg de muestra en un vial de 2 ml y añadiendo 1 ml de la solución de patrón interno C23: 0 seguido de la mezcla. La muestra se pinchó 8 veces en el analizador utilizando las condiciones cromatográficas que se mencionan en la tabla 2. La cuantificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos polinsaturados se realizó utilizando los factores de respuesta teóricos para cada éster metílico PUFA publicados en el método EN15779. Los factores de respuesta se corrigieron con la respuesta del detector del patrón interno C23: 0. Los resultados se muestran en la tabla 3.

La repetitividad del sistema (r) para el contenido total de ácidos grasos polinsaturados es 0,005%, lo que supera las especificaciones de repetitividad del método (0,07%).

CONCLUSIÓN

El rendimiento del AC BIODIESEL ALL IN ONE está garantizado para el método EN 15779:2009. Se cumplen todos los requisitos previstos en el mismo.

El AC BIODIESEL ALL IN ONE es también una excelente opción para analizar materias primas de FAME según los métodos EN 14105, EN14103, EN 14110, prEN 16300 y ASTM D6584.

Su innovador diseño de doble horno programable asegura su óptima disponibilidad y flexibilidad a distintos métodos, ya que no se requieren cambios en la columna al variar de aplicación y el sistema está "siempre listo", sin importar el método que se necesite para la muestra.

Los materiales y muestras de referencia incluidos junto al informe dedicado hacen que el AC BIODIESEL ALL IN ONE sea una solución de fácil manejo y rápidamente adaptable a cualquier laboratorio de biodiesel.

PARA MÁS INFORMACIÓN:



Servicios Profesionales
Ángel del Gallo y Francisco Peña, S.L.

Apartado 287
28400 Collado Villalba (Madrid)
Tel.: 91 849 90 18 • Fax: 91 849 90 24
www.gallpe.com • info@gallpe.com

