

Módulo: ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Tema: CG-MS

Laboratorio: Análisis Instrumental

Duración (horas): 3

Contenido

OBJETIVO	2
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	2
MATERIALES, REACTIVOS, INSTRUMENTOS.....	4
PROCEDIMIENTO	4
RESULTADOS.....	6
A) Análisis cualitativo de muestras:.....	6
CATÁLISIS VÍA BÁSICA	6
CATÁLISIS VÍA ENZIMÁTICA (Primera experiencia)	9
CATÁLISIS VÍA ENZIMÁTICA (Segunda experiencia)	9
B) Análisis comparativo de biodiesel obtenido mediante catálisis enzimática: Mejores condiciones de reacción	11
CONCLUSIONES.....	12
OBSERVACIONES.....	12
APLICACIONES, UTILIDAD DE LA PRÁCTICA.....	12



Este recurso ha sido subvencionado por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte a través de la convocatoria de ayudas para el diseño y aplicación de proyectos de mejora del aprendizaje del alumnado por agrupaciones de colaboración profesional entre centros sostenidos con fondos públicos de diferentes comunidades o ciudades. Creado bajo la licencia «Creative Commons» tipo «by-sa» por tiempo indefinido. Todas las actuaciones descritas en este documento comprometen exclusivamente a los autores del mismo.

OBJETIVO

Los objetivos que se pretenden alcanzar con esta práctica son:

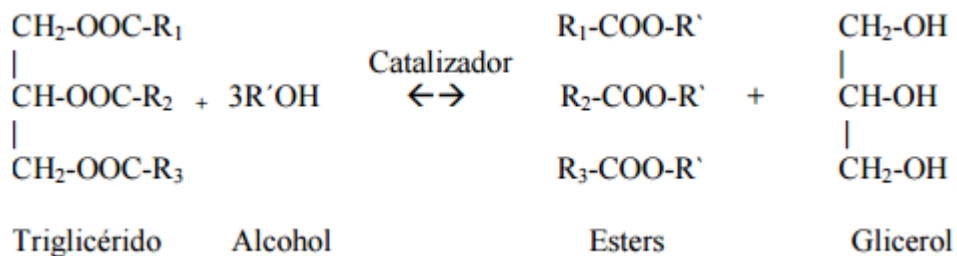
- Conocer el funcionamiento de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.
- Determinar de forma cualitativa la composición del biodiesel obtenido empleando diferentes catalizadores en el proceso de síntesis.

FUNDAMENTO TEÓRICO

La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles y los problemas medioambientales asociados a su combustión, obligan a la búsqueda de nuevas alternativas energéticas. De aquí es de donde surge la idea de nuestro proyecto, el cual pretende optimizar la producción de un combustible alternativo, el biodiesel a partir de fuentes de energía renovables, la biomasa.

El biodiesel es un combustible diesel, técnicamente competitivo, que puede contribuir a mejorar la calidad del medio ambiente de ahí que en los últimos años haya surgido como una alternativa a los combustibles de origen fósil con la introducción de numerosas plantas de fabricación favorecidas en gran medida por los incentivos económicos a las que están sujetas.

El biodiesel es producido a partir de la transesterificación de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales utilizando alcohol y una base como catalizador. Como subproducto se obtiene glicerina la cual también se puede aprovechar.



Actualmente, la ruta más habitual para producir biodiesel es por medio de la transesterificación de aceites vegetales con metanol mediante la acción de un catalizador homogéneo principalmente hidróxidos de metales alcalinos. El mayor problema de la catálisis homogénea, en su aplicación industrial, es la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase. Una ruta alternativa a la producción de biodiesel es utilizando catalizadores heterogéneos basados en enzimas, los cuales son importantes por varias razones, entre ellas, destacan la simplificación del proceso industrial ya que el

ANÁLISIS DE BIODIESEL MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

catalizador se puede separar de los productos de reacción con un simple proceso de filtración y, teniendo en cuenta que este catalizador recuperado se puede utilizar de nuevo disminuimos las etapas de separación de los productos y los costes de producción. Además los procesos son medioambientalmente más limpios con lo que estamos favoreciendo una química más respetuosa con el planeta.

Para comparar el resultado obtenido mediante las dos vías catalíticas mencionadas, catálisis básica y catálisis enzimática, se puede analizar el contenido en ésteres metílicos empleando la técnica analítica Cromatografía de Gases con Espectrómetro de Masas como como detector.

La Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. La separación de dichas sustancias depende de la diferente distribución de las sustancias estudiadas entre las fases móvil y estacionaria que conforman el sistema. Una vez separadas las sustancias son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar.

El biodiesel será analizado de forma cualitativa empleando GC/MS, que permitirá por un lado separar los ésteres metílicos mediante cromatografía de gases y su posterior identificación mediante la técnica de espectrometría de masas.



MATERIALES, REACTIVOS, INSTRUMENTOS

Materiales

- Micropipeta de 10 a 100 μL
- Micropipeta de 100 a 1000 μL
- Puntas de micropipeta.
- Viales de 2 mL.
- Jeringa de inyección.

Reactivos

- Hexano
- Muestras de biodiesel

Instrumentos

- Cromatógrafo de Gases GC 7820 y Espectrómetro de Masas MSD 5977E de Agilent Technologies.

PROCEDIMIENTO

Se preparan diluciones de la muestra de biodiesel añadiendo 50 μL de la muestra de biodiesel a un vial que contiene 950 μL de hexano y se homogeniza.

Se prepara el equipo CG/MS cargando el método empleado para el análisis cuyas condiciones son las siguientes:

Condiciones del CG	Flujo de gas portador (helio)	0,8 mL/min
	Temperatura del inyector	225°C
	Modo de inyección	Split
	Relación split	50
	Rampa de temperatura	150°C durante 1 min Subir 10°C/min hasta 130°C y mantener 1 min Subir 2 °C/min hasta 250°C

Condiciones del MS	Temperatura del filamento	230°C
	Temperatura del cuadrupolo	150°C
	Temperatura de interfase	280°C
	Solvent delay	4 min

Se lava la jeringa tres veces con hexano, a continuación se lava tres veces con la muestra diluida y por último se toma 1 μL de muestra.

Se realiza la inyección y se espera a que finalice el tiempo del análisis para obtener el cromatograma y los espectros de masas correspondientes.

Las actividades que se pretenden en este trabajo son las siguientes:

A) Se analizan cualitativamente tres muestras de biodiesel obtenido en el laboratorio de química industrial:

1. Muestra de biodiesel sintetizado mediante catálisis básica.
2. Muestra de biodiesel sintetizado mediante catálisis enzimática: primer intento de síntesis.
3. Muestra de biodiesel sintetizado mediante catálisis enzimática: segundo intento de síntesis.

B) Se comparan los cromatogramas de las muestras de biodiesel obtenido mediante catálisis enzimática (segunda experiencia) para determinar cuáles fueron las mejores condiciones de reacción.

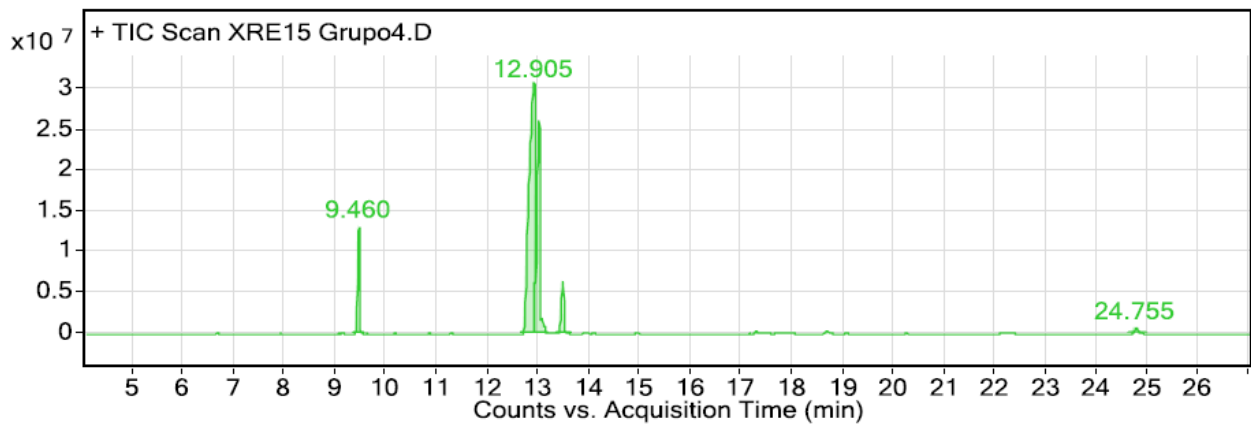
RESULTADOS

A) Análisis cualitativo de muestras:

Se analiza individualmente cada pico del cromatograma, se extraen los espectros de masas de los componentes y se comprueba su identidad, buscando en la librería NIST MS el compuesto que más probabilidades tiene de producir ese espectro de masas.

CATÁLISIS VÍA BÁSICA

Cromatograma

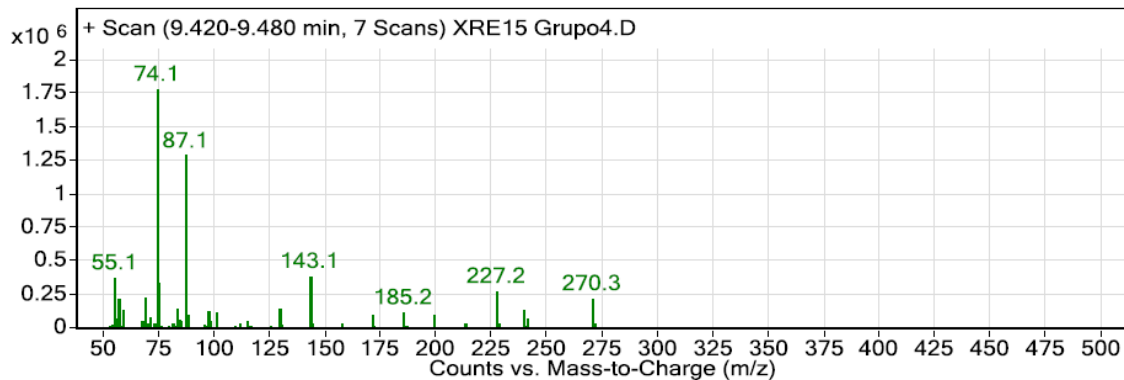


Integration Peak List

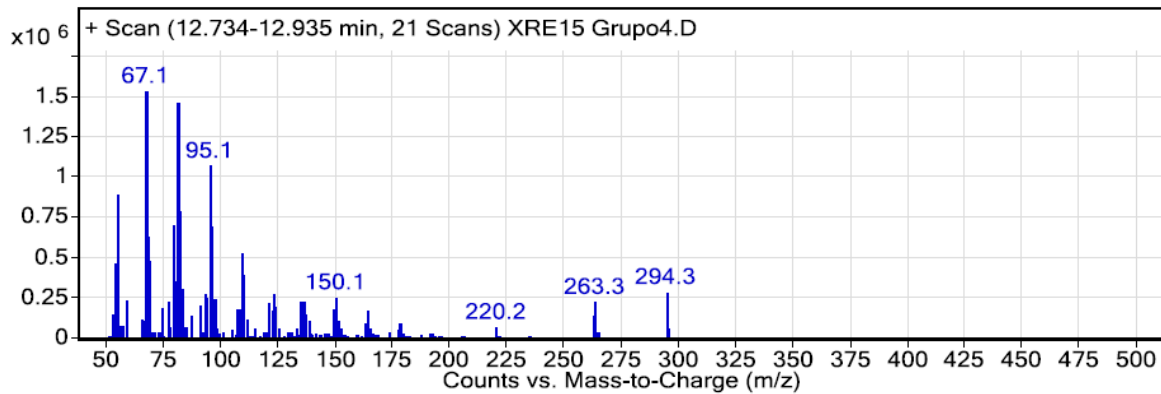
Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	9.369	9.46	9.58	13113414.36	35027646.86	14.43
2	12.656	12.905	12.935	30834093.8	242785705.5	100
3	12.935	13.005	13.196	26037691.97	112263417.8	46.24
4	13.367	13.467	13.658	6341227.81	21496562.62	8.85
5	24.635	24.755	24.996	606140.95	2915367.82	1.2

Espectros de masas

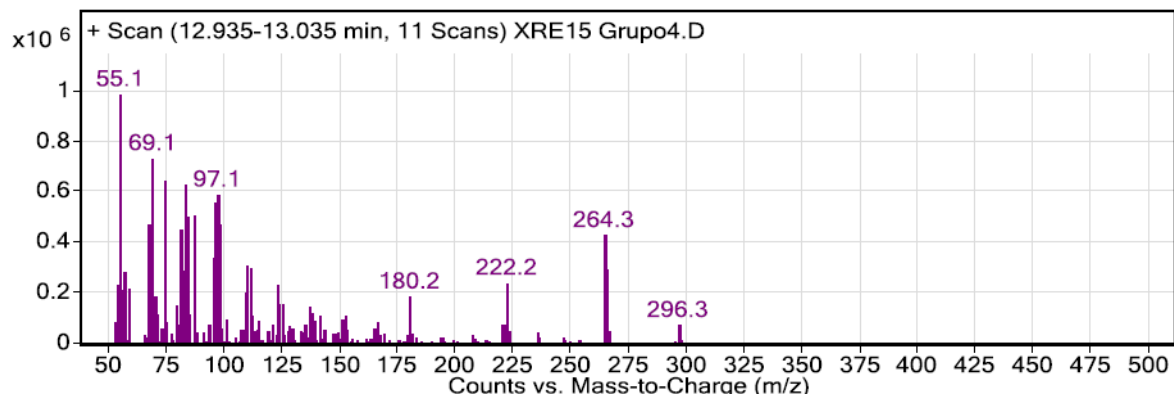
El pico 1 con un tiempo de retención de 9,46 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido palmítico.



El pico 2 con un tiempo de retención de 12,905 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido linoleico.

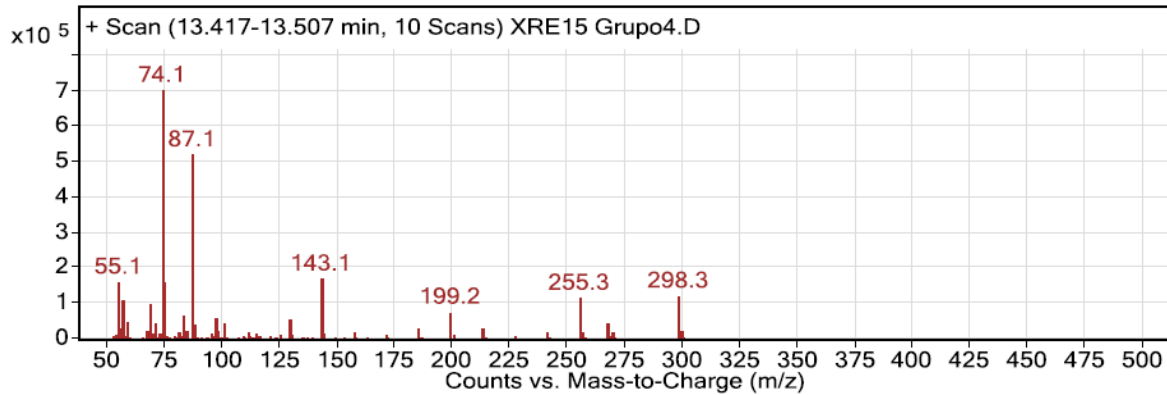


El pico 3 con un tiempo de retención de 13,005 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido oleico.

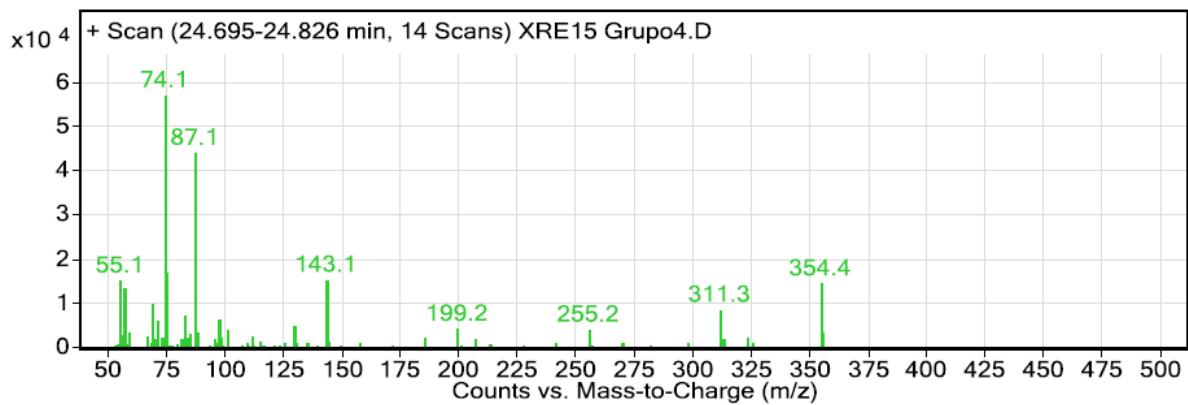


ANÁLISIS DE BIODIESEL MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El pico 4 con un tiempo de retención de 13,467 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido esteárico.

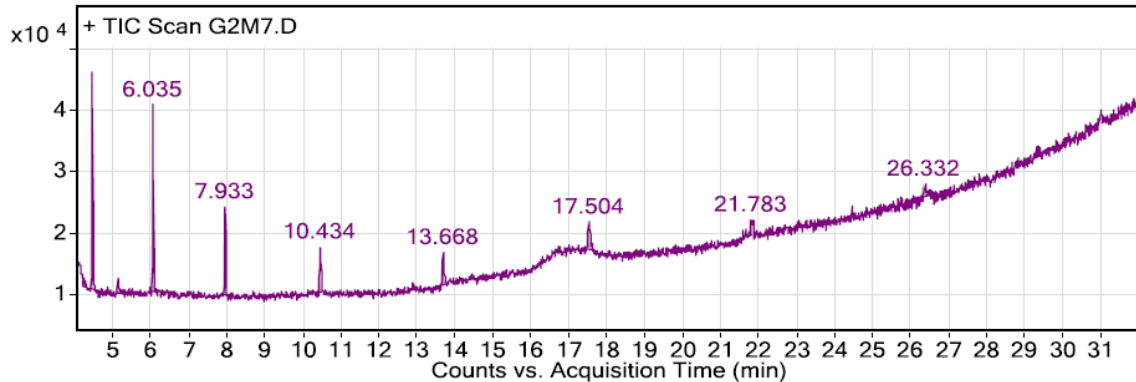


El pico 5 con un tiempo de retención de 24,755 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido hexadecanoico- 15 metil.



CATÁLISIS VÍA ENZIMÁTICA (Primera experiencia)

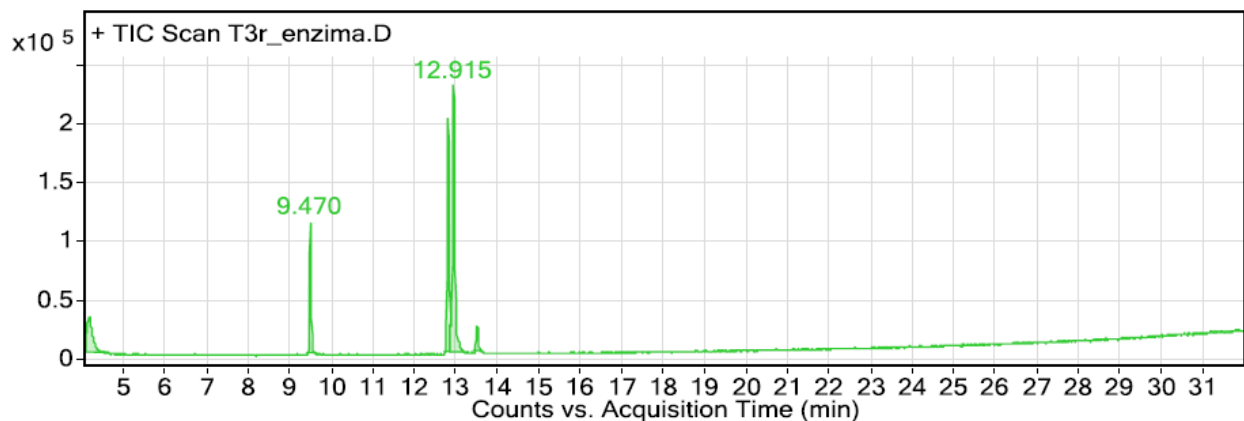
Cromatograma



Este cromatograma revela que en la primera experiencia de obtención de biodiesel mediante catálisis enzimática no se obtuvo ningún éster metílico. Los picos obtenidos son de compuestos minoritarios presentes probablemente en el aceite de partida.

CATÁLISIS VÍA ENZIMÁTICA (Segunda experiencia)

Cromatograma

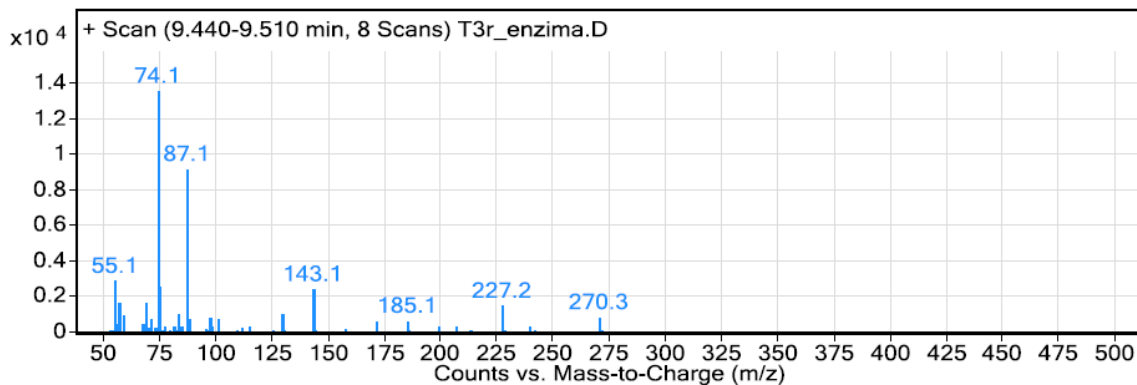


Integration Peak List

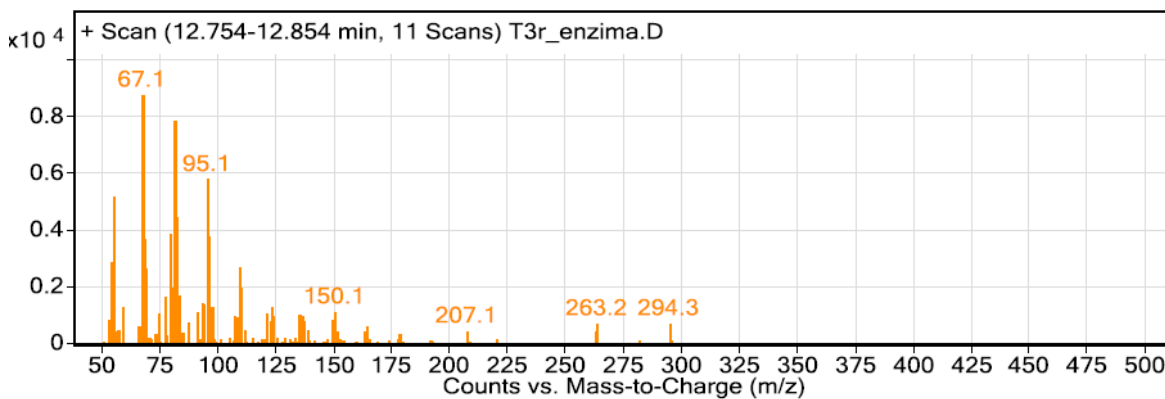
Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	4.097	4.167	4.639	31127.3	305257.3	33.5
2	9.41	9.47	9.641	111116.74	289682.89	31.79
3	12.716	12.794	12.854	197858.12	655921.97	71.98
4	12.854	12.915	13.166	227134.81	911194.5	100
5	13.422	13.487	13.608	21604.08	89626.8	9.84

Espectros de masas

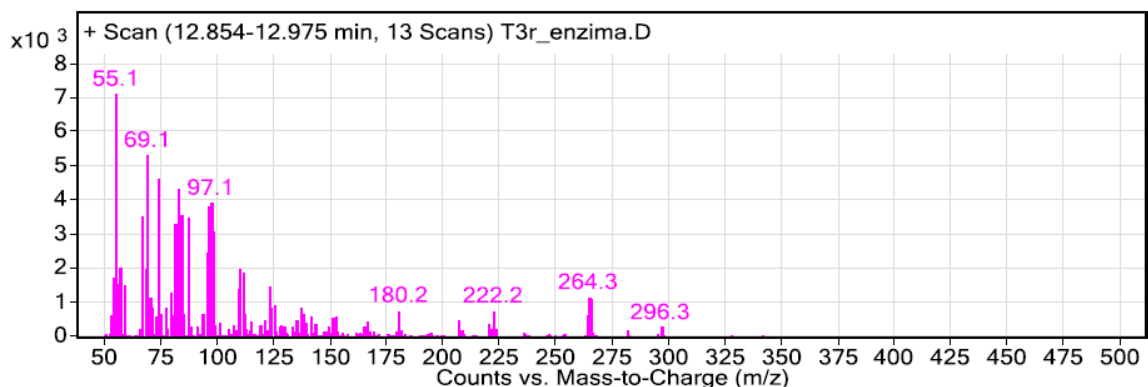
El pico 2 con un tiempo de retención de 9,47 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido palmítico.



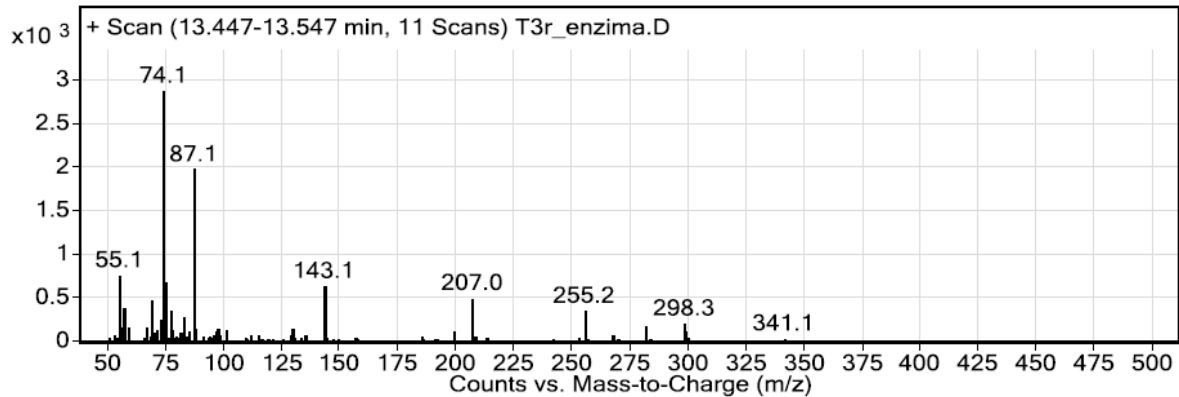
El pico 3 con un tiempo de retención de 12,749 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido linoleico.



El pico 4 con un tiempo de retención de 12,915 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido oleico.



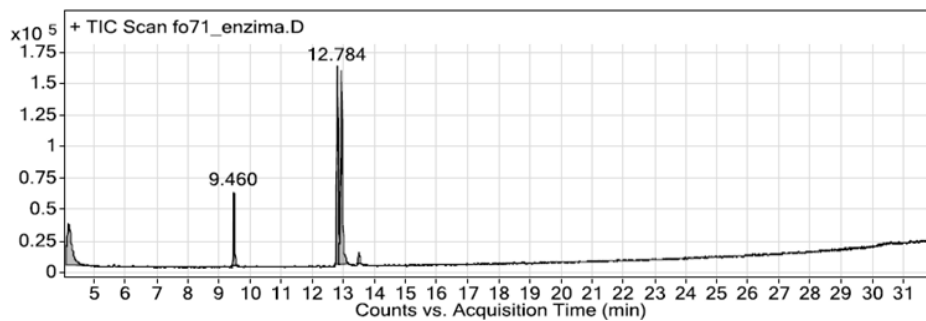
El pico 5 con un tiempo de retención de 13,487 minutos presenta el siguiente espectro de masas que se corresponde con el éster metílico del ácido esteárico.



B) Análisis comparativo de biodiesel obtenido mediante catálisis enzimática: Mejores condiciones de reacción

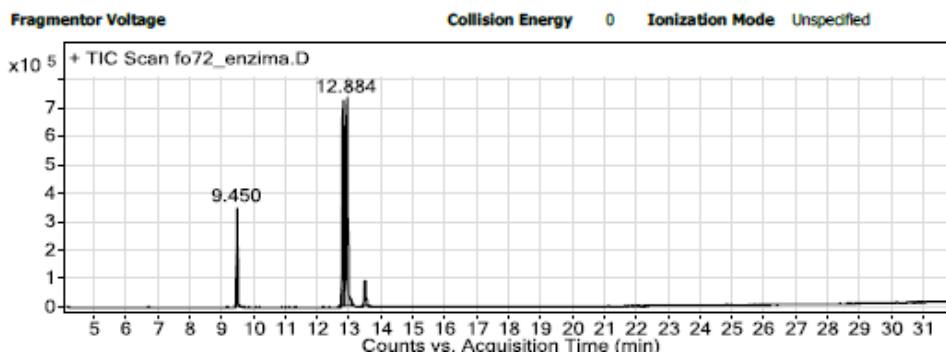
1. Análisis de la composición del producto final obtenido en las condiciones de reacción 1: (Relación volumen aceite: metanol 70:100, relación molar aceite:metanol (1:12))

Cromatograma



2. Análisis de la composición del producto final obtenido en las condiciones de reacción 2: (Relación volumen aceite: metanol 70:200, relación molar aceite:metanol (1:25))

Cromatograma



Se puede observar que ambos cromatogramas poseen varios picos cromatográficos cuyos tiempos de retención coinciden, lo cual era de esperar ya que ambas muestras se obtuvieron a partir del mismo aceite.

Los ésteres metílicos obtenidos en ambos casos fueron: el éster metílico del ácido palmítico, éster metílico del ácido linoleico, el éster metílico del ácido oleico y el éster metílico del ácido esteárico.

¿Cómo evaluar cuál de las dos condiciones de reacción proporciona los mejores resultados?

Si se observa la intensidad de los picos cromatográficos (altura) se puede determinar que las condiciones de reacción 2 permitieron obtener una mayor concentración de ésteres metílicos que componen el biodiesel, siendo éstos del orden de cuatro veces la altura de los picos de las condiciones de reacción 1.

CONCLUSIONES

La composición del biodiesel obtenido empleando las dos vías catalíticas estudiadas en este análisis es muy similar tal y como se puede observar en los cromatogramas y en ambos casos se obtuvo biodiesel.

En la primera experiencia de catálisis enzimática no se obtuvieron ésteres metílicos.

En el cromatograma de la fase orgánica del producto obtenido tras la síntesis de biodiesel por vía enzimática se observan varios picos, indicando que existen varios componentes en el biodiesel producido. Se verificó la identidad de los compuestos presentes en el biodiesel con la librería, que nos indica que el producto obtenido está compuesto por los ésteres metílicos del ácido palmítico, linoleico, oleico y esteárico. Esto ocurre en las dos condiciones de reacción ensayadas, si bien se aprecia que la calidad obtenida con mayor exceso de metanol (condición 2, relación volumen aceite: metanol 70:200) es mejor que la obtenida con menor exceso de metanol (condición 1, relación volumen aceite: metanol 70:100)

OBSERVACIONES

Para la puesta en marcha del cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas consulta el manual correspondiente.

APLICACIONES, UTILIDAD DE LA PRÁCTICA

Otras prácticas asociadas:

- Cuantificación de los ésteres metílicos que componen una muestra de biodiesel.
- Comparación cuantitativa y cualitativa de una muestra de biodiesel comercial con una muestra de biodiesel sintetizada en el laboratorio.