

Reconversión de depósitos de tanques de biodiesel en una nueva materia prima industrial

Guillermo R. Labadie



IQUIR- CONICET. Instituto de Química Rosario

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas
Universidad Nacional de Rosario

Suipacha 531, 2000, Rosario, Santa Fe.



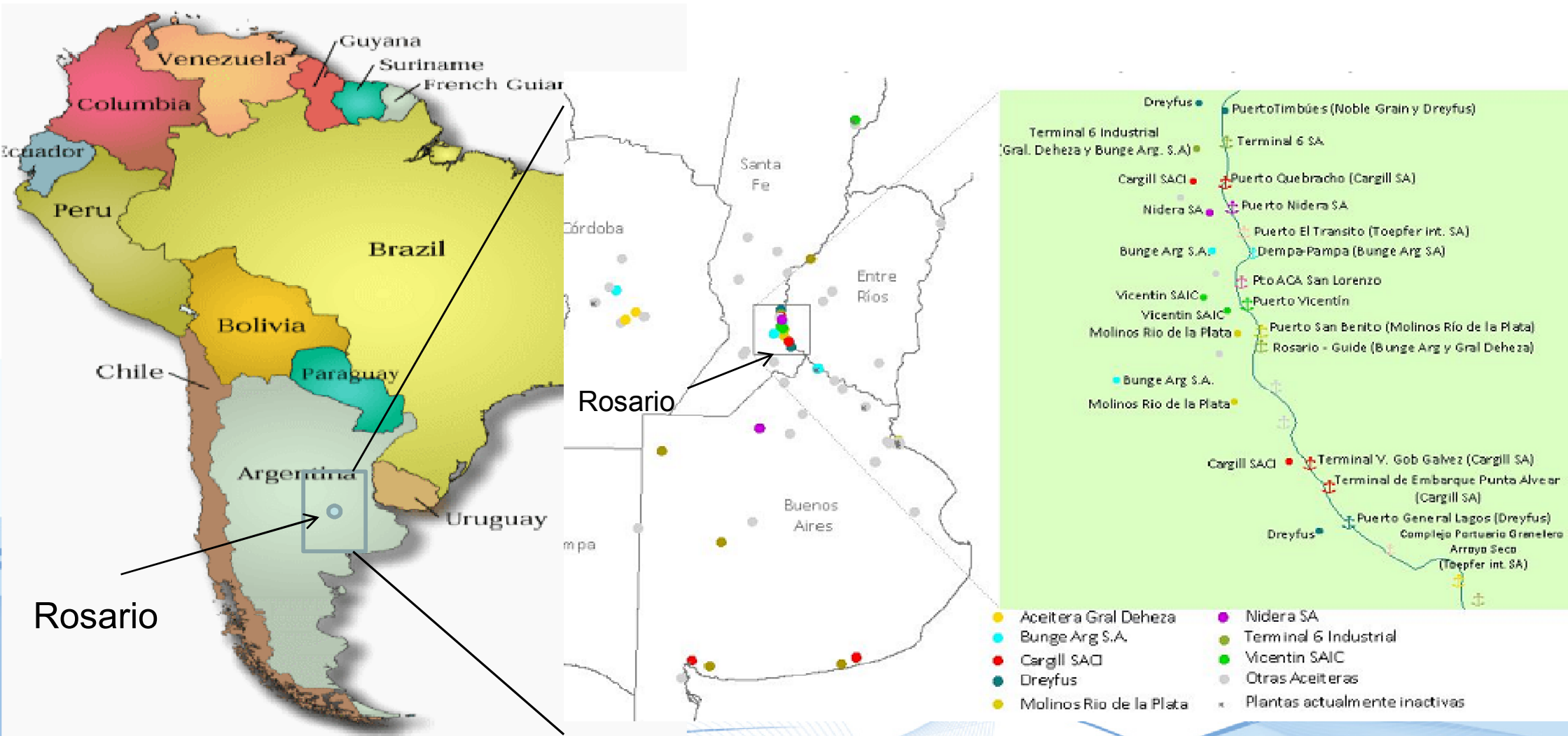
BIOECONOMÍA
ARGENTINA | 20
EL POTENCIAL DE LAS REGIONES | 15

Región Centro

Viernes 26 de Julio 2015

Biodiesel producción - Argentina

Producción de Biodiesel altamente concentrada en la Provincia de Santa Fe, en particular en la costa del Río Paraná entre Arroyo Seco y Timbúes.



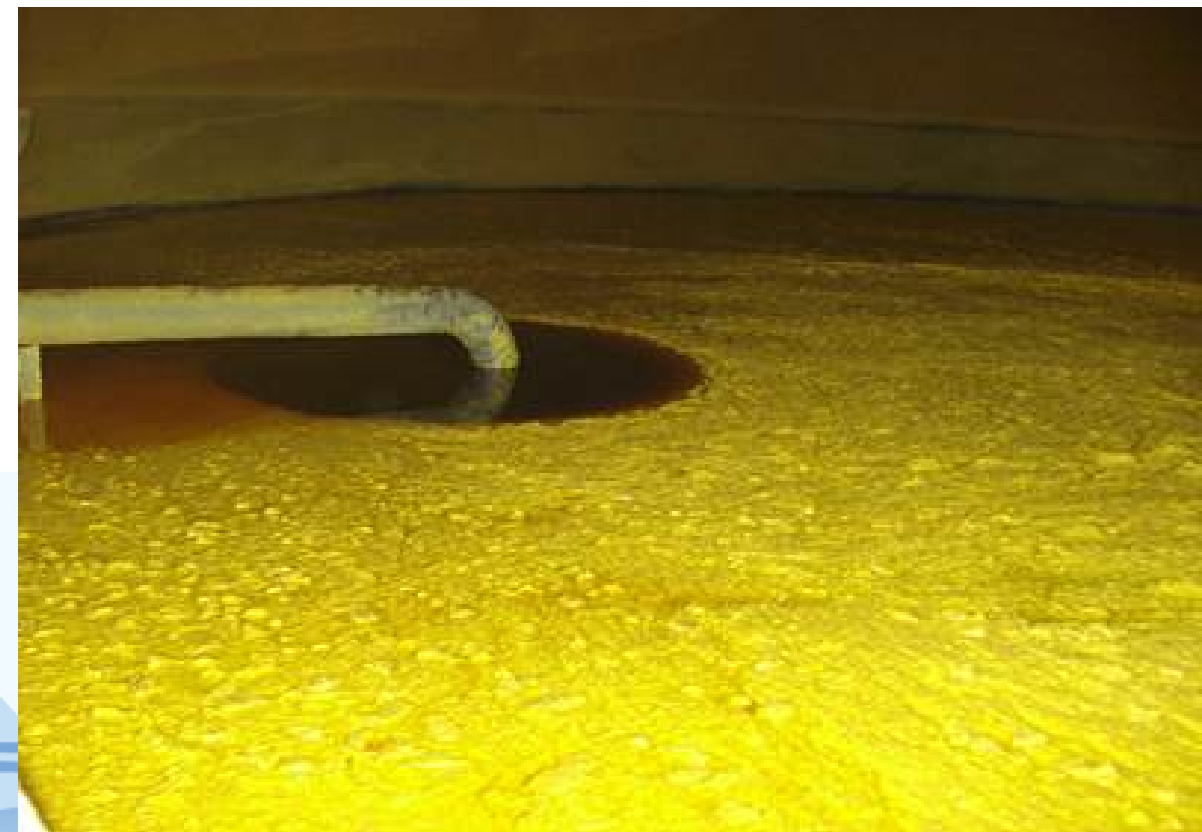
Principales productores de biodiesel

<i>Empresa</i>	<i>Integrantes</i>	<i>Grupo</i>	<i>Capacidad de planta (tn/año). 2010</i>	<i>Ubicación de la planta</i>	<i>Inicio de actividades</i>
Renova S.A.	Molinos Río de la Plata; Glencore (Oleaginosa Moreno); Vicentin	Grupo Pérez Companc (Argentina); Grupo Glencore (Suiza); Grupo Vicentin (Argentina)	480.000	San Lorenzo (Santa Fe)	2007
LDC Argentina S.A.	LDC Argentina S.A.	Grupo Louis Dreyfus (Francia)	305.000	Gral. Lagos (Santa Fe)	2008
Patagonia Bioenergía	Cazenave; Energía & soluciones	Cazenave y Asociados S.A. (Argentina); Energía & Soluciones SA (Argentina)	250.000	San Lorenzo (Santa Fe)	2009
Ecofuel (Terminal 6)	Aceitera General Deheza; Bunge	Grupo AGD (Argentina); Bunge Limited (EEUU)	240.000	Pto. San Martín (Santa Fe)	2007
Unitec Bio	Unitec Bio	Unitec agro (Eurnekian)	230.000	Pto. San Martín (Santa Fe)	2008
Viluco SA	Viluco S.A.	Citrusvil -Grupo Lucci- (Argentina)	200.000	Frias-Pinto (Sgo. del Estero)	2010
Explora	Explora	Grupo Meck (Chile)	120.000	Pto. San Martín (Santa Fe)	2008
Molinos Río de la Plata	Molinos Río de la Plata	Grupo Pérez Companc (Argentina)	100.000	Rosario (Santa Fe)	2008
Diaser	Diaser	Efrain Szuchet	96.000	Pque. Industrial San Luis (San Luis)	2007
Vicentin	Vicentin	Grupo Vicentin (Argentina)	63.400	Avellaneda (Santa Fe)	2007
Cargill	Cargill	Cargill (EE.UU.)	240.000*	V. Gdor. Galvez (Santa Fe)	Estimado Dic/2011

Fuente: DIAR-DIAS en base a CADER y páginas web de cada empresa.

Nota: (*) Datos correspondientes al año 2011.

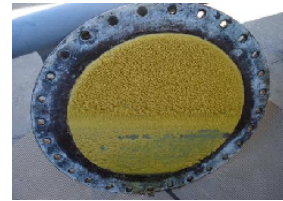
Depósitos formados en tanque de almacenamiento de biodiesel



Problemática encontrada en plantas de producción locales, comienzo de trabajo en IQUIR en el año 2009

Problemas derivados de los depósitos

- Obstrucción de cañerías



- Paradas de planta cada 3 meses para limpieza de tanques y cañerías

- El producto final no pasa el test “cold soak” (contaminación/filtrabilidad de acuerdo a la norma de control de calidad de biodiesel –Norma europea EN14214 y norma de EE.UU.ASTM D6751)

- Obstrucción de filtros de motores (camines, maquinarias, etc)



Caracterización de los repositos - Antecedentes

- En la literatura existían antecedentes donde se asociaba los depósitos con DAG, MAG.
- Finalmente se los identifica como esteril glucosidos (Esteril fitosteroles) (publicaciones desde el año 2008)

J Am Oil Chem Soc (2008) 85:701–709
DOI 10.1007/s11746-008-1263-5

ORIGINAL PAPER

Identification and Occurrence of Steryl Glucoside in Palm and Soy Biodiesel

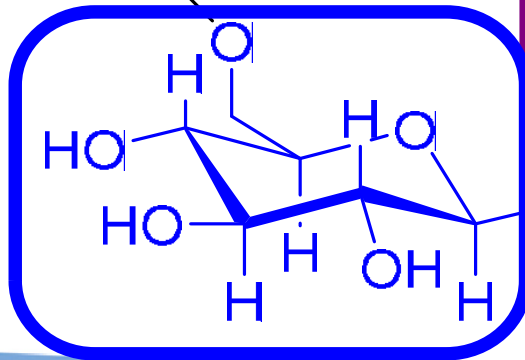
Vera Van Hoed · Nadezhda Zyaykina · Wim De Greyt ·
Jeroen Maes · Roland Verhé · Kristof Demeestere



Caracterización de los depósitos

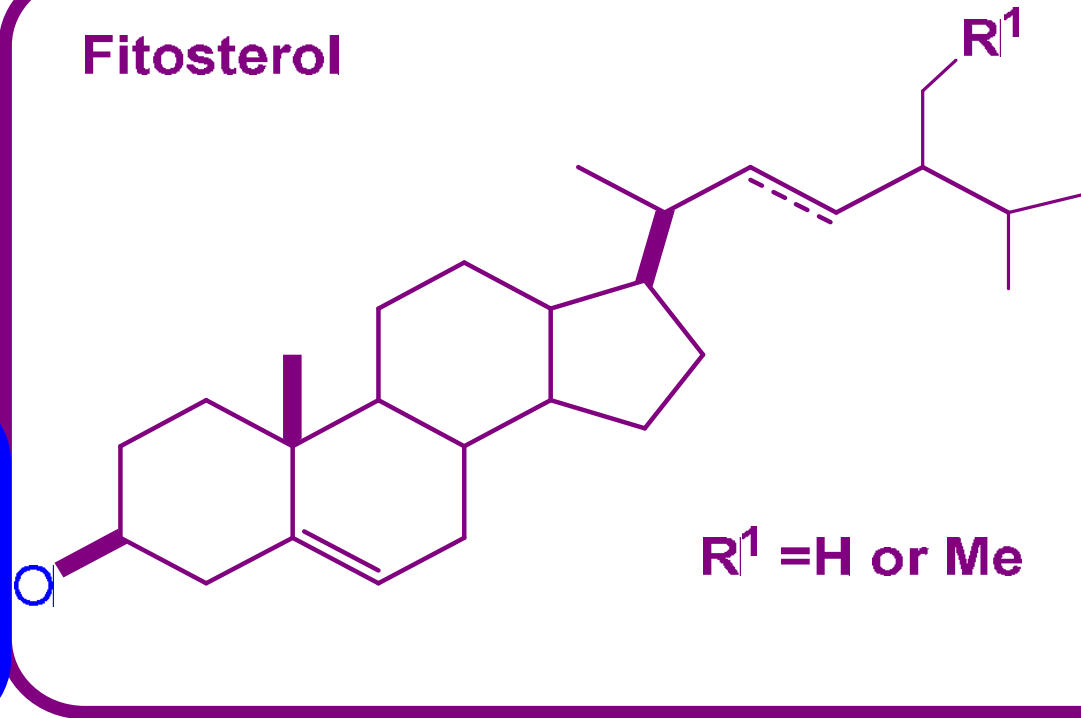
ASG R=acilo
SG R=H

R Ácido
graso



Glucosa

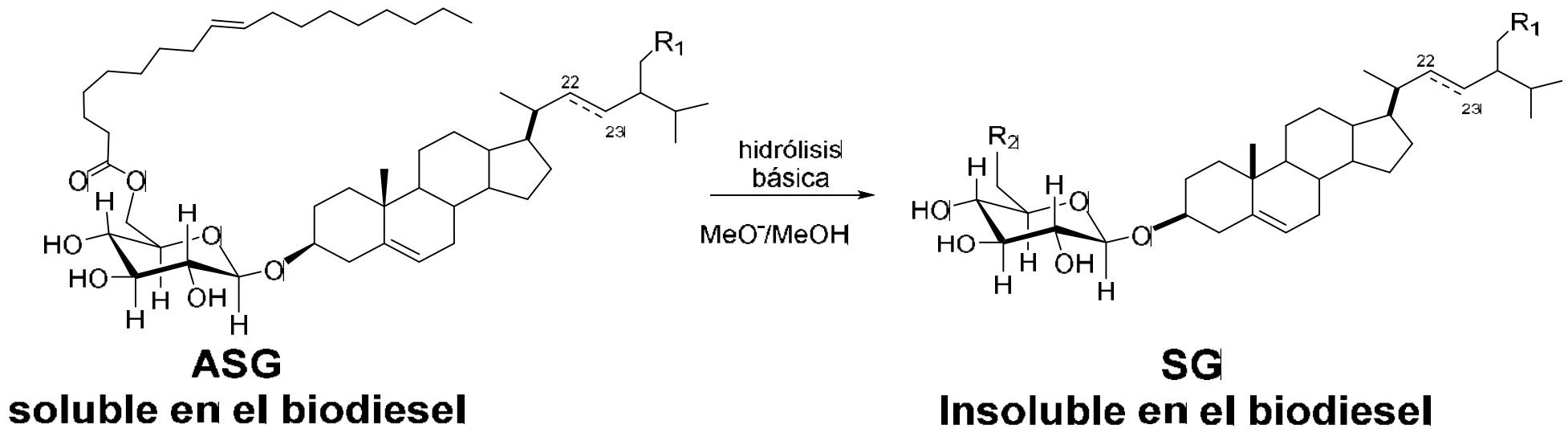
Fitosterol



$R^1 = H \text{ or } Me$

Según los antecedentes de la literatura el componente de los depósitos correspondería a esteril glucosidos (Esteril fitosteroles)

Formación de los depósitos



sitosteril,
campesteril
estigmasteril glucosidos.
(2.4:1.2:1)

Durante el proceso de producción de biodiesel los ASG se hidrolizan y forman SG, aumentando la concentración de los mismos.

Caracterización de SG

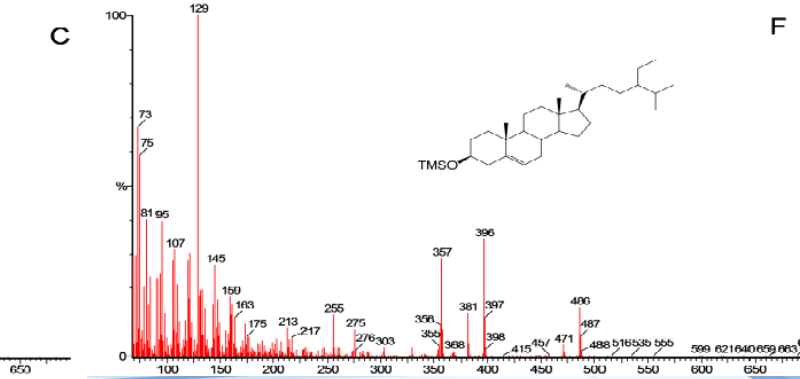
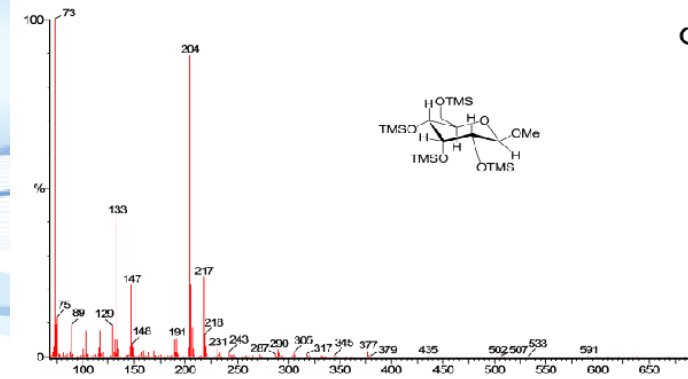
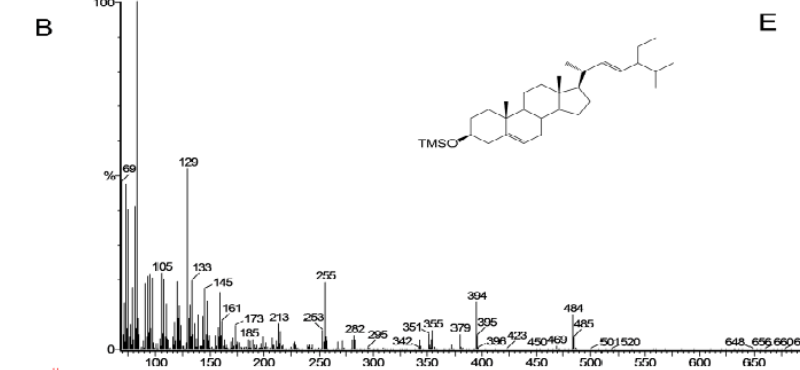
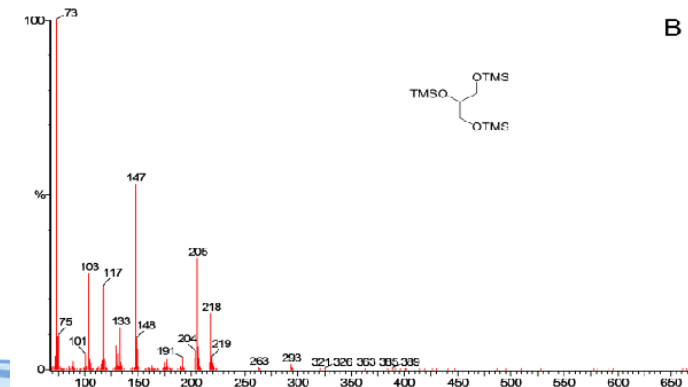
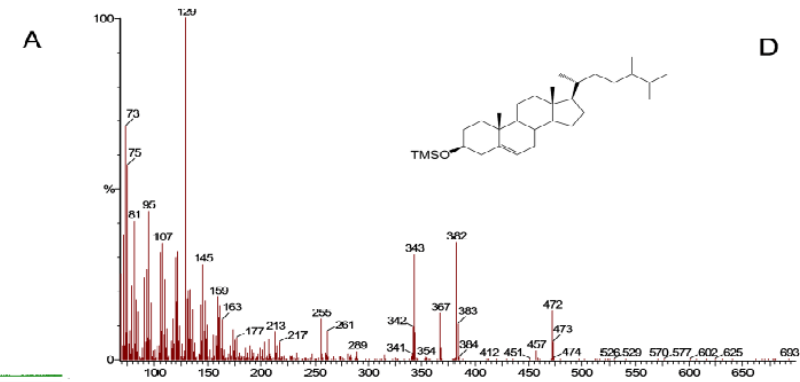
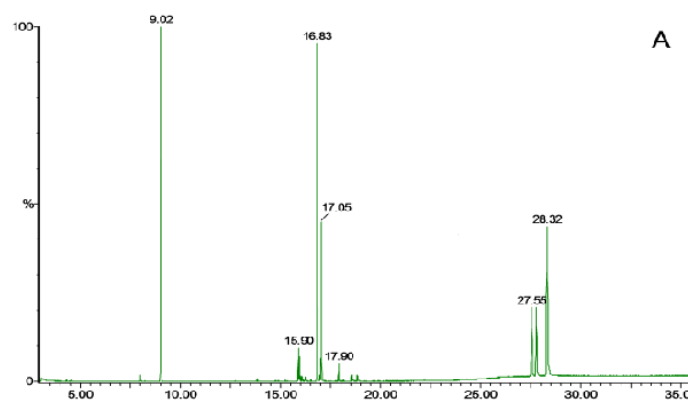
Caracterizado usando GC-MS de la muestra hidrolizada y sin hidrolizar



GC-MS

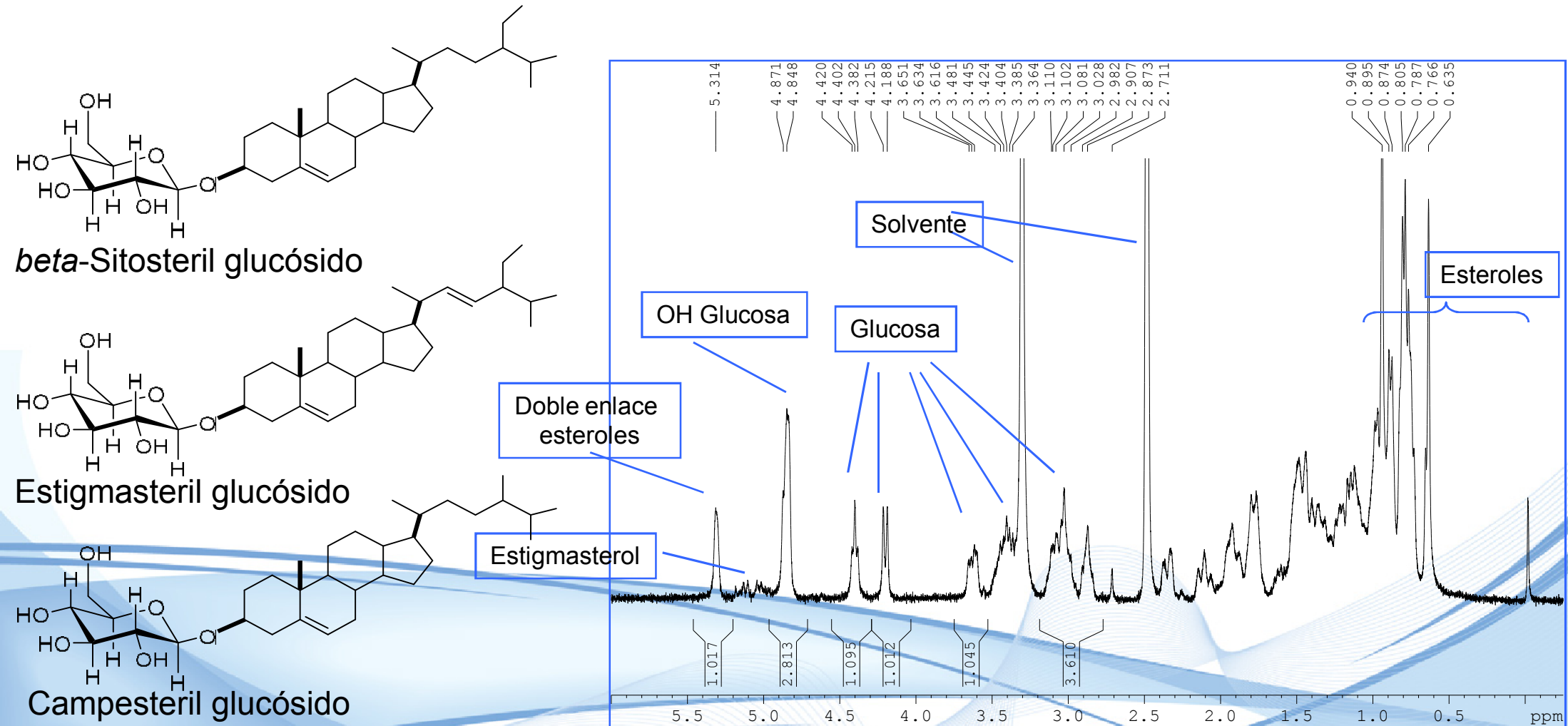
Muestras hidrolizadas
en medio ácido y derivatizadas
como trimetilsilil éteres

Muestras gentileza de
unitecbio



Caracterización de SG

Caracterizado usando Resonancia Magnética Nuclear (RMN ^1H) de la muestra sin tratar.



RMN ^1H solvente DMSO- d_6

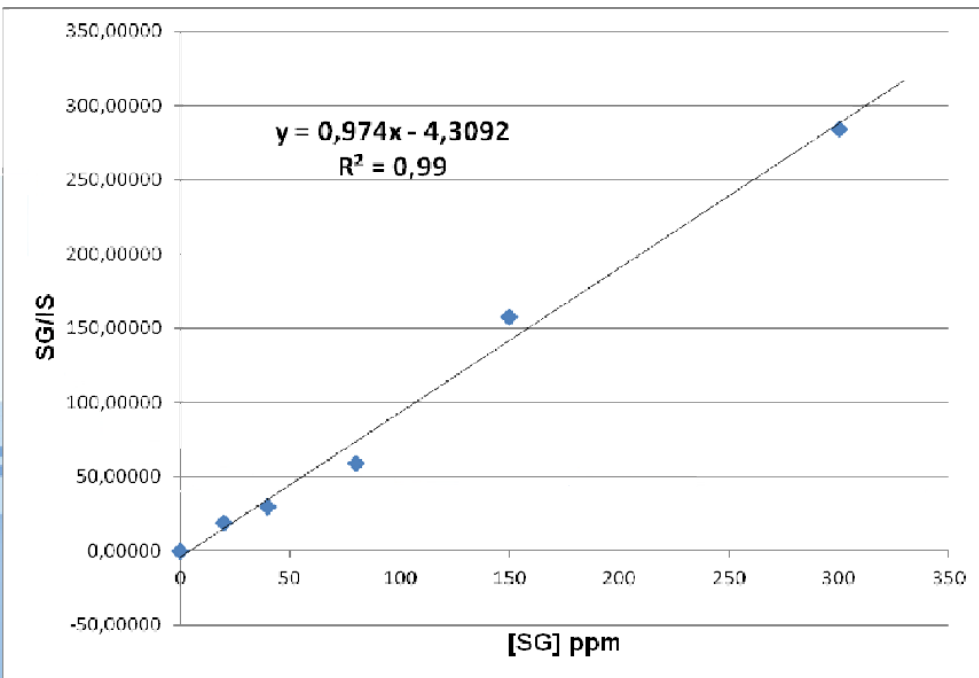
Optimización de método de cuantificación

- Selección de la técnica analítica adecuada
- TLC: Muy utilizada en aceites. Da resultado pero no posee mucha sensibilidad.
- HPLC: Rápido pero se necesita pretratamiento de muestra y no se puede evitar la superposición de los picos del analito con otros picos de la matriz.
- GC-FID: Instrumental presente en las plantas de BD pero requiere pretratamiento de muestra (SPE o destilación)

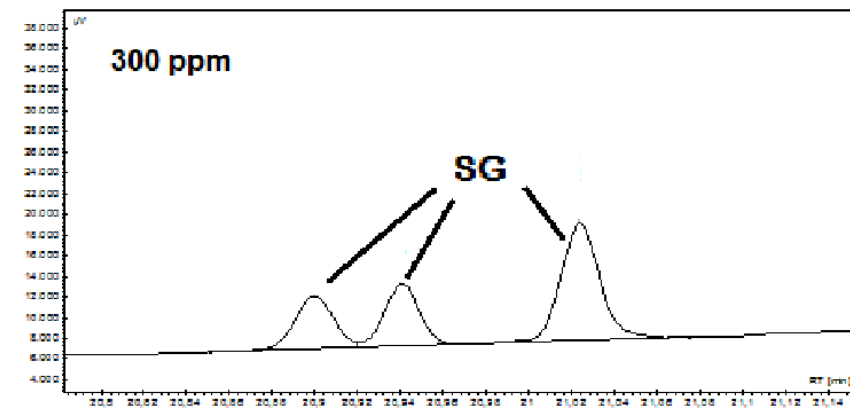
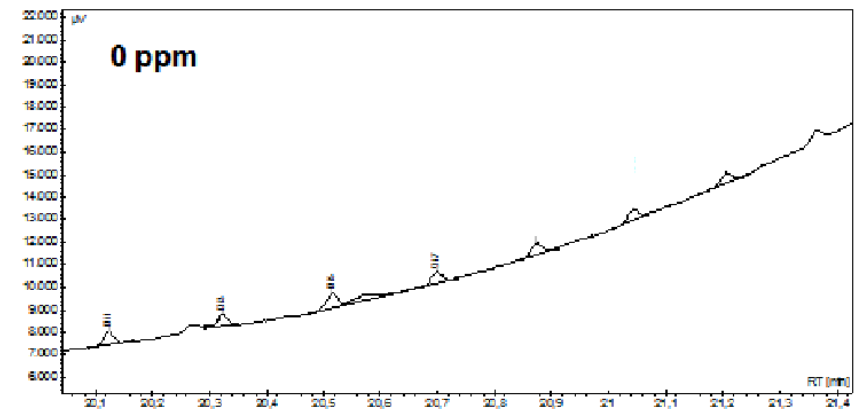
Optimización de método de cuantificación

Curva de calibración
GC-FID

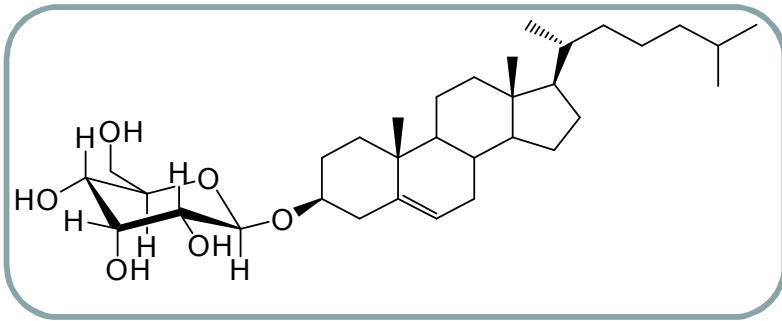
SG purificado de fondos de tanques



- 0 ppm
- 20 ppm
- 40 ppm
- 80 ppm
- 150 ppm
- 300 ppm



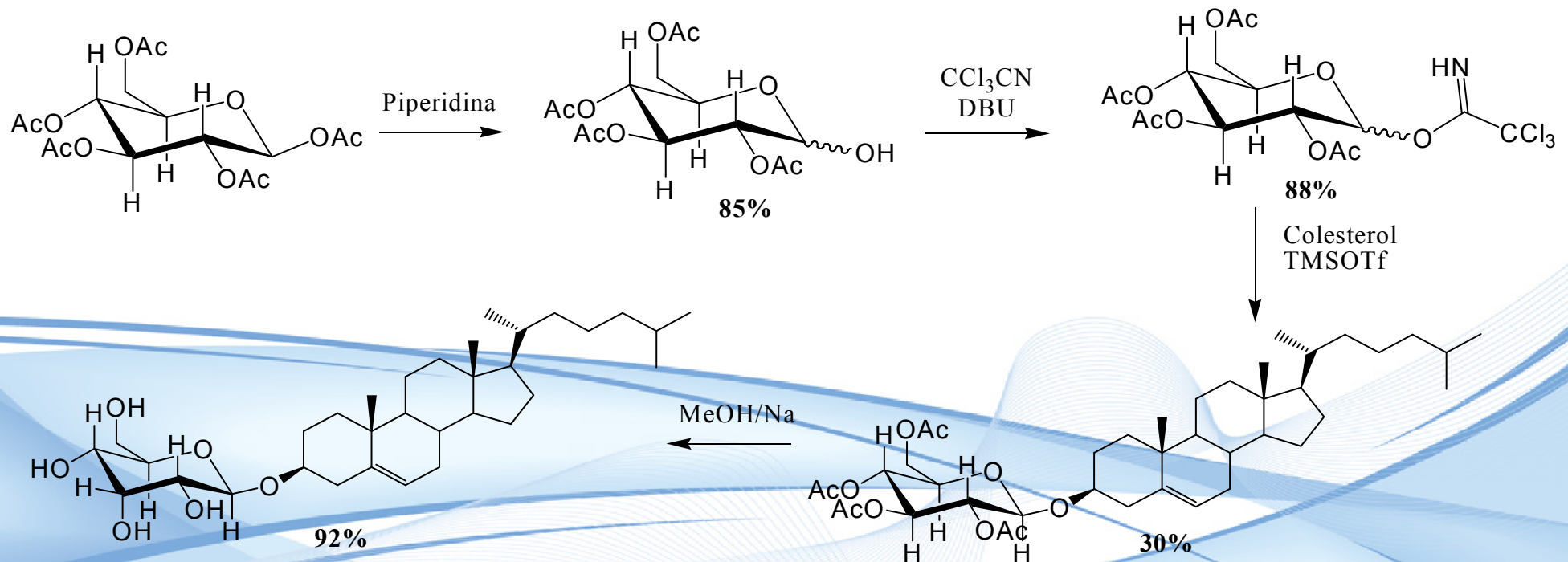
Optimización de método de cuantificación




Colesteril glucósido

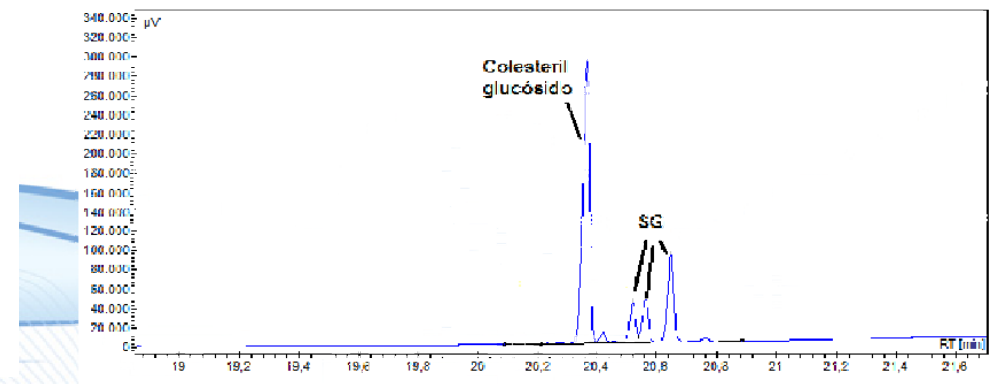
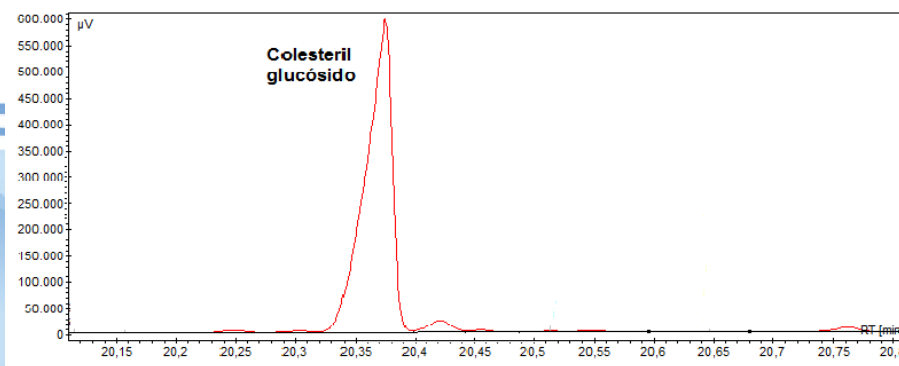
Estándar analítico requerido para cuantificación

Síntesis de colesteril glucósido



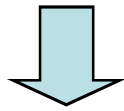
Cuantificación de SG

- Desarrollo de método cuantificación de SG usando extracción en fase sólida.
- Colesteril glucósido usado estándar interno.
- Compatible con laboratorios de plantas de plantas de producción.
- Límites de detección por debajo de 10 ppm.
- Capacitación realizada en la empresa  para implementar la técnica en sus análisis de rutina.



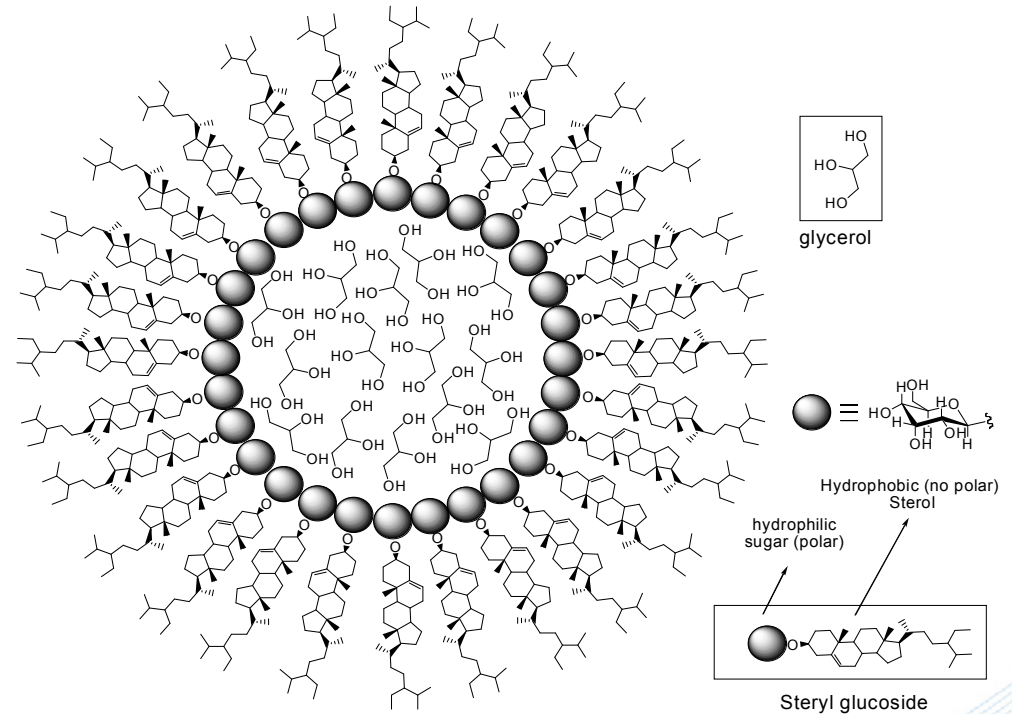
Cuantificación de SG

El biodiesel local tiene hasta
100 ppm de SG



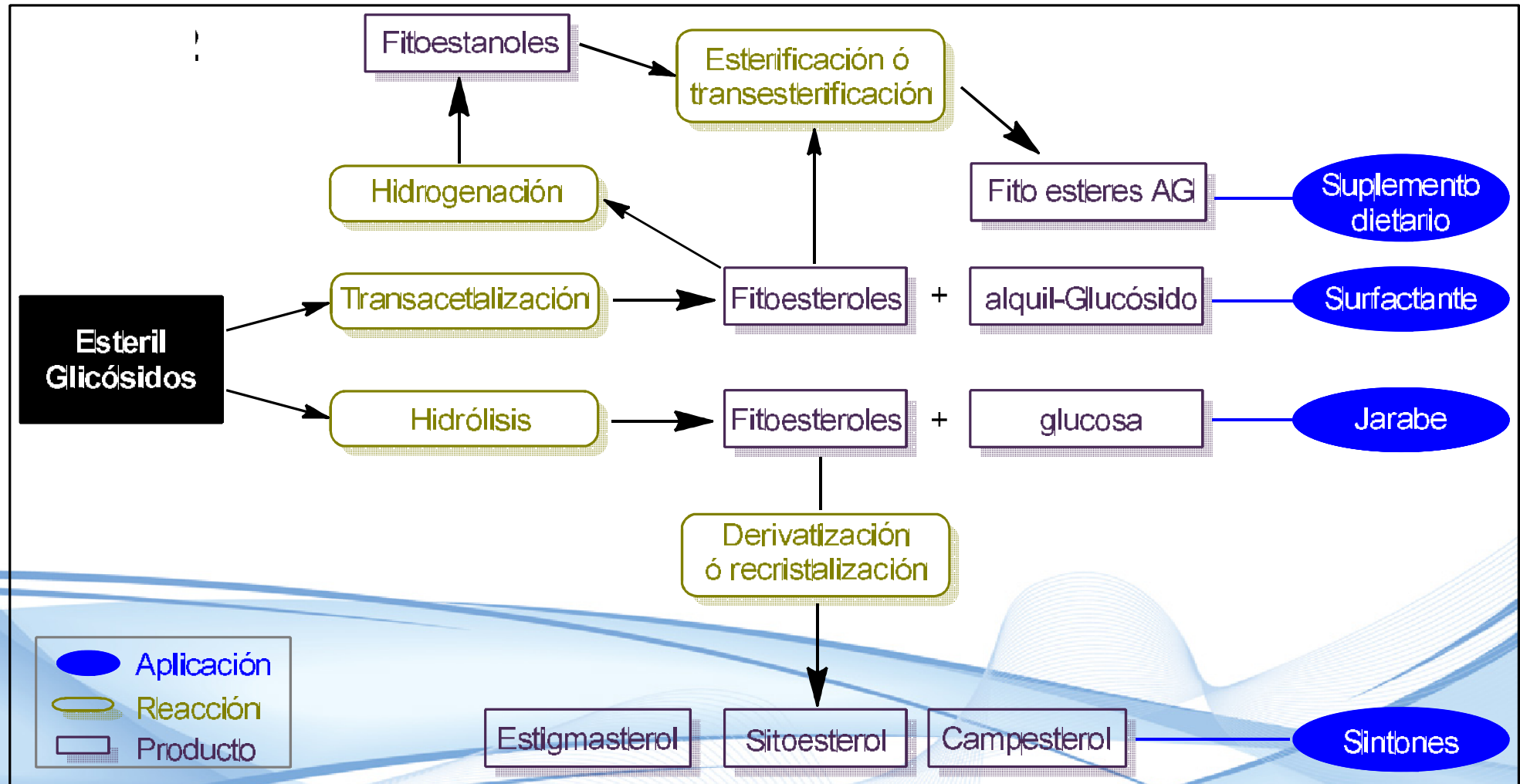
En total se pueden producir
alrededor de 300 Tn/año de este
material en el país.

**Los SG hoy se queman
en Calderas
Valor equivalente al fueloil**



Modelo de solubilización en biodiesel
Formando micelas con glicerol

SG, nuevo material de partida en oleoquímica y química fina ?



Development of Novel Cosmetic Base Using Sterol Surfactant. II. Solubilizing of Sparingly Soluble Ultraviolet Ray Absorbers[†]

Takashi Teshigawara¹, Reiji Miyahara^{2*}, Tadao Fukuhara¹ and Takashi Oka¹

¹Shiseido Research Center (Shinyokohama) (2-2-1 Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama-shi 224-8558, JAPAN)

²Shiseido Research Center (Kanazawahakkei) (2-12-1 Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236-0004, JAPAN)

Abstract: Previous studies have reported that O/W emulsion prepared using a surfactant with phytosterol as the hydrophobic moiety exhibited unique morphology; a lamellar structure was present on the surface of the emulsified particles. It is suggested that such a unique self-organized structure was due to the large and bulky planar structure of the sterol. On the other hand, sparingly soluble compounds including ultraviolet ray absorbers and medicines (e.g., indomethacine and finasteride) have been used after they are dissolved mainly in polar oils. However, it is very difficult to dissolve them in bases that contain small

Surfactantes

Agentes anti hipercoleterolemicos

Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol 296: G931–G935, 2009.
First published February 26, 2009; doi:10.1152/ajpgi.00001.2009.

Phytosterol glycosides reduce cholesterol absorption in humans

Xiaobo Lin,¹ Lina Ma,¹ Susan B. Racette,^{1,2} Catherine L. Anderson Spearie,³ and Richard E. Ostlund, Jr.¹

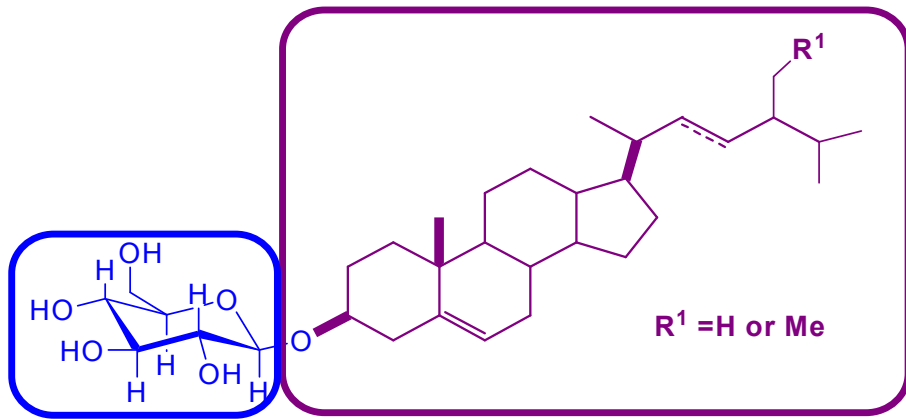
¹Division of Endocrinology, Metabolism and Lipid Research, Department of Medicine, ²Program in Physical Therapy, and ³Center for Applied Research Sciences, Washington University School of Medicine, St. Louis, Missouri

Submitted 6 January 2009; accepted in final form 19 February 2009

Lin X, Ma L, Racette SB, Spearie CL, Ostlund RE Jr. Phytosterol glycosides reduce cholesterol absorption in humans. *Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol* 296: G931–G935, 2009. First published February 26, 2009; doi:10.1152/ajpgi.00001.2009.—Dietary phytosterols inhibit intestinal cholesterol absorption and regulate whole body cholesterol excretion and balance. However, they are biochemically heterogeneous and a portion is glycosylated in some

This was confirmed by another study in which [¹⁴C]sitostanol glucoside was not cleaved in the stomach or small bowel after intragastric administration (23). If cleavage of the sugar from glycosylated phytosterols is needed for bioactivity, or if poor solubility limits physiological interactions, then phytosterol glycosides might not necessarily be biologically active.

Desarrollo nuevos productos a partir de SG



Fitoesteroles

Fármacos hipocoleterolémicos

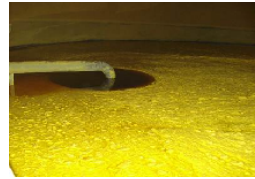
Sustitutos de grasas

Detergentes

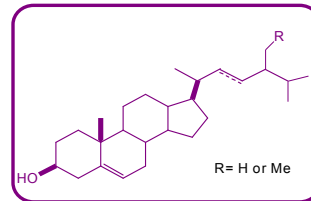
Recuperación de glucosa

Desarrollo nuevos productos a partir de SG

Purificación de SG



Obtención de Fitosteroles



Desarrollo de nuevos productos a partir de SG

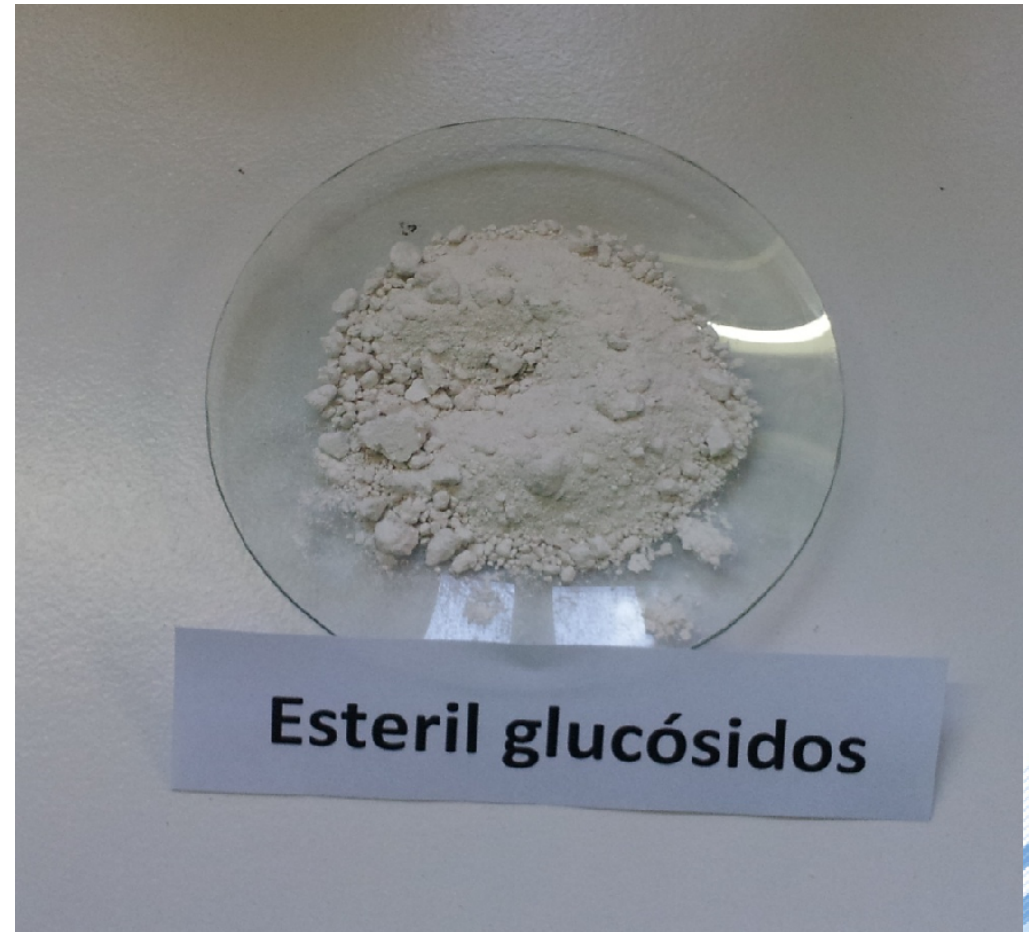
Fármacos hipocoleterolémicos
Sustitutos de grasas
Detergentes no iónicos

Desarrollo de nuevos productos a partir de Fitosteroles

Fitoestanoles
Esteres de fitoesteroles
Intermediarios para industria farmacéutica

Estrategia de desarrollo de nuevos productos

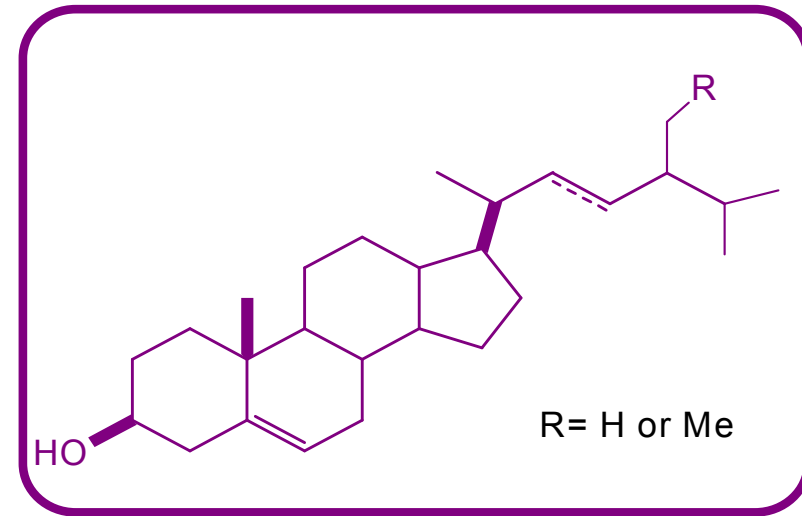
Purificación



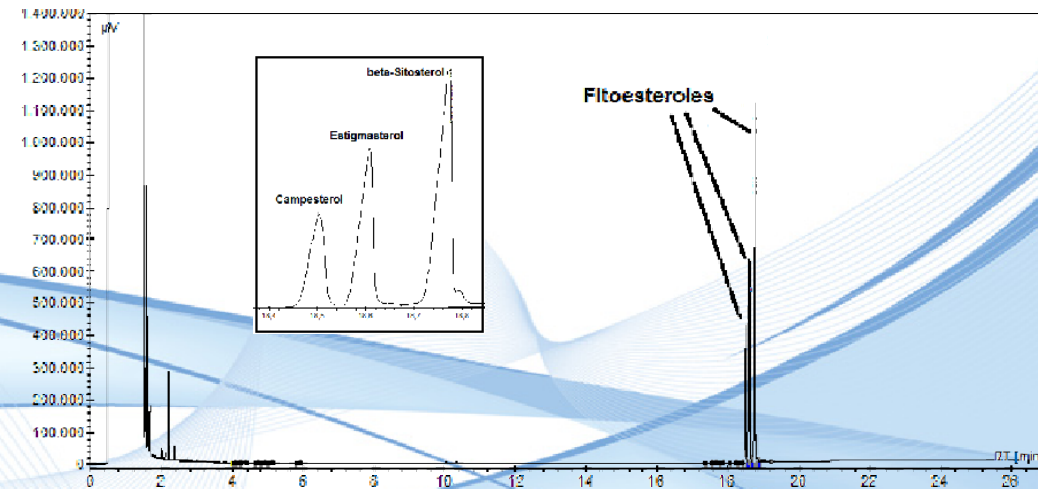
Los esteril glucósidos se purificaron en escala de cientos de gramos mediante un método simple y de bajo costo, usando materiales accesibles en plantas de biodiesel.

Obtención de Fitosteroles

- ✓ Hidrólisis ácida en H₂O
- ✓ Método no tóxico y económico.
- ✓ Proceso en batch
- ✓ Economía de solvente
- ✓ Reinserción de un desecho como un producto de alto valor agregado



Precio de mercado
Fitosterol 95% = USD 10.000 /Tn



Rendimiento 98%

Pureza: 99%

Conclusiones y estudios futuros

- A lo largo de los últimos años nuestro grupo de trabajo abordó una problemática específica de la plantas de producción de biodiesel locales.
- Se identificaron y caracterizaron los SG, componentes principales de depósitos de tanques de almacenamiento de biodiesel y se desarrollo un método analítico para su cuantificación.
- Usando SG como material de partida se desarrollo un método de purificación y se obtuvieron además fitoesteroles de alta pureza con excelentes rendimientos mediante un método amigable con el medio ambiente.
- Actualmente se está trabajando en el desarrollo de nuevos productos usando SG como material de partida.
- **El desarrollo de este proyecto ha permitido acercar investigadores del CONICET a empresas del sector abriendo la puerta para futuros desarrollos conjuntos.**