

## COMUNICACIÓN CORTA

# Esterificación de los ácidos grasos libres del aceite de soya por catálisis heterogénea

**Nancy Martínez Díaz-Páez, Marlén Alfonso Lorenzo, Rinaldo Caro Sanabria, Viviana Palacio Durán, Miguel Autié Pérez,\* Luis Máximo Alfonso Hernández,\*\* Virgen Milián Hernández\*\* y Heriberto Campaña Castellanos.\*\***

Departamento de Química, Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras, Carretera al central "Manuel Martínez Prieto", kilómetro 2½, Boyeros, Código postal 19830, Ciudad de La Habana. nancy.martinez@icinaz.minaz.cu. \*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, El Vedado, Plaza de la Revolución, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba. \*\* Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 No.15202 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6412, Ciudad de La Habana, Código Postal 11600, Cuba.

Recibido: 26 de marzo de 2008. Aceptado: 29 de agosto de 2008.

Palabras clave: ácidos grasos, esterificación, ésteres metílicos de ácidos grasos, alcoholólisis de grasas y aceites.  
Key words: fatty acids, esterification, methyl esters of fatty acids, fats and oils alcohololysis.

Los aceites vegetales están constituidos fundamentalmente por triglicéridos, ésteres de la glicerina con ácidos grasos y pueden contener ácidos grasos libres en distintas proporciones que varían desde 1 % o menos hasta cantidades mayores que dependen de la naturaleza del aceite y de los procesos a que ha sido sometido. Si los aceites van a utilizarse como materias primas en diversos procesos químicos y en particular, aquellos que requieren catálisis alcalina, los ácidos grasos libres de su composición, deben ser eliminados o modificados para que no interfieran en los procesos posteriores. Se han utilizado distintos métodos para esterificar *in situ* estos ácidos grasos libres empleando ácidos minerales, ácidos orgánicos o resinas catiónicas en forma ácida.<sup>1-5</sup>

En trabajo precedente, se sintetizaron los ésteres metílicos de los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico mediante la reacción con metanol en presencia de zeolita que contenía un 85 % de mordenita modificada en forma ácida como catalizador. Este procedimiento aportó las conocidas ventajas de la catálisis heterogénea frente a los métodos convencionales: facilidad de operación, economía, recuperación del catalizador, no deposición de materiales o desechos contaminantes al medio ambiente y no agresividad del medio de reacción.<sup>6</sup> En el presente trabajo, a todas estas ventajas se suma otra característica de la mordenita en particular y de las zeolitas en general, que es la estereoselectividad, ya que entran por los canales mayores los ácidos grasos libres, que presentan cadenas alifáticas y el metanol porque el volumen molecular y el diámetro cinético de ambas especies lo permiten y no entran los triglicéridos componentes del aceite natural. De esta forma, tienen lugar las reacciones químicas de esterificación de los ácidos grasos libres con el metanol a nivel de los centros activos ácidos dentro de los canales o microrreactores. Los ésteres metílicos resultantes de los ácidos grasos libres, productos de la reacción, salen de los canales hacia el medio de reacción (aceite). Otros autores, atendiendo al factor estereoquímico, han realizado la esterificación de

polioles con ácidos grasos mediante catálisis heterogénea con materiales mesoporosos.<sup>7-13</sup>

El material poroso natural, zeolita del yacimiento de Palmarito, de 400 a 200 mallas, con un 85 % de mordenita, se modifica con disolución HCl 2 mol/L.<sup>6</sup>

El aceite de soya utilizado presentó la composición siguiente: materia insaponificable, 0,5 - 1,6 %; ácidos grasos saturados, 14 %; ácidos grasos insaturados: oleico 22,9 - 26 %, linoleico 49,6 - 55,2 % y linoléico, 7,9 - 10,7 %.<sup>14</sup>

La determinación del grado de acidez<sup>14</sup> se realizó al aceite antes y después del tratamiento con zeolita ácida para comprobar si tenía el nivel requerido, que debía ser igual o menor que 1 %.

Se prepararon mezclas, añadiendo al aceite de soya, distintos contenidos de ácidos grasos libres, (3, 5, 10, 15 y 25 %). Se calcularon las cantidades de ácido esteárico, de ácido oleico o de ácido linoleico que se debía añadir a 4 g del aceite de soya de acidez inicial 1,69 % y con las cantidades calculadas de mordenita ácida (Tablas 1, 2 y 3). La reacción de esterificación de los ácidos grasos libres se llevó a cabo en el seno del aceite (4 g), con 5 mL de metanol a la temperatura de reflujo, 65 °C, nivel relativamente bajo de temperatura que favorece la formación del éster; presión normal, con agitador magnético, en un tiempo de 4 h. Para el control de la reacción, se utilizó la cromatografía de placa ascendente: microplaca de gel de sílice - 60 de 0,1 mm de espesor; disolventes: acetato de etilo - éter de petróleo (60 a 80 °C) 3 : 1 (v/v), revelador: vapores de yodo. Se detectan manchas cercanas a la frontera del disolvente en la placa, en este sistema cromatográfico. Los Rf determinados fueron: laurato de metilo, 0,95, miristato de metilo, 0,95, palmitato de metilo, 0,96, estearato de metilo, 0,96, oleato de metilo, 0,99.

Al final de la reacción, se separó el catalizador sólido por filtración, se lavó con metanol.

En los casos analizados, con ácido esteárico o con oleico o linoleico, las cantidades (%) determinadas de ácidos grasos libres finales son los promedios de tres determinaciones.

## CONCLUSIONES

Se describe un método para la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite de soya con el uso de la zeolita rica en mordenita, modificada en forma ácida, como catalizador. El método utilizado permite reducir el contenido de ácidos grasos libres, aún partiendo de aceite de soya con elevados contenidos de ellos (hasta un 25 %). La estructura del ácido graso parece no influir en la eficiencia del método empleado.

El procedimiento logra la transformación en ésteres metílicos de los ácidos grasos libres presentes en el aceite, evitando la interferencia de estos ácidos en reacciones posteriores a las que deba someterse el aceite, particularmente en el caso de catálisis alcalina para la obtención de productos derivados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Lepper *et al.* Process for the Production of Fatty Acids Esters. U.S. Patent 4,608 202, Sep. 1986.
2. Lutzjeromin G.W. Process for the Presterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils. U.S. Patent 4,698,186, Oct. 6th, 1987.
3. Suppes G.J., Bockwinkel K., Lucas S., Botts J.B., Mason M.H. and Heppert J.A. Alcoholysis of Fats and Oils. **JAOCs**, **78**, 2001.
4. Schmidt K. and Baumann H. Process for the preparation of fatty acid alkyl esters having improved processing properties. US. Pat 4,552,702. November 12th, 1985.
5. Alfonso M. Síntesis de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos. Tesis en opción del título de Maestro en Ciencias. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", 2001.
6. Martínez N., Alfonso M., Caro R., Palacio V., Autié M., Alfonso L., Milián V. y Campaña H. Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea con zeolita natural modificada químicamente. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **38**, 405-409, 2007.
7. Pérez-Pariente J., Díaz I., Mohino F. and Sastre E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. **Applied Catalysis, A** **254**, 173-188, 2003.
8. Díaz I., Mohino F., Pérez-Pariente J. and Sastre E. Synthesis of MCM-41 materials functionalised with dialkylsilane groups and their catalytic activity in the esterification of glycerol with fatty acids. **Applied Catalysis A: General Volumen**, **242**, 161-169, 2003.
9. Machado M. da S., Pérez-Pariente J., Sastre E., Cardoso D. Esterification of lauric acid with glycerol using modified zeolites beta as catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **130(D)**, 3417-3422, 2000.
10. Machado M. Da S., Pérez-Pariente J., Sastre E., Cardoso D. y M. de Guereñu A. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. **Applied Catalysis, A-General**, **203**, 321-328, 2000.
11. Diaz I., Mohino F., Blasco T., Sastre E., Perez-Pariente J. Influence of the alkyl chain length of HSO<sub>3</sub>R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, **80**, 33-42, 2005.
12. Boveri M., Aguilar-Pliego J., Marquez-Alvarez C., Perez-Pariente J., Sastre E. Synthesis optimization of pore size tuned HSO<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-MCM-41 catalysts for glycerol monoesters preparation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **158**, 1549-1556 2005.
13. Mohino F., Díaz I., Pérez-Pariente J. y Sastre E. Síntesis selectiva de monoésteres de glicerina y ácidos grasos. <http://www.icp.csic.es>. (Consultado: 2 de mayo de 2008.)
14. Panreac. Métodos Analíticos en Alimentaria, **Aceites y Grasas**. Métodos Oficiales de Análisis. Insaponificable. Método éter etílico. Determinación de ácidos grasos por cromatografía gaseosa. Acidez. Grado de acidez. Montplet y Esteban S.A., España, 37, 83, 138, 1992.

**Tabla 1.** Resultados de la esterificación de mezclas sintéticas de distintas concentraciones de ácido esteárico en aceite de soya.

| Ácido esteárico<br>C18:0<br>(g) | Ácido graso<br>libre inicial<br>(%) | Mordenita<br>ácida<br>(g) | Ácido graso libre final |      |      | Promedio<br>(%) | Desviación<br>estándar |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|------|------|-----------------|------------------------|
| 0,06                            | 3                                   | 0,18                      | 0,25                    | 0,24 | 0,20 | 0,23            | 0,026                  |
| 0,1                             | 5                                   | 0,30                      | 0,36                    | 0,40 | 0,38 | 0,38            | 0,02                   |
| 0,2                             | 10                                  | 0,60                      | 0,72                    | 0,80 | 0,73 | 0,75            | 0,044                  |
| 0,3                             | 15                                  | 0,90                      | 1,29                    | 1,45 | 1,70 | 1,48            | 0,206                  |

**Tabla 2.** Resultados de la esterificación de mezclas sintéticas de distintas concentraciones de ácido oleico en aceite de soya.

| Ácido oleico<br>C18:1<br>(g) | Ácido graso<br>libre inicial<br>(%) | Mordenita<br>ácida<br>(g) | Ácido graso libre final |      |      | Promedio<br>(%) | Desviación<br>estándar |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|------|------|-----------------|------------------------|
| 0,1                          | 5                                   | 0,3                       | 0,38                    | 0,42 | 0,40 | 0,40            | 0,02                   |
| 0,2                          | 10                                  | 0,6                       | 0,71                    | 0,75 | 0,70 | 0,72            | 0,026                  |
| 0,3                          | 15                                  | 0,9                       | 1,42                    | 1,73 | 1,53 | 1,56            | 0,157                  |
| 0,5                          | 25                                  | 1,5                       | 2,18                    | 2,25 | 2,22 | 2,23            | 0,035                  |

**Tabla 3.** Resultados de la esterificación de mezclas sintéticas de distintas concentraciones de ácido linoleico en aceite de soya.

| Ácido linoleico<br>C18:2<br>(g) | Ácido graso<br>libre inicial<br>(%) | Mordenita<br>ácida<br>(g) | Ácido graso libre final |      |      | Promedio<br>(%) | Desviación<br>estándar |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|------|------|-----------------|------------------------|
| 0,1                             | 5                                   | 0,3                       | 0,37                    | 0,41 | 0,36 | 0,38            | 0,026                  |
| 0,2                             | 10                                  | 0,6                       | 0,75                    | 0,65 | 0,67 | 0,69            | 0,053                  |
| 0,3                             | 15                                  | 0,9                       | 1,48                    | 1,32 | 1,49 | 1,43            | 0,095                  |
| 0,5                             | 25                                  | 1,5                       | 2,25                    | 2,13 | 2,16 | 2,18            | 0,062                  |