



IX Congreso Latinoamericano y del Caribe de Ingeniería Agrícola - CLIA 2010

XXXIX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2010

Vitória - ES, Brasil, 25 a 29 de julho 2010

Centro de Convenções de Vitória



## NUEVOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIOQUEROSENO A PARTIR DE EXTRACTOS DE ALGAS

ADRIANA C. GUIMARAES<sup>1</sup>, ROBERTO C. DANTE<sup>2</sup>, LUIS M. NAVAS<sup>3</sup>, JESÚS MARTÍN G<sup>4</sup>,  
JOSÉ M. DURÁN<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Dra. Ingeniera Agrónoma; <sup>2</sup> Dr. en Ciencias Químicas e Ingeniería de Materiales; <sup>3</sup> Dr. Ingeniero Agrónomo; <sup>4</sup> Dr. En Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal, Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias, Universidad de Valladolid (UVa). Avda de Madrid, 44, 34004 - Palencia, España. Tel: +34 979 108 413; Email: acg@iaf.uva.es.

<sup>5</sup> Dr. Ingeniero Agrónomo. Departamento de Producción Vegetal: Fitotecnia, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

Apresentado no

IX Congresso Latinoamericano y del Caribe de Ingeniería Agrícola - CLIA 2010

XXXIX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2010

25 a 29 de julho de 2010 - Vitória - ES, Brasil

**RESUMEN:** A partir de biomasa de algas en forma de pasta y procedente de su centrifugación (*Nanochloropsis gaditana*, *Ascophyllum Nodosum* y *Laminaria Digitata*) se elabora por procedimiento de solvólisis un biodiesel susceptible de hidrogenación en bioqueroseno y para su posterior uso como combustible de aviones. Este trabajo investiga la composición de las algas en ácido algínico y en sus unidades constituyentes o ácidos manurónico y gulurónico, y el contenido en alginato de sodio sobre algas secas. La valorización de residuos procedentes de centrifugados de algas con bajo contenido en aceite, se ha mostrado útil para la extracción de los mismos, y posterior solvolisis ácida y extracción con disolventes (acetilacetona y el etilenglicol). Especialmente la espectroscopía <sup>1</sup>HNMR y <sup>13</sup>CNMR se ha mostrado útil para identificar en los aceites, ácidos grasos próximos al ácido cis-cis-9,12- octadecadienoico. Por esterificación y subsiguiente hidrogenación se produce el bioqueroseno objeto de estudio.

**PALABRAS CLAVE:** solvólisis química, biodiesel, ácido algínico, biokerosine.

## NEW METHODS TO OBTAIN BIO-KEROSINE FROM EXTRACTED PRODUCTS OF ALGAE BIOMASS

**ABSTRACT:** A new biodiesel is obtained from a method based on solvolysis utilizing the biomass of alga *Nanochloropsis gaditana*, *Ascophyllum Nodosum* y *Laminaria Digitata*. The products can be hydrogenated to obtain a biokerosine to be used as fuel for aircrafts. This report is focused on the alginic acid, on its constituent parts, i.e. manuronic and guluronic acids, and the sodium alginates of dry algae. The residua coming from centrifugated alga biomass, although their low oil content, allowed us to extract the aforementioned acids and salts. The obtained products were treated through acidic solvolysis, and subsequently extracted by solvents (acetyl acetone and ethylene glycol). The <sup>1</sup>HNMR y <sup>13</sup>CNMR spectroscopy allowed us to detect acid fats similar to cis-cis-9,12-octadecadienoic acid. The biokerosine can be obtained by means of hydrogenation and esterification of this fat acid.

**KEYWORDS:** chemical solvolysis, biodiesel, alginic acid, biokerosine.

## INTRODUCCIÓN

El ácido alginico o algín es un ácido polimanurónico que se obtiene de las algas y es de gran interés por sus aplicaciones en la industria de alimentos, farmacia, papel, textil y otras y puede llegar a absorber de diez a veinte veces su propio peso en agua. Sus sales sódicas, cálcicas y potásicas se denominan alginatos y se emplean frecuentemente en la industria de la alimentación. Existen pocos trabajos científicos sobre polímeros derivados del ácido alginico o sus sales. El propilen glicol alginato es un producto derivado del ácido alginico y utilizado ampliamente en la industria agroalimentaria. El ácido alginico es el único polisacárido coloidal que contiene grupos carboxílicos y su composición polimérica contiene diversas proporciones de ácido D-mannurónico y de ácido gulurónico unido a través de las posiciones 1 y 4. (IKEDA et al. 2000). En la actualidad se intenta generar aceites y proteínas de las algas e inclusive producir biodiesel por el conocido método de transesterificación. Urge en la actualidad encontrar una alternativa a un petróleo cada vez más escaso y contaminante. El primer paso se dio en la década de los setenta con combustibles hechos a partir de maíz, soja, colza, caña de azúcar., que fueron perfeccionados por una segunda generación de biocombustibles producidos con residuos vegetales no usados en la alimentación o que habían crecido en terrenos no fértiles. Ahora las posibilidades se amplían con la entrada en escena de estas plantas marinas. Este interés se debe al hecho de que las algas y especialmente las microalgas permiten obtener biocombustibles en cantidad relevante sin utilizar suelo cultivable para alimentos y además se pueden conseguir notables cantidades de biomasa en tiempos cortos (CHISTI 2007). El presente trabajo pretende obtener esteres de ácidos grasos a partir de las algas, para su posible explotación como biocombustibles para aviones, es decir obtener bioqueroseno capaces de permanecer líquidos a bajas temperaturas.

El presente trabajo es una primera aproximación a la elaboración de un producto de gran potencial como el Bioqueroseno a partir de catalizadores ácidos y utilizando digestión de las algas en un medio básico fuerte. Nuestro grupo de trabajo del GIR-TADRUS (*Tecnologías Avanzadas para un Desarrollo Rural Sostenible*) se encuentra trabajando en la actualidad con otro tipo de catalizadores menos agresivos y disolventes que permitan obtener un mayor rendimiento extractivo.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES DE LOS ÁCIDOS ALGÍNICOS CONTENIDOS EN EL ALGA *NANNOCHLOROPSIS GADITANA*

Una pasta de microalgas *Nannochloropsis gaditana*, obtenida de cultivos para captura de CO<sub>2</sub> de la empresa petrolera Repsol, de la cual se habían previamente extraído los ácidos grasos por centrifugación, ha sido tratada con potasa para destruir aún más las membranas celulares y permitir primero extraer los componentes de los sistemas fotosintéticos, tales como clorofila y carotenoides con éteres, para luego, previo tratamiento con ácido sulfúrico en glicoles, poder extraer con solventes los ácidos grasos constituyentes del ácido alginico, y que pueden ser la base para la formación de bioquerosenos y su uso en aviación. Los solventes utilizados han sido 2,4-pentanodiona (*acetil acetona*) y el etanodiol (*etilen glicol*). La destilación posterior ha permitido obtener varias fracciones que contenían los aceites objeto de estudio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ANÁLISIS DE LOS ACEITES OBTENIDOS DE LAS FRACCIONES DESTILADAS POR MEDIO DE FTIR, <sup>1</sup>HNMR Y <sup>13</sup>CNMR

Las fracciones denominadas alg1 y alg2 han sido caracterizadas por medio de FT-IR y <sup>1</sup>HNMR y <sup>13</sup>CNMR. Los espectros infrarrojos mostrados en las Figuras 1 y 2 corresponden esencialmente a los espectros de los dos solventes utilizados: acetil acetona y etilen glicol respectivamente (CHEMISTRY WEBBOOK NIST). Es preciso destacar que la presencia de ambos disolventes hace poco viable el uso de la espectroscopía IR para propósitos identificativos de nuevas especies, debido a su fuerte absorción. Sin embargo la espectroscopía NMR ha sido mucho

más sensible y ha permitido evidenciar la presencia de otras especies diferentes a los dos disolventes utilizados.

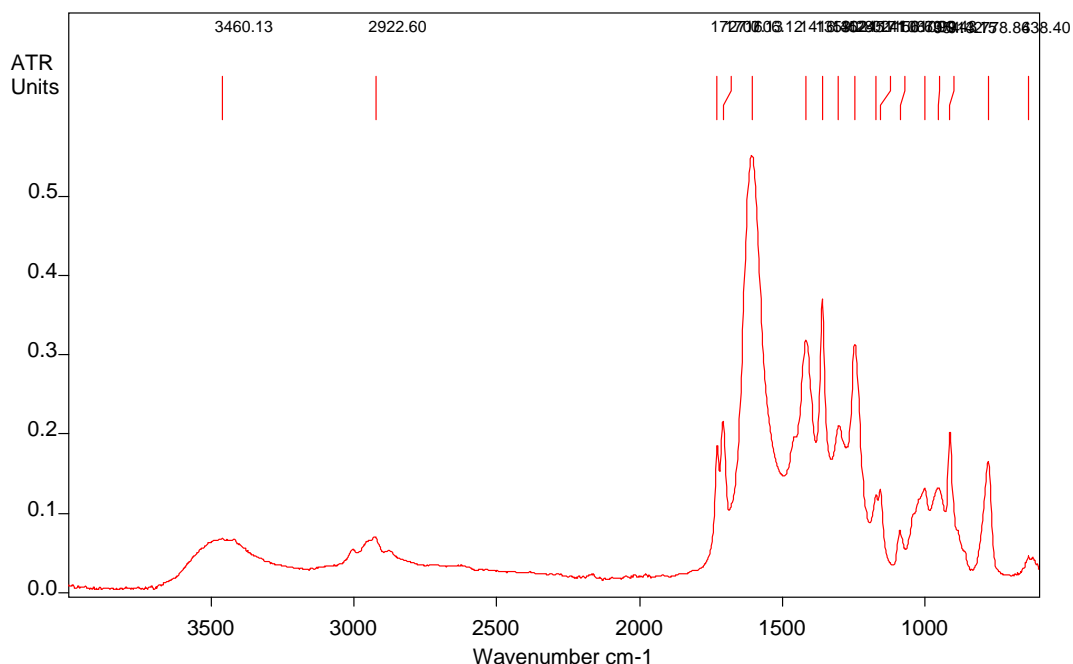


FIGURA 1. Espectro IR de la fracción destilada alg1. El espectro corresponde esencialmente a acetyl acetona.

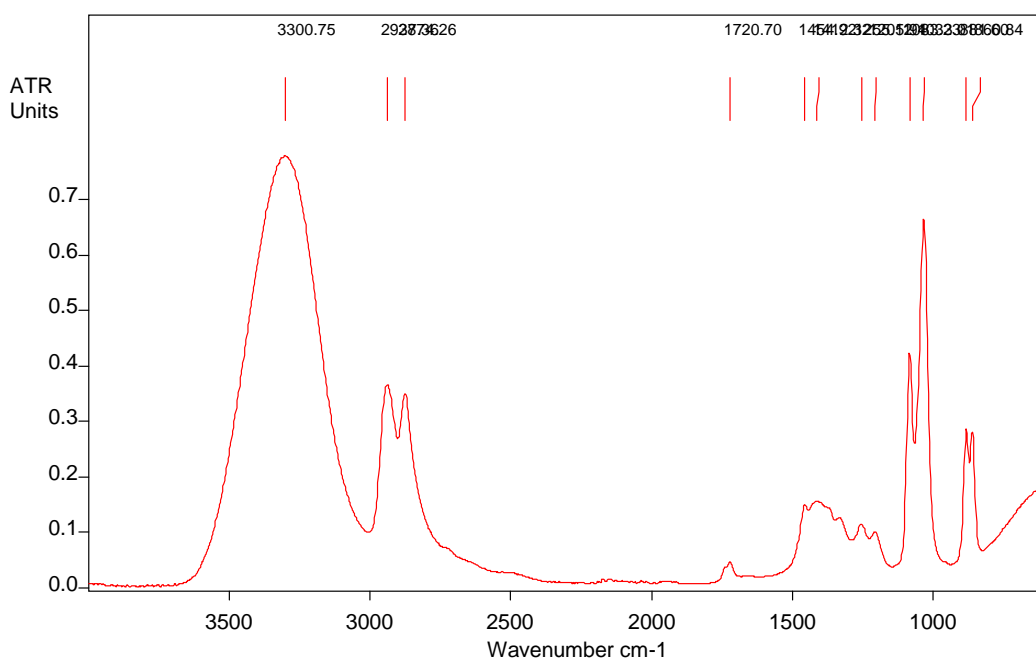


FIGURA 2. Espectro IR destilada alg2. El espectro corresponde esencialmente a etilen glicol.

El espectro  $^1\text{H NMR}$  de alg1 (Figura 3) muestra las absorciones típicas de los protones de acetyl acetona: 5,51, 3,61, 2,24, 2,0 ppm. El pico a 3,72 ppm pertenece a etilenglicol. Todas las bandas han sido asignada por comparación con los espectros de la base de datos SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, DATE OF ACCESS).

El espectro  $^1\text{H}$ NMR de alg2 (Figura 4) es más complejo y muestra los picos típicos del etilenglicol (3,7 y 3,3 ppm) y una serie de bandas 7,2, 5,2, 2,48, 2,42, 2,1 que corresponden a ácidos grasos próximos al ácido cis-cis-9,12- octadecadienoico (ver Figura 5) y cuyos picos  $^1\text{H}$ NMR han sido comparados con los obtenidos en las bases de datos.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ NMR de alg1 (Figura 6) confirma los resultados obtenidos por  $^1\text{H}$ NMR: los picos a 202, 191, 58,3, 30,7 y 24,6 ppm corresponden a la acetilacetona, mientras los picos menos intensos alrededor de 77 ppm y 63 ppm corresponden al etilenglicol.

El espectro  $^{13}\text{C}$ NMR de alg2 (Figura 7) presenta los mencionados picos del etilenglicol y aparecen otros picos mucho menos intensos alrededor de 60 y 68 ppm.

El ácido graso extraído procede de la deshidratación del ácido algínico por el ácido sulfúrico y es de cadena larga insaturada y se requiere hidrogenación para poder ser utilizado como bioqueroseno en aviones o en mezclas con otros biodiesel.

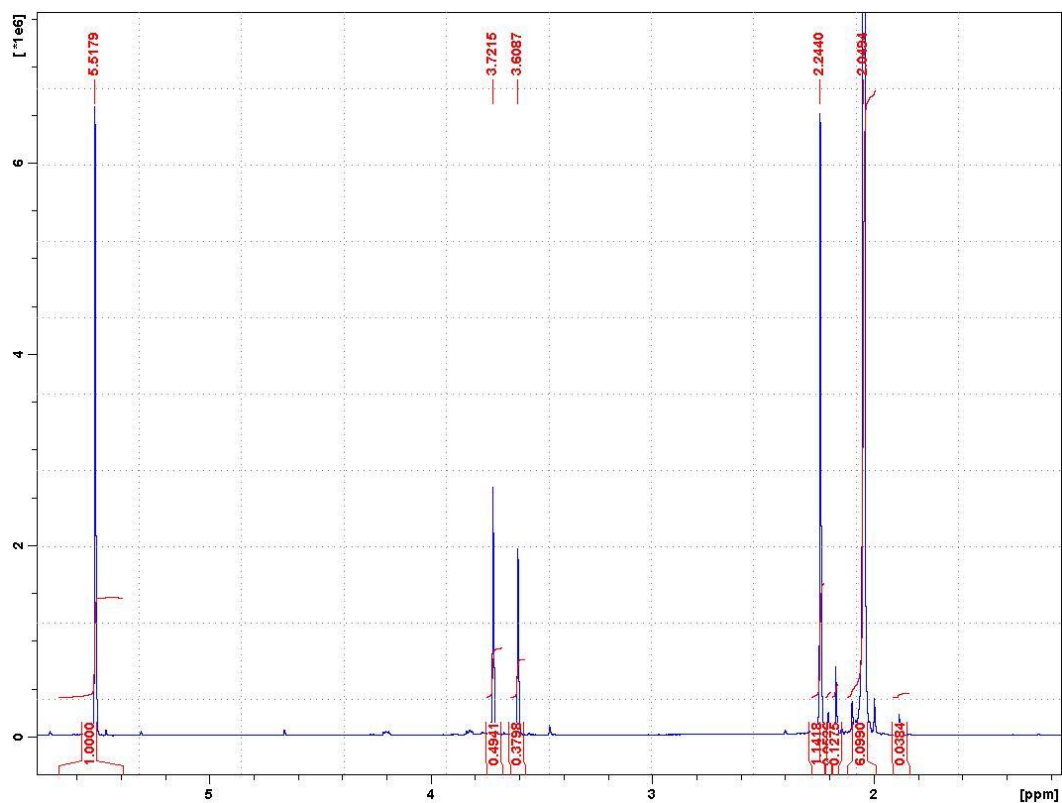


FIGURA 3. Espectro  $^1\text{H}$ NMR de alg1, donde se pueden notar las absorciones típicas de los protones de acetil acetona: 5,51, 3,61, 2,24, 2,0 ppm. El pico a 3,72 ppm pertenece a etilenglicol.

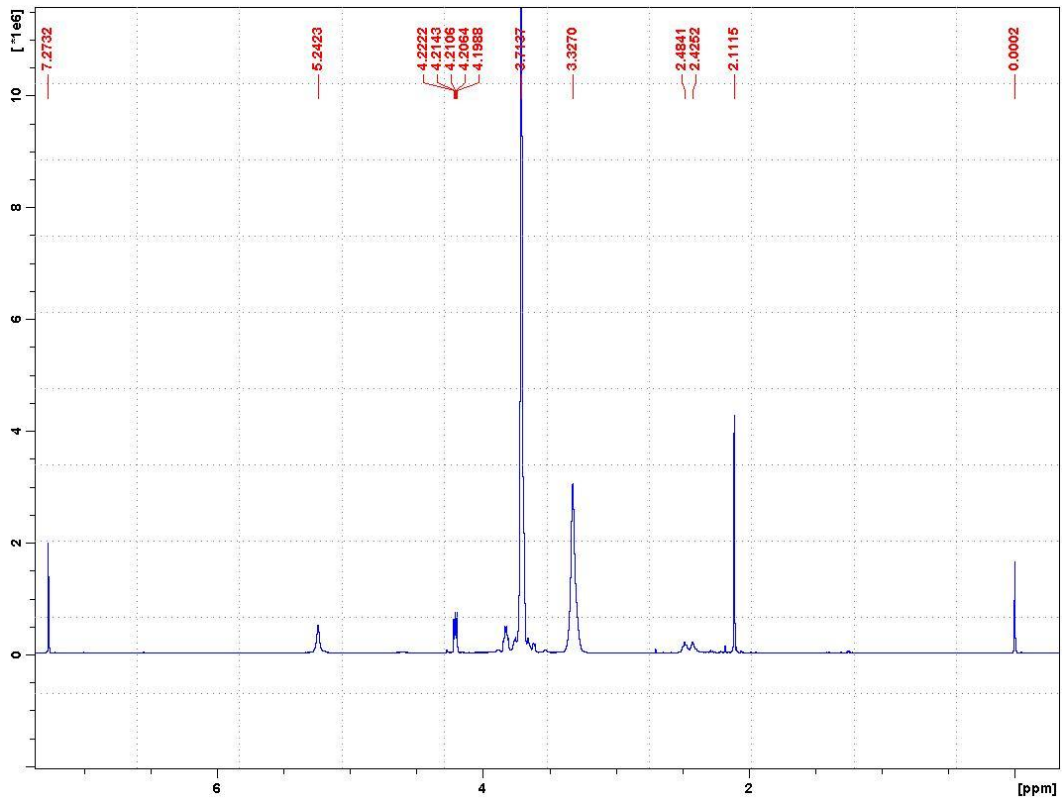


FIGURA 4. Espectro <sup>1</sup>H NMR de alg2. Los picos típicos a 3,7 y 3,3 ppm corresponden al etilenglicol y una serie de bandas 7,2, 5,2, 2,48, 2,42, 2,1 corresponden a ácidos grasos próximos al ácido cis-cis-9,12- octadecadienoico.

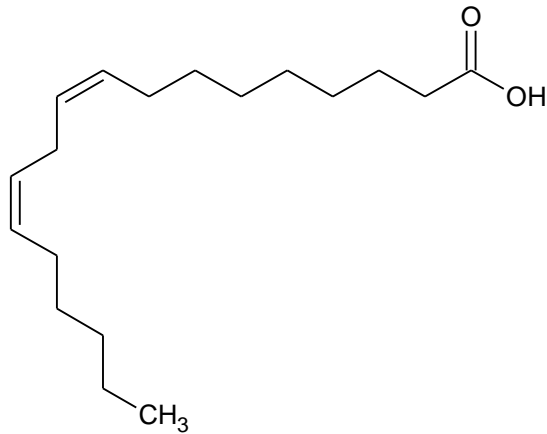


FIGURA 5. Fórmula del ácido cis-cis-9,12 octadecadienoico.

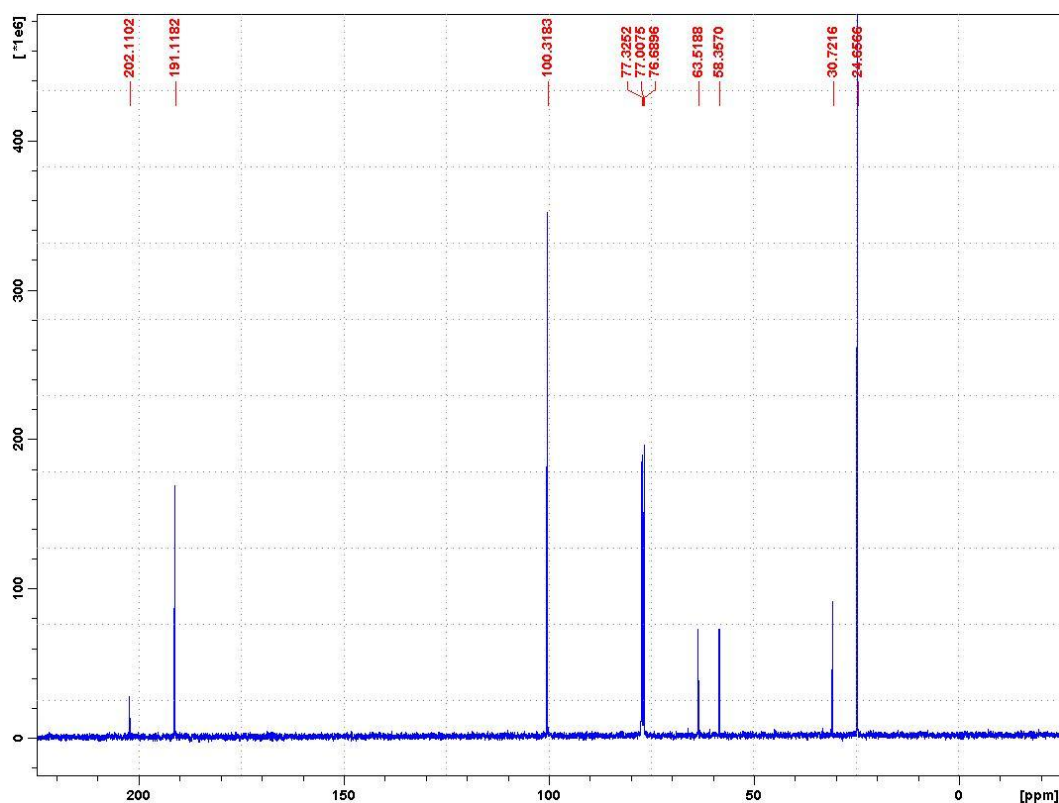


FIGURA 6. Espectro de  $^{13}\text{C}$ NMR de alg1. Los picos a 202, 191, 58,3, 30,7 y 24,6 ppm corresponden a la acetilacetona, mientras los picos menos intensos alrededor de 77 ppm y 63 ppm corresponden al etilenglicol.

## CONCLUSIONES

La valorización de residuos procedentes de centrifugados de algas con bajo contenido en aceite, se ha mostrado útil para la extracción de los mismos, previo ataque de las membranas celulares de los sistemas fotosintéticos y posterior solvolisis ácida y extracción con disolventes (acetilacetona y el etilenglicol). Especialmente la espectroscopía  $^1\text{H}$ NMR y  $^{13}\text{C}$ NMR se ha mostrado útil para identificar en nuestros aceites ácidos grasos próximos al ácido cis-cis-9,12-octadecadienoico. Estos ácidos deberían ser posteriormente hidrogenados para la obtención de bioquerosenos utilizables en aviación o sus mezclas con biodiesel.

Este trabajo no es más que un primer contacto o aproximación para la obtención de bioquerosenos en el laboratorio. Nuevos catalizadores y procedimientos de trabajo con diferentes tipos de algas serán objeto de estudio.

## REFERENCIAS

- CHEMISTRY WEBBOK NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>  
 CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, v. 25/3, p.294-306, 2007.  
 IKEDA, A.; TAKEMURA, A.; ONO, H. Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v.42, p.421–425, 2000.  
 SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, DATE OF ACCESS): [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

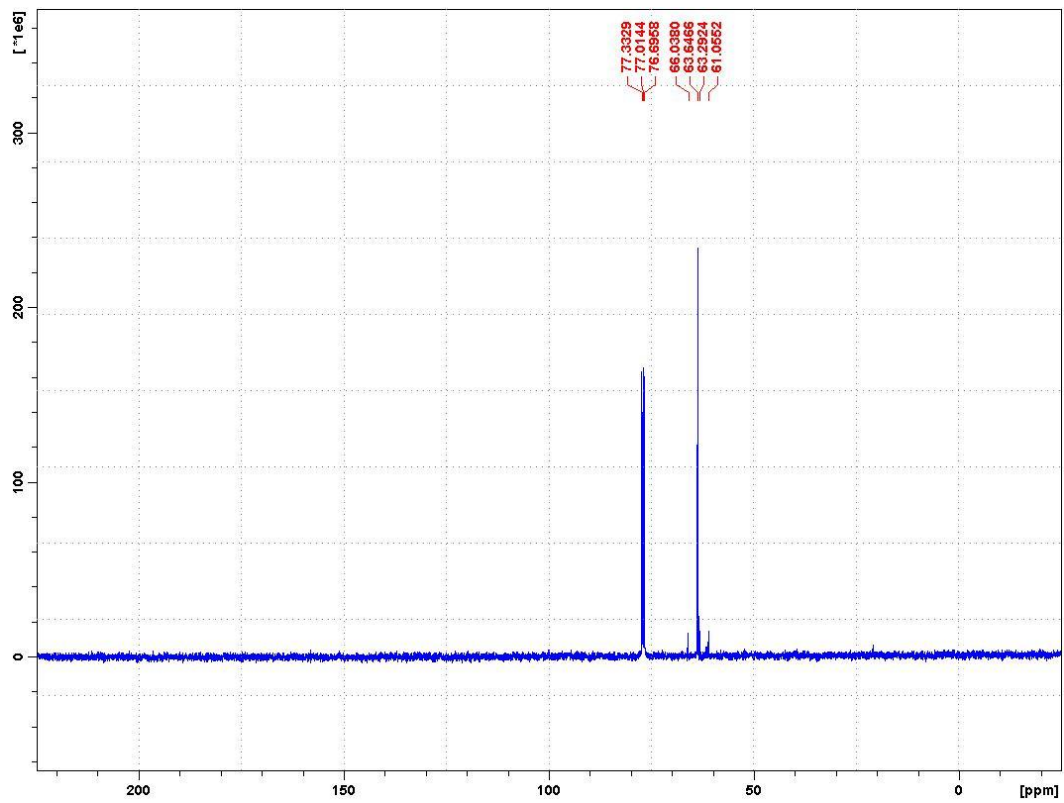


FIGURA 7. Espectro  $^{13}\text{C}$ NMR de alg2. Los dos picos más intensos mencionados pertenecen al etilenglicol y aparecen otros picos mucho menos intensos alrededor de 60 y 68 ppm.