

Ondas ultrasónicas aplicadas en el biodiésel producido con diferentes tipos de aceites vegetales

Ultrasonic waves applicated in biodiesel produced with differents vegetables oils

María E. Fuentes-Campos¹, Marleny D. Aranda S.², Susana T. Gómez G.³

RECIBIDO: 26/10/2016 - APROBADO: 21/11/2016

RESUMEN

Los aceites vegetales refinados son hoy en día utilizados no solo en alimentación, sino también como materia prima en la producción de biodiésel. Este uso ha generado cierta controversia por diferentes factores, entre los cuales se cuentan, además de los sociales, los ambientales. Por otro lado, se desechan grandes cantidades de aceites vegetales después de ser usados en alimentación, como en frituras, considerándose estos como residuos contaminantes que pueden ser mejor aprovechados para la producción del biodiésel, pero tienen la desventaja de que los costos y rendimientos son menores. Por lo tanto, se hizo un estudio comparativo para la producción del biodiésel a partir de aceite vegetal refinado (canola), no refinado (linaza) y reciclado (canola) con un equipo de ultrasonido. Los parámetros evaluados para la producción del biodiésel fueron rendimiento, índice de acidez e índice de refracción. El ultrasonido es una metodología considerada limpia para la sostenibilidad del medio ambiente. En este trabajo se comparó este método con el método tradicional para la producción del biodiésel. Para la transesterificación se trabajó con el método tradicional y con el método de ultrasonido (frecuencia de 20 kHz) a dos tiempos: 15 minutos y 30 minutos, siendo la relación molar de los reactantes 1:6 (1 mol de ácido graso: 6 moles de metanol), el catalizador fue el KOH 1.5% p/p y la temperatura del proceso se consideró en el rango de 65-78.5°C. El máximo rendimiento para la producción del biodiésel a partir del aceite de canola fue alcanzado con el método tradicional (83.37%, 0.22 de índice de acidez; mayor en comparación con el método de ultrasonido), del aceite reciclado y aceite de linaza fueron alcanzados con el método de ultrasonido (82.6% y 89.3%, con una reducción en el índice de acidez, de acuerdo con los estándares internacionales de calidad del biodiésel). El uso del método de ultrasonido permitió reducir el tiempo del proceso para la obtención del biodiésel (30 min), así como también obtener altos rendimientos (89.3%)

Palabras clave: Residuos contaminantes, ultrasonido, biodiésel, transesterificación, índice de acidez, aceite de canola reciclable, aceite de linaza.

ABSTRACT

Refined vegetable oils are nowadays used not only in food but also as a raw material in the production of biodiesel, this use has generated some controversy by different factors among which also have social environmental. On the other hand, large amounts of vegetable oils are discarded after use in food and fried foods such as pollutants considered waste which can be better utilized for the production of biodiesel but has disadvantages in lower costs and yields. Therefore, was made a comparative study for the production of Biodiesel from refined vegetable oil (canola), unrefined (linseed) and recycling (canola) with ultrasound equipment. The parameters evaluated for the production of Biodiesel were yield, acid value, and refractive index. Ultrasound is a methodology considered clean for environmental sustainability. In this work, this method was compared with the traditional method for the production of Biodiesel. For transesterification were worked with the traditional method and with the ultrasound method (frequency 20 kHz) in two stages: 15 minutes and 30 minutes, the molar ratio of the reactants 1: 6 (1 mol of fatty acid: 6 mol methanol), the catalyst was KOH 1.5% w / w the process temperature was considered in the range of 65-78.5 ° C. The maximum yield for the production of Biodiesel from: Canola oil was they reached with the traditional method (83.37%, 0.22 acid value; higher compared to the ultrasound method), recyclable oil and linseed oil were achieved with the ultrasound method (82.6% and 89.3%, with a reduction in the acid value in accordance with international quality standards Biodiesel). The use of ultrasound method reduced the processing time for obtaining biodiesel (30 min) as well as high yields (89.3%)

Keywords: Polluting Waste, ultrasound, biodiesel, transesterification, acid value, recyclable canola oil, linseed oil.

1 Facultad de Ciencia, Dpto. Académico de Química, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú. E-mail: elifuentesc@lamolina.edu.pe

2 Department of Agricultural, Food and Nutritional Science, University of Alberta, Edmonton, AB, Canada. E-mail: marleny.saldana@ales.ualberta.ca

3 Facultad de Ciencia, Dpto. Académico de Química, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú. E-mail: sgomez@lamolina.edu.pe

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el uso de energías renovables ha ido en aumento, ya que las reservas petrolíferas se están agotando, generando además, con su uso, graves problemas medioambientales, de tal manera que es necesario asegurar la sostenibilidad de nuestro ecosistema. Las tecnologías, como el uso de paneles solares, turbinas con aerogeneradores, son las más comerciales para sustituir la energía fósil, pero los costos aún no son accesibles en algunos países (Estrategicos, 2011).

Dentro de estas energías renovables, también encontramos los denominados biocombustibles, obtenidos a partir de la biomasa, los cuales ofrecen la oportunidad de operar un sistema de manera cíclica, tratando de reusar y minimizar los residuos. Dichos biocombustibles se consideraron hasta hace poco como una buena alternativa por muchos países europeos, en donde surgió la controversia del uso de alimentos destinados para la producción de dichos biocombustibles (como resultado de la no inclusión de los aspectos sociales en su producción).

El biodiésel, uno de los biocombustibles considerados como una buena alternativa (como sustituto del diésel de petróleo) por los países europeos, es producido a partir de aceites vegetales o grasas animales, siendo solo permitido para su comercialización el primero, normado mediante estándares de calidad, como contenido de ésteres, punto de inflamación, número de cetano, etc. (Tabla N° 1).

El biodiésel, o también denominado metiléster, es el producto principal de la reacción química denominada transesterificación del ácido graso con un alcohol en exceso, que pueden ser etanol, butanol o metanol (siendo éste último el más usado por su bajo costo) en presencia de un catalizador ácido o básico, dependiendo de la naturaleza del aceite usado (cantidad de ácidos grasos libres, AGL) (Figura N° 1), para bajos contenidos de AGL, se suele utilizar un catalizador básico (hidróxido de potasio, KOH); el otro producto de la transesterificación es la glicerina, el proceso se lleva a cabo en un reactor batch con agitación durante dos horas (Sharma, 2008).

Una de las etapas para la producción del biodiésel es la extracción del aceite de las semillas, en donde se suelen utilizar métodos tradicionales en los que se requieren altas cantidades de energía y tiempo, además el empleo de solventes químicos, los cuales han demostrado ser tóxicos para la salud y el medio ambiente. Ante esta problemática, se ha desarrollado la química verde, la cual reemplaza metodologías clásicas por métodos no convencionales; por ejemplo, el empleo de fluidos supercríticos (como dióxido de carbono), microondas, ultrasonido, entre otros. La principal ventaja del empleo de ellos es el incremento de la eficiencia de los procesos, dando como resultado el aumento del rendimiento de la producción en un menor tiempo (Ibiari, 2010).

La idea de "Química verde" fue desarrollada como respuesta al Acta de Prevención de la Contaminación de 1990, el cual declara como política nacional de los Estados Unidos la eliminación de la contaminación mejorando el diseño (incluyendo cambios en el costo-efectividad de productos, procesos, usos de materias primas y reciclaje) en lugar de su tratamiento y disposición final [6]. Tabla N° 1 y Figura N° 1 (Modhoo, 2011).

Tabla N° 1. Propiedades del biodiésel (Adaptado de refs. [3-4]).

| Propiedad | Límites | | |
|------------------------------|------------------------|----------------------|------------------|
| | Unidad | USA (ASTM D 6751) | EU (EN 14214) |
| Contenido de ésteres | % masa | - | 96.5 min. |
| Punto de inflamación | °C | 130 min | 120 min. |
| Numero de cetano | - | 47 min | 51.0 min |
| Estabilidad oxidativa, 110°C | h | 3 min | 6.0 min. |
| Índice de acidez | mg KOH/g | 0.5 máx | 0.5 máx |
| Índice de yodo | g I ₂ /100g | - | 120 máx |
| Contenido de ácido linoléico | % masa | - | 12 máx |
| Contenido de metanol | % masa | - | 0.2 máx |
| Contenido de monoglicéridos | % masa | - | 0.8 máx |
| Contenido de diglicéridos | % masa | - | 0.2 máx |
| Contenido de triglicéridos | % masa | - | 0.2 máx |
| Glicerol libre | % masa | 0.02 máx | 0.02 máx |
| Glicerol total | % masa | 0.24 máx | 0.25 máx |
| Cenizas sulfatadas | % masa | 0.02 máx | 0.02 máx |
| Metales del grupo I (Na+K) | mg/kg | 5 máx | 5 máx |
| Metales del grupo I (Ca+Mg) | mg/kg | 5 máx | 5 máx |
| Índice de refracción* | n _D at 20°C | 1.4559 | - |

*Biodiésel de aceites usados.

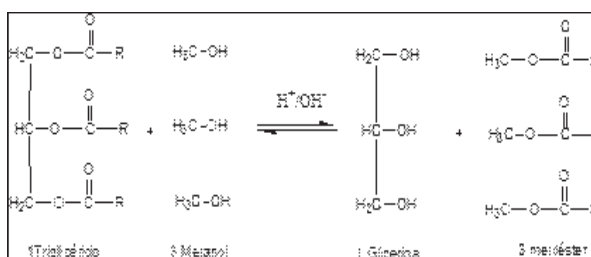


Figura N° 1. Ecuación general de la transesterificación de un triglicérido.

Algunas de las tecnologías de la química verde podrían reemplazar las tecnologías clásicas; por ejemplo, la extracción de aceites podría llevarse a cabo con el uso de fluidos supercríticos y la aplicación de los avances desarrollados con el ultrasonido.

El ultrasonido o la sonoquímica ha sido usado los últimos años en muchos campos de las ciencias, como medicina (ecografías, imágenes y diagnósticos de los pacientes), en la industria alimentaria y farmacéutica (extracción de aceites, polisacáridos, compuestos bioactivos como flavonoides, alcaloides) (Anastas, 2009), (Saldaña, 2010).

El equipo de ultrasonido (por ejemplo, para la extracción del aceite de semillas vegetales) aplica ondas que tienen una frecuencia de 20 kHz, mediante ellas se logra irradiación ultrasónica (en solventes como agua, pero en caso el extracto sea hidrofóbico se usan solventes orgánicos) que manifiesta efectos fisicoquímicos a través del fenómeno llamado cavitación, donde se forman burbujas debido al crecimiento del núcleo de la biomasa y a su colapso, generando una variación de presión, permitiendo una mayor transferencia de masa y mejora de la extracción (Meireles, 2011).

El ultrasonido también puede ser usado para la producción del biodiésel, teniendo como ventajas el aumento del rendimiento del producto principal, la reducción en el tiempo de reacción, la separación del biodiésel y la disminución en la cantidad del catalizador (debido al fenómeno que se produce, denominado cavitación), además se sabe que, usando el ultrasonido, la cantidad necesaria de metanol disminuye y la glicerina obtenida como subproducto muestra una alta pureza, la cual puede utilizarse en farmacia, industria cosmética, alimentación, polímeros, surfactantes y lubricantes (Suslick, 1989).

Este trabajo de investigación presenta una comparación en el proceso de transesterificación de aceites: refinado (canola), aceite usado o reciclado (canola usada en frituras) y aceite no refinado o crudo (linaza) para producir biodiésel por el método tradicional y el método de ultrasonido.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y reactivos

Aceite comercial de canola refinada, aceite de canola reciclada de frituras (previamente filtrado) y aceite de linaza fueron obtenidos del Laboratorio de Fluidos Supercríticos y Altas Presiones en la Universidad de Alberta (Edmonton, AB, Canada) y solventes y químicos como metanol (CH_3OH , grado HPLC, 99%), hidróxido de potasio (KOH, pellets) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

2.2. Metodología experimental

Antes de empezar la reacción para la producción del biodiésel, se midieron los índices de acidez (método de AOCS Official Method cd 3d-63) e índice de refracción (refractómetro Metler Toledo R.E 50) en duplicado para los diferentes aceites (Tabla N° 2).

Tabla N° 2. Características de los aceites utilizados.

| Muestras | Índice de acidez (mg KOH/g aceite) | Índice de refracción (n_D 20°C) |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Aceite refinado de canola | 0.112 | 1.47320 |
| Aceite reciclado de canola | 0.665 | 1.47246 |
| Aceite crudo de linaza | 0.668 | 1.48258 |

La transesterificación de los aceites se realizó por dos métodos: el método convencional y el método de ultrasonido.

2.3. Método convencional

Las muestras de aceites (50 g) previamente calentadas hasta 50°C se hace reaccionar con la mezcla de metanol 20% w/w e hidróxido de potasio KOH 0.5-1.5% w/w (según el índice e acidez de los aceites, relación molar

metanol: ácido graso, 1:6). Seguidamente, se dejó que la solución llegue a una temperatura de 65 °C, la cual se mantuvo constante con agitación por 120 minutos. Después se dejó decantar en una pera de separación por un periodo de 30 minutos, observándose dos fases (Figura N° 2), donde una de las fases contenía el metiléster producido o biodiésel. Después se procedió a separar el biodiésel de la glicerina, este se lavó cuatro veces con agua destilada para eliminar los jabones y metanol residuales, para luego ser calentado a ebullición y eliminar completamente el agua (Figura N° 2).

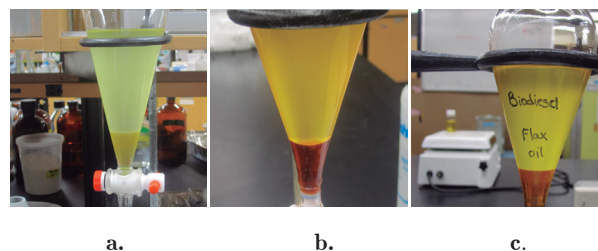


Figura N° 2. La distribución de las dos fases en sistema de separación (la fase superior es el biodiésel y la fase inferior es la glicerina).

- Aceite refinado de canola.
- Aceite reciclado de canola.
- Aceite crudo de linaza.

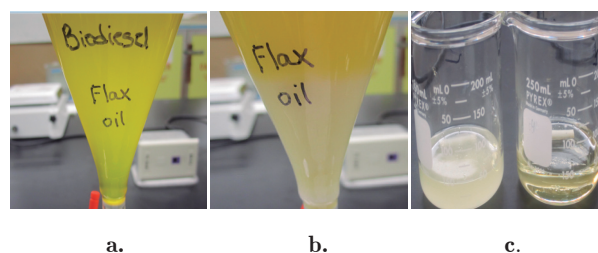


Figura N° 3. Purificación del biodiésel producido.

- Biodiésel crudo.
- Jabones.
- Biodiésel puro.

A continuación, se midieron para cada muestra de biodiésel dos parámetros de calidad: índice de acidez e índice de refracción, en duplicado, utilizando los métodos mencionados anteriormente (Figura N° 3).

2.4. Método con uso de ultrasonido

El equipo de ultrasonido (Dismembrator 300, Fisher) con una frecuencia 20 kHz fue usado para el proceso de producción del metiléster con tiempos de sonicación entre 15 y 30 min, con ayuda de un agitador magnético a una temperatura entre 65 y 78.5°C (Figura N°4). Se usaron la misma cantidad de muestras (50 g) en un frasco de vidrio de 200 ml, en donde se mezclaron con el catalizador KOH y metanol, para luego ser usados en el equipo de ultrasonido, ayudados con un agitador magnético.



Figura N° 4. Muestra siendo tratada con el método de ultrasonidos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El rendimiento para la producción del biodiésel con el método convencional puede ser observado en la Tabla N° 3. A pesar de que el índice de acidez es ligeramente mayor en el biodiésel producido a partir de los aceites usados de frituras y crudo en comparación con el del aceite puro, ambos aceites cumplen con los estándares de calidad descritos en la literatura [3,4]. La disminución del índice de refracción muestra que hubo una conversión de las insaturaciones dobles presentes en el aceite de canola y se presume que el índice de cetano y el índice de yodo serán mejores para el biodiésel producido a partir de estos.

Tabla N° 3. Parámetros para la producción del biodiésel (promedio) por el método convencional.

| Muestra | Glicerina (g) | Rendimiento (%) | Índice de acidez (mg KOH/g aceite) | Índice de refracción (n_D 20°C) |
|----------------------------|---------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Aceite refinado de canola | 4.99 | 83.37 | 0.22 | 1.45835 |
| Aceite reciclado de canola | 3.49 | 82.10 | 0.39 | 1.46137 |
| Aceite crudo de linaza | 4.46 | 80.16 | 0.34 | 1.46783 |

El rendimiento para la producción del biodiésel con el método de ultrasonidos usando 15 minutos de sonicación puede ser observado en la Tabla N° 4. El contenido de glicerina para todos los aceites es menor comparado con los valores obtenidos por el método tradicional (Tabla N° 3), pero el rendimiento del biodiésel disminuye para el aceite de canola y no para el aceite de linaza, en comparación con el método tradicional. Esto puede ser debido a la formación de jabones, los cuales pueden ser reducidos al mejorar el pretratamiento de la muestra (para los aceites reciclados es recomendable eliminar el agua que trae consigo, producido durante la recolección del aceite), parámetros del proceso, como la temperatura ya que al someterlos directamente al equipo de ultrasonidos se incrementa rápidamente la temperatura, para ello sería conveniente colocar un sistema que permita mantener la temperatura constante (podría colocarse un intercambiador de calor) y que no sobrepase el valor de 65°C (temperatura de ebullición del metanol, ideal para el proceso), de tal modo que ya no sea necesario aumentar el tiempo de reacción hasta 30 min.

llición del metanol, ideal para el proceso), de tal modo que ya no sea necesario aumentar el tiempo de reacción hasta 30 min.

A los 15 minutos de sonicación para el aceite refinado de canola el valor del índice de refracción fue menor comparado con el valor obtenido con el aceite usado. Una explicación es la formación del metilester por el rompimiento de la cadena de los ácidos grasos pues este valor tiene relación directa con la longitud de la cadena, además su variación está asociada a la temperatura de la reacción [12]. Pero en este estudio, la temperatura evaluada se mantuvo constante a 67-70°C, siendo un poco por encima de la temperatura ideal, que corresponde a la temperatura de ebullición del metanol.

Tabla N° 4. Parámetros para la producción del biodiésel por el método de ultrasonidos con 15 minutos de sonicación.

| Muestra | Glicerina (g) | Rendimiento (%) | Índice de acidez (mg KOH/g aceite) | Índice de refracción (n_D 20°C) | Temperatura de reacción (°C) |
|---------------------------|---------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Aceite refinado de canola | 3.77 | 76.03 | 0.17 | 1.46040 | 68 |
| Aceite usado de canola | 2.73 | 77.54 | 0.45 | 1.46292 | 68 |
| Aceite crudo de linaza | 3.50 | 86.81 | 0.33 | 1.46961 | 67 |

El rendimiento para la producción del biodiésel con el método de ultrasonido, usando 30 minutos de sonicación, puede ser observado en la Tabla N° 5. El aceite crudo de linaza tuvo el mayor rendimiento comparado con los otros aceites investigados y el método tradicional estudiado (Tabla N° 3). El índice de acidez es aceptable comparado con los estándares de calidad del biodiésel [3,4], pero se prevé que al medir el índice de yodo y número de cetano estos podrían ser mejorados con la adición de un antioxidante como, por ejemplo, el butil hidroxianisol (BHA) y el mejor control de la temperatura de reacción, como ya se ha explicado anteriormente. En esta tabla también se puede observar que el aceite reciclado de canola muestra un valor de mejor rendimiento, comparado con el obtenido usando el método tradicional (Tabla N° 5). Los resultados de alto rendimiento (>86%) y calidad del biodiésel (índices de acidez, índice de refracción, etc.) incentivan a seguir estudiando esta materia prima con el uso de ultrasonido para la optimización del proceso de producción del biodiésel.

Tabla N° 5. Parámetros para la producción del biodiésel por el método de ultrasonidos con 30 minutos de sonicación.

| Muestra | Glicerina (g) | Rendimiento (%) | Índice de acidez (mg KOH/g aceite) | Índice de refracción (n_D 20°C) | Temperatura de reacción/agitación (°C) |
|---------------------------|---------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| Aceite refinado de canola | 2.96 | 74.51 | 0.17 | 1.46036 | 79 |
| Aceite usado de canola | 2.78 | 86.20 | 0.22 | 1.46173 | 76 |
| Aceite crudo de linaza | 2.36 | 89.31 | 0.22 | 1.47022 | 73 |

Figuras N° 5 y 6 muestran los rendimientos obtenidos para la producción del biodiésel mediante el método tradicional y el método de ultrasonidos. Los rendimientos obtenidos por este último son mayores, siendo factible para la producción del biodiésel. Entre las ventajas mostradas en este estudio están la reducción del tiempo de agitación de 120 minutos (método convencional) a 30 minutos y, por tanto, menor consumo de la energía, buena separación del metiléster de la glicerina para sus diferentes usos como en farmacia, alimentos, alimentación de animales [12] con rendimientos aceptables (Tablas N° 4 y 5), minimización de los residuos obtenidos y subproducto de mejor calidad (glicerina) para su aprovechamiento industrial y reemplazo de tecnologías de acuerdo con lo que propone la “química verde”.

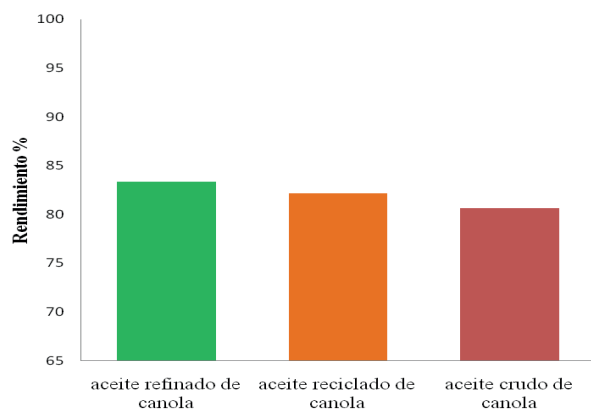


Figura N° 5. Rendimientos para la producción del biodiésel mediante el método tradicional.

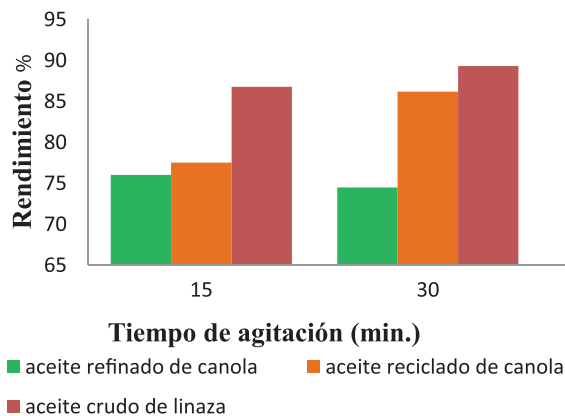


Figura N° 6. Rendimientos para la producción del biodiésel mediante el método de ultrasonidos (en función del tiempo de agitación del proceso).

Las investigaciones en el proceso de producción de biodiésel con el uso de otras materias primas que no compitan con la alimentación, tales como microalgas marinas, aceites reciclados y otros podrían ser solo algunos de los ejemplos para incentivar mayores investigaciones donde se combinen tecnologías limpias, de tal manera que se puedan difundir no solo en el área de biocombustibles, sino en otras áreas donde el uso del ultrasonido ha demos-

trado ser una buena opción. Más estudios están siendo realizados en el Laboratorio de Fluidos Supercríticos y Altas Presiones en la Universidad de Alberta, en colaboración con la Universidad Nacional Agraria La Molina.

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se demuestra que es factible el uso de tecnologías no convencionales, como es el uso de ultrasonido para la producción del biodiésel, mostrando tener múltiples ventajas como rendimientos aceptables para el metiléster, reducción de los subproductos como glicerina y jabones, aprovechamiento de residuos líquidos como son los aceites usados, disminución de la energía y tiempo del proceso. La calidad del biodiésel obtenido se puede mejorar controlando de manera adecuada los parámetros del proceso, para ello es necesario hacer más investigaciones en el área.

Las investigaciones en el proceso de producción de biodiésel con el uso de materias primas que no compitan con la alimentación, tales como microalgas marinas, son de interés, más aún cuando se desarrollen con el uso de las tecnologías limpias, en este caso ultrasonido, de tal manera que se puedan difundir para contribuir con soluciones para el control de la contaminación de nuestro medio ambiente y la falta de materias primas para la producción de energía en algunos países. Más estudios están siendo realizados en el Laboratorio de Fluidos Supercríticos y Altas Presiones en la Universidad de Alberta, en colaboración con la Universidad Nacional Agraria La Molina.

V. AGRADECIMIENTOS

A Canadian - Emerging Leaders in the Americas Program (ELAP) por el financiamiento para realizar las investigaciones en el tema de biocombustibles en el Laboratorio de Fluidos Supercríticos y Altas Presiones en la Universidad de Alberta, Edmonton, AB, Canadá. Los autores agradecen a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) por el financiamiento para realizar esta investigación.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Estratégicos, I. E. (2011). *Las potencias emergentes hoy: Hacia un nuevo orden mundial*. España: Ministerio de Defensa.
- [2] YC Sharma, B. S. (2008). Advances in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 2355-2373.
- [3] Fuerza especial de biocombustibles de Brazil, I. U. (5 de Agosto de 2007). *White paper on International Compatible Biofuels Standards*. Obtenido de http://www.nist.gov/public_affairs/releases/upload/biofuels_report.pdf.
- [4] Karaosmanoglu, M. C. (2004). Optimization of Base - catalyzed tranesterification reaction of used cooking oil. *Energy & Fuels*, 1888-1895.

- [5] Ibiari, S. A.-D. (2010). Ultrasonic comparative assessment For Biodiesel Productio from Rapeseed. *Journal of American Sciences* , 937-938.
- [6] Modhoo, S. K. (2011). *Green Chemistry for Environmental sustainability*. New York: Taylor and Francis Group.
- [7] P. Anastas, J. I. (2009). *Green Chemistry Education*. Washington: American Chemical Society.
- [8] Saldaña M.D. A, G. F. (2010). Emerging technologies used for the extraction of phytochemical from fruits and vegetables. En A. -P. De la Rosa, *Fruit and Vegetables Phytochemicals: Chemistry, Nutritional Value and stability* (págs. 235-270). Iowa: Willey Blackwell.
- [9] Meireles, M. (2011). *Extracting Bioactive Compound for Food Products: Theory and applications*. New York: Taylor and Francis Group.
- [10] Suslick, K. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Journal Scientific American*, 80-81.
- [11] K. Georgogianni, M. K. (2007). Biodiesel production: Reaction and process parameters of Alkali catalyzed Transesterification of waste frying oils. *Energy & Fuels*, 3023-3027.