

Biocombustible obtenido a partir de destilados de ácidos grasos

Biofuel obtained from fatty acid distillates

Liddanay Martínez Reguera^{1,*}

¹Facultad de Ingeniería Química. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” (Cujae). Calle 114 No 11901 entre 119 y 127, Marianao, La Habana, Cuba.

*Correspondencia: renia@tesla.cujae.edu.cu

Este documento posee una [licencia Creative Commons Reconocimiento/No Comercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)



Resumen

Los destilados de ácidos grasos que se obtienen en el proceso de refinación de grasa animal en la industria, están compuestos por ácidos grasos libres, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. Este residual es altamente agresivo, por lo que no puede ser vertido directamente al medio ambiente, ni utilizado en motores de combustión interna. Por tal motivo se propone en el presente trabajo mediante las reacciones de esterificación y transesterificación transformar el DAG en ésteres metílicos. De esta manera se aprovecha el contenido energético de dichos ésteres como alternativa de sustitución del combustible diesel, resolviendo el problema medioambiental e incorporándole valor desde el punto de vista económico. Se desarrolla un diseño experimental 2^2 donde se evalúa la influencia de diferentes factores en el rendimiento global de la reacción. La mejor condición de operación para la reacción se obtiene con un porcentaje másico de 25% metanol/DAG, a una velocidad de agitación de 450 rpm y 1% de catalizador, manteniéndose fija una temperatura de 60°C por un tiempo de 1 h.

Palabras clave: biodiesel, destilados de ácidos grasos, refinación, aceites vegetales

Abstract

The fatty acid distillates are a byproduct of the vegetable oil refining in industry which are composed by free fatty acids, monoglycerides, diglycerides and triglycerides. This residual is highly dangerous and cannot be emitted to the environment or directly use in an internal combustion diesel engine. Therefore, the scope of the present work is to convert the fatty acid distillates into methyl esters by esterification and transesterification reactions. This way, a route for a use as fuel of these residuals can be developed, solving an environmental problem and adding to the proposal an additional economic value. An experimental factorial design 2^2 was developed to study the influence of different factors in the global biodiesel yield. The best operating condition was obtained for 25% methanol/oil with stirring of 450 rpm and 1% of catalyst, keeping constant the temperature at 60°C and 1 h of reaction.

Keywords: biodiesel, fatty acid distillates, refining, vegetable oils

1. Introducción

A lo largo de los años, los combustibles fósiles han sido indispensables para el desarrollo de la tecnología y las industrias. Estos constituyen la principal fuente energética, representan el 80% de la energía consumida en el mundo y solamente el 58% por el sector del transporte. El agotamiento de los yacimientos de combustibles fósiles, la inestabilidad en los precios del petróleo y el impacto ambiental que se genera a partir de sus emisiones producto de la combustión, han puesto en alerta a la comunidad científica y centrado el interés en la búsqueda de fuentes alternativas de energía [1,2].

Algunos de los biocombustibles más estudiados son el alcohol, los aceites vegetales y el biodiesel obtenido de éstos. Sin embargo, no se ha profundizado en el tema de los destilados de ácidos grasos (DAG) como materia prima para la obtención de combustible y su empleo en motores de combustión interna (MCI). Este residual es un subproducto obtenido de la desodorización del proceso de refinación de aceite vegetal [2-4]. También es llamado destilado desodorizado y contiene compuestos similares al jaboncillo. Luego de finalizado el proceso, los destilados de ácidos grasos son desechados por lo que es un contaminante del medioambiente. Una alternativa de solución para resolver el problema que ocasionan estos destilados de ácidos grasos, desde el punto de vista medioambiental, lo constituye la posible transformación de estos a ésteres metílicos (biodiesel) mediante las reacciones de esterificación y transesterificación con la utilización de un alcohol como el metanol. De esta manera se erradica el problema medioambiental y se obtiene un biocombustible.

Los destilados de ácidos grasos están compuestos por ácidos grasos libres y triglicéridos fundamentalmente, por lo que primeramente hay que transformar la mayor cantidad de ácidos grasos libres en ésteres metílicos a través de la esterificación para que posteriormente en la transesterificación estos no compitan con el metanol y el catalizador, disminuyendo así el rendimiento de la reacción [2-8].

Para resolver el problema medioambiental que provocan los vertimientos del residual y a su vez, incorporarle valor de uso, lo cual pudiera ser beneficioso hasta para las propias instalaciones industriales y de servicios que lo generan desde el punto de vista energético, se propone una alternativa de solución mediante este trabajo. La aplicación de esta alternativa pretende formar parte de soluciones que sean efectivas a la hora de proyectar industrias con este fin. El objetivo de este trabajo es obtener biodiesel a partir de destilados de ácidos grasos provenientes de la industria de refinación de aceite vegetal.

2. Materiales y Métodos

El residual se obtuvo del proceso de desodorización de grasa animal, calentando entre 250-270°C, 0,2 kPa y 2% de vapor por espacio de 45 min. La grasa animal fue de diversa procedencia por lo que no fue posible definir con precisión. La empresa reporta que el DAG posee un 87% de ácidos grasos libres, 8% de monoglicéridos, 2% de diglicéridos y un 1% de triglicéridos. Se estimó a además un 2% no definido presumiblemente de colesterol.

Como parte de la caracterización de la materia prima se determinó el índice y el grado de acidez. Primeramente, con el objetivo de corroborar la información suministrada por la empresa en cuanto a los ácidos grasos libres. Estas pruebas se repiten posteriormente a la esterificación para chequear la efectividad de dicho proceso.

El proceso de esterificación se realiza mediante catálisis ácida. En el mismo los ácidos grasos libres son combinados con un catalizador ácido, en este caso en presencia de ácido sulfúrico y un alcohol como el metanol. Para que la reacción se lleve a cabo es necesario agitar la mezcla durante dos horas y a una temperatura de 60°C. Esta reacción es como un pretratamiento para minimizar el contenido de ácidos grasos libres.

La transesterificación se realiza mediante catálisis alcalina con relativa rapidez, pues si se realiza por la misma vía que la esterificación, es decir, catálisis ácida va a ocurrir a una velocidad de reacción muy lenta. En este proceso los aceites orgánicos son combinados con un alcohol (metanol) en presencia del catalizador hidróxido de sodio durante un tiempo de agitación a una temperatura de 60°C, obteniéndose ésteres metílicos (biodiesel y glicerina como subproducto).

Se emplea un agitador magnético, de modelo IKA® RH Basic 1, con una frecuencia de 50/60 Hz; este se emplea para preparar la disolución de hidróxido de sodio (NaOH) y el metanol (MeOH) y llevar a cabo la reacción de esterificación y transesterificación. Se emplea también una balanza analítica Sartorius modelo BS 124S con una precisión de $\pm 0,1$ mg. La misma se utiliza para pesar las cantidades exactas de catalizador, en este caso, de NaOH. La plancha de calentamiento de modelo IKA C-MAG HP 10, utilizada para la etapa de secado de las muestras.

En el reactor, con agitación, se mezclan los destilados de ácidos grasos con metanol (7 moles de MeOH/mol de ácido oleico libre de los destilados de ácidos grasos), en el que se disuelve ácido sulfúrico (5% en peso de los destilados de ácidos grasos iniciales). Se mantiene en agitación durante 2 horas, a 60°C. El producto esterificado posteriormente se pone a reposar en un embudo decantador, donde luego de 24 horas se separa la fase metanólica sulfúrica.

En la esterificación se trata el producto esterificado con una cantidad de MeOH por mol de triglicéridos presentes, en el que se disuelve 1% de NaOH respecto al peso del aceite. Se mantiene en agitación a 60°C durante un tiempo. Posteriormente, el producto obtenido se deja reposar en un embudo decantador, donde luego de 24 horas se separa la fase glicerina de la fase de ésteres metílicos de ácidos grasos. Para eliminar impurezas de la fase ésteres metílicos se realiza un lavado por aspersion, empleando agua a 50°C y por último, se seca esta fase.

Se seleccionaron dos de las variables de operación para conocer su influencia en la reacción de transesterificación, las cuales fueron: tiempo de reacción y cantidad de metanol. Además, se requirió conocer la influencia de estas variables de operación en la variable de respuesta rendimiento. Se trabajaron estas dos variables de operación a dos niveles cada una, obteniéndose un diseño factorial 2^2 con una réplica para un total de 8 experimentos. En la Tabla 1 se muestran las condiciones del diseño factorial. Los niveles de variación para la cantidad de metanol y el tiempo de reacción se seleccionan lo reportado por la literatura [9].

Tabla 1. Niveles de variación de los factores

Variables	Niveles	
Variables codificadas	-1	+1
Porcentaje másico (%)	20	25
Tiempo de reacción (h)	1	1,5

El análisis del diseño factorial se realiza con el programa computacional Statgraphics Centurion V15.1.0.2. Los experimentos se realizaron en el mismo orden en que aparecen en la Tabla 2, los cuales están totalmente aleatorizados.

Tabla 2. Condiciones de reacción del diseño factorial

	Porcentaje másico (%)	Tiempo de reacción (h)
1	20	1
2	20	1,5
3	25	1
4	25	1,5
5	20	1
6	20	1,5
7	25	1
8	25	1,5

3. Resultados y Discusión

Las determinaciones del índice y el grado de acidez se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Índice y grado de acidez para los DAG

Muestra	Índice de acidez (mg NaOH/g de aceite)	Grado de acidez (% ácido oleico)
1	115,61	81,50
2	115,03	81,10
promedio	115,32 ± 0,41	81,3 ± 0,29

El uso de este residual directamente es perjudicial para los motores o para producir energía, debido a la proporcionalidad directa entre acidez y tendencia a la corrosión en los equipos. De esta manera se corrobora la necesidad de esterificar el DAG con la finalidad de disminuir los ácidos grasos libres hasta valores inferiores al 3%. Este es un requerimiento de gran importancia que permite prevenir posibles afectaciones en la eficiencia de la reacción de transesterificación, además de la posibilidad de agresión a los sistemas del motor debido a la corrosión.

A través de la determinación del índice y el porcentaje de acidez se evalúa la efectividad de la reacción de esterificación. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4. Índice y grado de acidez del DAG posterior a la esterificación

Muestra	Índice de acidez (mg NaOH/g de aceite)	Grado de acidez (% ácido oleico)
1	6,66	4,69
2	6,16	4,34
promedio	6,41 ± 0,35	4,52 ± 0,247

El grado de acidez promedio en las muestras después de la esterificación es de 4,52% (% ácido oleico). Este resultado es ligeramente superior al límite máximo permisible (3%) para poder realizar la transesterificación. Existen varias razones por las que no se pudo reducir este parámetro hasta valores deseados ($< 3\%$). Primeramente, existe la posibilidad de errores experimentales asociados a la determinación analítica (problemas con la determinación del punto final de la valoración). También puede incidir una ligera evaporación de metanol del reactor mientras se controlaba la temperatura. A pesar de lo antes expuesto se considera que la esterificación causó un efecto positivo, pues se logró disminuir el porcentaje de ácidos grasos libres considerablemente. Esta etapa de esterificación constituye un pretratamiento indispensable para los DAG previo a la transesterificación.

La transesterificación es la reacción mediante la cual ocurre la síntesis de un biocombustible, es decir, es la que permite la conversión de DAG en ésteres metílicos (biodiesel). Para conocer la influencia de factores como: tiempo de reacción y porcentaje másico (metanol/DAG) en el rendimiento de la reacción global (variable respuesta) se desarrolla un diseño de experimentos 2^2 con una réplica. La Tabla 5 muestra la matriz ortogonal del diseño.

Tabla 5. Matriz ortogonal del diseño para la transesterificación

	Factores		Variable Respuesta
	Porcentaje másico (%)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	-1	-1	19,17
2	-1	+1	16,91
3	+1	-1	58,92
4	+1	+1	43,57
5	-1	-1	8,31
6	-1	+1	40,53
7	+1	-1	57,79
8	+1	+1	60,86

Se evaluó como variable respuesta el rendimiento global del proceso (tiene en cuenta la esterificación y transesterificación). Los rendimientos que se obtienen oscilan entre 8 y 60%, tal y como se muestra en la matriz ortogonal del diseño de experimentos para valores codificados de los factores.

En este caso, el factor porcentaje de metanol tiene un Valor-p (0,0237) menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95%. El mismo para los niveles establecidos en el estudio ha incidido en la variable respuesta de manera positiva. Sin embargo, el tiempo de reacción y la interacción de ambos factores no influyen significativamente en el rendimiento global demostrándose a partir del Valor-p (0,6189 y 0,2783 respectivamente) mayor que 0,05. El diagrama de Pareto Figura 1 concuerda y expone tal comportamiento.

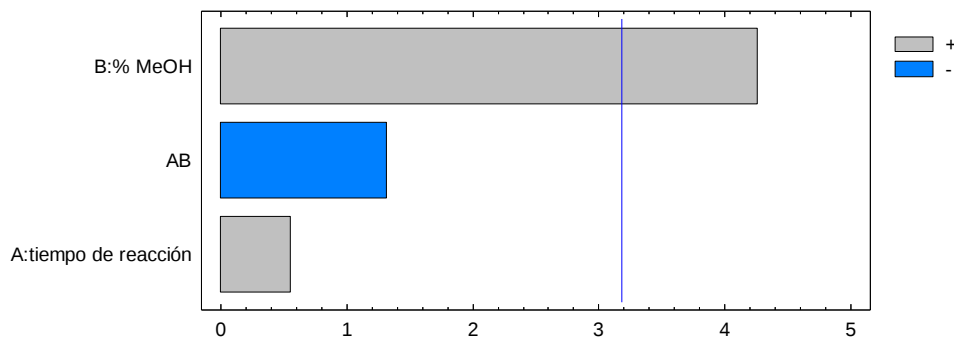


Fig.1 Diagrama de Pareto

A partir del análisis de varianza para la variable respuesta rendimiento de la reacción de transesterificación se obtiene el valor del coeficiente de Durbin-Watson. Este estadígrafo permite comprobar si existe independencia de los errores (este es uno de los requerimientos para la aplicación del método de los mínimos cuadrados). El estadígrafo deseado es un valor en el entorno de 2 y esto ocurre cuando la probabilidad es mayor que 0,05. En el diseño tiene un valor de 2,0828 asociado a una probabilidad (Valor-p 0,4141). De esta manera se puede afirmar que no existe correlación alguna en los errores o lo que es equivalente, hay independencia entre los mismos.

Después de analizar las tres pruebas de bondad de ajuste del modelo se procede a eliminar del mismo la interacción entre los factores y el tiempo de reacción con un valor de probabilidad (Valor-p 0,2783 y 0,6189 respectivamente) no significativos. La eliminación de estos términos del modelo se hace tomando en cuenta que el factor de inflación de varianza para todos los factores es uno, lo que demuestra un diseño perfectamente ortogonal.

Los valores de rendimiento global que se obtienen en la investigación oscilan entre 8 y 60%, siendo importante aclarar que la prioridad del trabajo es tener una vía de tratamiento a los DAG. La solución propuesta permite además de tratar dicho residual, disponer de un biocombustible, por lo que se puede afirmar que se está en presencia de una solución ambiental y energética. Los valores de rendimiento que se obtienen son variables, siendo algunos extremadamente bajos (8,31; 16,91 y 19,17%). Estos resultados se corresponden con las condiciones experimentales en donde se trabaja con el porcentaje másico metanol/DAG más bajo (20%). Una vez transcurrida la transesterificación y puesta la muestra en los embudos decantadores se separan las fases, debiéndose obtener hacia la parte superior la fase que contiene los ésteres y en el fondo la asociada con el glicerol. Sin embargo, a las 24 horas se evidencia la formación de una fase con apariencia gomosa que se distribuye en gran parte del embudo. Este fenómeno afecta directamente el proceso de separación de la fase que contiene los ésteres, colectándose volúmenes pequeños. Es recomendable recurrir a técnicas analíticas que permitan identificar la estructura y composición de la fase en cuestión.

Para el caso de las muestras donde se trabaja con porcentajes de metanol/DAG de 25% la separación de fases en el embudo no manifiesta el fenómeno antes mencionado. Solamente se puede apreciar la formación de una pequeña cantidad de jabón que se logra separar en la etapa de lavado. Esta pequeña cantidad de jabón era de esperar debido a que posterior a la reacción de esterificación no se logra disminuir el grado de acidez por debajo de un 3% (antes discutido) y tomando en consideración que la cantidad de hidróxido de sodio que se utiliza como catalizador es 1% fijada para todas las corridas. El análisis que se realiza está en total correspondencia con los resultados que se obtienen del diseño de experimentos en donde el porcentaje de metanol/DAG es el factor que incide significativamente en el rendimiento global del proceso.

4. Conclusiones

Los destilados de ácidos grasos (DAG) tienen un índice de acidez promedio de 115,32 mg de NaOH/g de aceite y un grado de acidez de 81,3% (% ácido oleico). Se logró disminuir el contenido de ácidos grasos libres hasta un 4,52% para las condiciones establecidas en la esterificación (7 mol de metanol, 5% másico de ácido sulfúrico y 250 rpm). El rendimiento global de la reacción de esterificación y transesterificación varía entre 8 a 60%. Los valores más elevados del rendimiento global se obtienen para un 25% másico de metanol y un tiempo de transesterificación de una hora. El factor porcentaje de metanol influye de manera significativa en la variación del rendimiento global del proceso.

Referencias

1. Demirbas, A., Demirbas, M.F., *Algae Energy*, 2010. Springer: London. ISBN: 978-1-84996-049-6.
2. Colectivo de Autores, *Biocombustibles para su uso en motores diesel*, 2014. Ed. IDICT: La Habana. ISBN: 978-959-234-095-4.
3. Piloto, R., Melo, E., Goyos, L., Verhelst, S., *Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a review*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2014. **31**(2): p. 287-301.
4. Piloto-Rodríguez, R., Díaz, Y., Melo-Espinosa, E.A., Sánchez-Borroto, Y., Goyos, L., Canoira, L., Lapuerta, M., *Conversion of fatty acid distillates into biodiesel: engine performance and environmental effects*. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1587085>
5. Boonnoun, P., Manesiri, A., Pattamaprom, C., Production of biodiesel from palm fatty acid distillate. Thmmasat Int. J. Sc. Tech., 2008. **13**(4): p. 32-37.
6. Haas, M.J., et al., Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. Energy & Fuels, 2001. **15**: p. 1207-1212.
7. Haas, M.J., Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids feedstocks: Vegetable oil soapstock. Fuel Processing Technology, 2005. **86**: p. 1087-1096.
8. Pereda, F., Barriga, P., Álvarez, P., Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel. Grasas y Aceites, 2003. **54**: p. 130-137.
9. Johanes, H., Hirata, S., *Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids*. Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 1716-1721.