

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS Y FORESTALES



INFORME DE TRABAJO FINAL

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A BASE DE DIFERENTES
TIPOS DE ACEITES COMESTIBLES Y NO COMESTIBLES**

ALUMNO: BECCARIA JUAN ANTONIO

DIRECTOR: Diego M. Ruiz

Fecha de entrega: 21/6/2022

Modalidad: Participación en proyectos acreditados de investigación.

Resumen:

La temática energética constituye, sin lugar a dudas, uno de los desafíos tecnológicos que la humanidad enfrenta en la actualidad. La diversificación de la matriz energética (mundial y nacional) es un camino necesario para lograr un aporte cada vez mayor de la componente renovable al sistema energético mundial. Con esa idea en mente, la biomasa en general y los biocombustibles en particular, aprovechados como recurso, aportan a dicha ecuación, sumando a la vez en otras áreas relevantes como el calentamiento global, la soberanía alimentaria, el desarrollo sustentable y la seguridad energética.

En este contexto la Química Verde propone un nuevo esquema de producción para crear diferentes productos que demanda la sociedad de una forma que no resulte perjudicial para la salud humana ni para el medioambiente.

El presente trabajo consistió en la preparación de mezclas de biodiesel en el laboratorio a partir de diferentes materiales oleosos, con el fin de obtener diferentes mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos (mezclas FAME, o biodiesel). Para ello se llevó a cabo la preparación en medio alcalino, analizándose la misma desde los postulados de la Química Verde.

Los resultados demuestran que es posible obtener buenos rendimientos de mezclas FAME utilizando diversos aceites y grasas. El análisis de la densidad, la principal propiedad a la hora de comportarse como combustible en un motor tipo Diesel, demuestra tanto la conversión, a la vez que permite clasificar las diferentes mezclas como combustible, permitiendo así elegir al aceite usado de cocina como la mejor opción, sobre la cual se determinó calorimétricamente su poder calorífico, de modo de compararlo energéticamente con el gasoil.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los innumerables problemas de la sociedad moderna, uno de los que más se destacan por su importancia e impacto es el uso excesivo de los recursos naturales. El cambio climático, el uso inadecuado de las fuentes hídricas y los mercados cambiantes son consecuencia del uso de tecnologías agresivas para la extracción y el aprovechamiento de los recursos fósiles. Sin embargo, el alto grado de utilización de éstos se debe a que son la principal fuente de carbón de origen fósil para la industria fina, así como para la generación de energía en todo el mundo (*Renewables Global Status Report, 2010*).

Por otra parte, resulta fundamental lograr una transición entre las formas de hacer química clásica, y una nueva manera que proponga técnicas que minimicen los riesgos a la salud humana y al medio ambiente, que a su vez prevenga la generación de desechos y reduzca la contaminación. Es en dicho contexto que surge la posibilidad del uso de la biomasa como fuente de materia prima renovable para la síntesis de nuevos productos, dando valor agregado a materiales que aún no lo tienen, con la finalidad de que dichos productos reemplacen a aquellos existentes que causan daños sobre el medio ambiente y/o la salud. Es en el contexto de abordaje de nuevas propuestas para la resolución de dichos problemas que surge la Química Verde, un nuevo enfoque a la forma en que se hace química, en la que se busca reformular los procesos y productos contaminantes, transformándolos en procesos y productos que no sean nocivos.

La propuesta involucra reducir los problemas ambientales generados por los procesos químicos, no eliminando la contaminación una vez producida, sino atacando el problema desde el principio. Los investigadores estadounidenses Paul T. Anastas y John C. Warner desarrollaron una serie de principios, conocidos como los 12 principios de la Química Verde, que se podrían sintetizar en una máxima: “es más fácil no producir

desperdicios que tener que limpiarlos después". (Anastas & Warner, 1998) Esos doce principios implican:

- ✓ Prevención: Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de eliminarlo una vez que se haya formado.
- ✓ Economía atómica: Los métodos de síntesis deben ser diseñados de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.
- ✓ Usar metodologías que generen productos con toxicidad reducida: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deben diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- ✓ Generar productos eficaces, pero no tóxicos: Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
- ✓ Reducir el uso de sustancias auxiliares: Evitar, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y, en caso de que se utilicen, que sean lo más inocuos posible.
- ✓ Disminuir el consumo energético: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. La situación óptima es llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.
- ✓ Utilizar materias primas renovables: La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- ✓ Evitar la derivatización innecesaria: por ejemplo, el uso de grupos de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos, etc.
- ✓ Enfatizar en el uso de catálisis: Empleando catalizadores selectivos, reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

- ✓ Generar productos biodegradables: Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos inocuos.
- ✓ Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real: Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir un monitoreo y control en tiempo real de la posible formación de sustancias peligrosas.
- ✓ Minimizar el potencial de accidentes químicos: Elegir las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que el riesgo de siniestros sea mínimo, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Lo que involucra esta postura, es rediseñar las rutas de síntesis, modificar los procesos químicos que tengan impactos negativos, diseñando productos nuevos que sean igualmente útiles y viables, pero con mínima toxicidad; o en el caso de productos ya existentes, desarrollar procesos alternativos que no requieran sustratos o solventes tóxicos, ni generen subproductos peligrosos.

La Química Verde además aspira a un desarrollo basado en fuentes renovables; intentando paliar además un próximo agotamiento de los recursos petrolíferos en el mundo, y sus efectos nocivos. Resulta necesario entonces hallar procesos novedosos que utilicen recursos renovables como materia prima, como es el caso de la biomasa.

Se define como biomasa a la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluyendo tanto los de origen vegetal como de origen animal), de la silvicultura y las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como también la fracción biológica degradable de los residuos industriales y municipales. Es así como el concepto de biomasa cubre una

amplia variedad de materiales con características muy diferentes (Romanelli et. al, 2016).

La gran variedad de biomasa existente, unida al desarrollo de distintas tecnologías de transformación de ésta en energía o su transformación en otros productos, permiten plantear una gran variedad de aplicaciones entre las que destacan la producción de materiales como, por ejemplo, catalizadores, aditivos para combustibles, o incluso utilizarse para obtener fuentes energía como la térmica, electricidad, y biocombustibles.

En ese sentido se puede definir un biocombustible como aquel obtenido a través de un tratamiento físico o químico a partir de materia vegetal o restos orgánicos, aunque muchas veces el prefijo “bio” se aplica a aquellos productos agrícolas en cuya producción no intervienen productos de síntesis, por lo que es más adecuado en esos casos el término agrocombustible (Romanelli et. al, 2016)..

En dicho contexto la biomasa como una alternativa potencial para el reemplazo, al menos de forma parcial, los recursos fósiles en los cuales nuestra sociedad moderna ha basado su desarrollo.

La necesidad de producción de biocombustibles no solo implica una necesidad de renovación de fuentes energéticas, o la disminución en el impacto ambiental, sino que también obedece a una ley nacional, la Ley de Combustibles (Ley 26.093, 2006), la cual plantea no solo la necesidad, sino la obligatoriedad del uso de bioetanol y biodiesel.

Sus características físicas y químicas les permiten ser utilizados en los motores de combustión interna con un rendimiento similar a la de los combustibles originales para los que fueron diseñados. De esta manera el uso de bioetanol resulta adecuado para

los motores tipo Otto, aquellos diseñados para funcionar a partir del corte de petróleo conocido como naftas o gasolinas. Similarmente, en el caso de los motores que funcionan con el derivado del petróleo denominado gasoil, combustible utilizado en los motores del tipo Diesel, puede utilizarse con éxito la mezcla denominada biodiesel (FAME – *fatty acids methyl esters*).

Dicho producto es un combustible compatible con los motores Diesel y posee ventaja de reducir las emisiones de dióxido de carbono, material particulado, sin emitir NOx y SOx. Las emisiones de dióxido de carbono producidas por su combustión son entre un 20 y un 80% menores que las producidas por los combustibles derivados del petróleo tanto en su extracción y producción como en su uso. Asimismo, su combustión disminuye en un 90% la cantidad de hidrocarburos totales no quemados, y entre 75-90% de los hidrocarburos aromáticos no quemados (Camps Michelena & Marcos Martín, 2008). Al ser de origen vegetal, el biodiesel no contiene ninguna sustancia nociva ni perjudicial para la salud, a diferencia de los hidrocarburos, que tienen componentes aromáticos y bencenos (en general, cancerígenos). Por lo tanto, su utilización disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias.

El uso de biodiesel puede extender la vida útil de los motores debido a que posee un alto poder lubricante y protege el motor, reduciendo su desgaste, así como los costos para su mantenimiento. También es importante destacar el poder detergente del biodiesel, que mantiene limpios los sistemas de conducción e inyección del circuito de combustible en los motores.; aunque también es más agresivo para los componentes de goma.

Debido a que el biodiesel también es biodegradable, su transporte es más seguro; en caso de existir un derrame de este combustible en aguas de ríos o mares, la

contaminación resultante será menor a la provocada por combustibles fósiles. También su almacenamiento y manipulación son más seguros, pues su punto de inflamación es superior a 110° C. Eso permite almacenarlo y manipularlo de la misma forma que cualquier combustible Diesel convencional.

Actualmente el mercado de biocombustibles líquidos forma parte de uno de mayor relevancia como es el de la biomasa. Formando parte de las denominadas “energías renovables”, los biocombustibles constituyen una alternativa a los combustibles fósiles, en particular en el sector del transporte y la maquinaria de combustión interna. A nivel mundial, el consumo de biocombustibles líquidos tuvo un crecimiento acumulado del 67 % en la última década (2010-2019) con una concentración destacada en dos países: Estados Unidos (38 % del total) y Brasil (23 % del total). Le siguen Indonesia (4 %), China (3 %) y Francia (3 %). El 29 % restante se distribuye en los demás países del mundo, con una participación importante de: Alemania, Canadá, Tailandia, Reino Unido, España, India, Argentina y Suecia (Torroba, 2021).

El mercado de biocombustibles líquidos se presenta de esta manera, como una alternativa viable y sustentable en contextos de incertidumbre económica y ambiental. Consecuentemente, los objetivos prioritarios deben orientarse a diversificar la oferta de energía destinada al transporte, dar una mayor seguridad en términos de aprovisionamiento energético, y reducir los efectos nocivos de los gases que potencian el efecto invernadero.

Para tener un panorama general de situación del biodiesel en Argentina es necesario analizar varios aspectos del mercado: Por el lado de la demanda tenemos en consideración la matriz energética, la situación del petróleo en el país, y la participación en el uso de combustibles; y por el lado de la oferta, la producción oleaginosa primaria

fundamentalmente dada por los cultivos tradicionales como soja y girasol, y otros como el jatrofa, ricinio, cártamo y colza. (Pérez Zampallo, 2009)

Si analizamos la demanda, puede verse que la venta de gasoil con ultra bajo contenido de azufre (calidad Premium) se triplicó desde el año 2010, alcanzando hoy el 15 por ciento del mercado. Además, el gran crecimiento de este producto se ve reflejado claramente también dentro de la misma categoría de Diesel, donde el Premium se ha comercializado en forma exponencial, mientras que el gasoil de menor calidad ha ido reduciendo su consumo, a pesar de tener menor precio. (Baremboum, 2021)

Por el lado de la oferta, para la cual la composición del complejo oleaginoso argentino viene determinada por el sistema de precios, es imprescindible tener en cuenta otras variables que inciden en el proceso: El rendimiento de los cultivos, la productividad por hectárea y el porcentaje de aceite de cada semilla.

La soja es el principal cultivo de la Argentina no sólo en lo que respecta a la producción, sino por la superficie ocupada, que en la actualidad representa el 55% de los casi 40 millones de hectáreas que se siembran. Con una producción de que oscila entre los 550 y los 600 millones de toneladas, aproximadamente el 85 % se exporta. Según las proyecciones (Ivenómica, 2018) la República Argentina también mantendría en la presente campaña el cuarto lugar en el ranking de países procesadores de poroto de soja, con una molienda de 41,9 millones de toneladas. Cuatro campañas atrás, en la 2015/2016, nuestro país ocupaba el tercer lugar en trituration siendo superado por China (líder mundial) y Estados Unidos. Esto implica que Argentina resulta ser el cuarto mayor originador mundial de aceite de soja. Con una producción de 8,01 millones de toneladas, la industria nacional aporta el 14% del producto global que supera 56

millones, a la vez que China lidera la producción mundial de aceite con un 27% del producto.

En cuanto al girasol, resulta el segundo cultivo en orden de producción de aceite dentro de los cultivos primarios; En la última década el girasol rondó entre 1,5 y 1,8 millones de hectáreas y su producción es de alrededor de 3,5 millones de toneladas de las cuales, a diferencia de la soja, la mayor parte ingresa al *crushing* industrial (3 millones de toneladas).

En cuanto al aceite se contabilizó una producción anual de 1,5 millones de toneladas en promedio. La Argentina exporta el 50 % del aceite de girasol, por lo que se estima que en la nueva campaña despachará entre 600 mil y 700 mil toneladas (AgroFy News, 2022); Así, el 87% del aceite vegetal de granos fabricado en el país es de soja, seguido por el girasol con 11% y por otras materias primas de menor importancia (como maní, algodón, colza, cártamo y lino) (AgroFy News, 2022).

La transesterificación de aceite vegetal para la obtención de biodiesel consiste en la reacción de triglicéridos con alcohol en presencia o no de un catalizador, generando monoalquil ésteres y glicerol (Talebian-Kiakalaien et al., 2013). El resultado depende de las características del aceite vegetal o grasa animal, temperatura, tiempo de reacción, presión, velocidad de agitación, tipo de alcohol, relación molar alcohol:aceite, tipo y concentración de catalizador, contenido de humedad y de ácidos grasos libres (García-Moreno et al., 2014). La catálisis básica es preferida por el corto tiempo de reacción, bajo costo y alto rendimiento, respecto a la catálisis ácida o enzimática. Si bien, el KOH es más costoso que el NaOH, las aguas de lavado podrían ser utilizadas como fertilizante agrícola ya que contendrían disueltas sales de potasio (Posadas et al., 2009).

De esta forma, la preparación de las mezclas FAME, según este procedimiento, requiere de varias etapas experimentales:

- a) Preparación del metóxido de sodio.
- b) Transesterificación de los triglicéridos presentes en el aceite de partida (Figura 1)

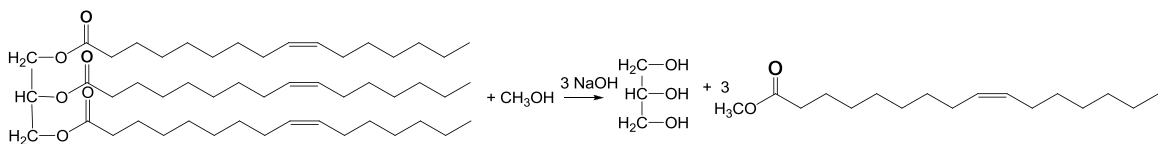


Figura 1 – Transesterificación de un triglicérido

La etapa de lavado para la purificación del biodiesel es de suma importancia ya que en ésta se retiran impurezas como trazas de glicerol, jabones, alcohol, catalizador, ácidos, y es fuertemente afectada por el nivel de ácidos grasos libres en el aceite original. La purificación se considera adecuada cuando los valores medidos en los efluentes de la última etapa de lavado son cercanos a los del agua limpia empleada. Un tratamiento deficiente de las aguas de lavado implica riesgos ambientales debidos a la contaminación de aguas subterráneas y superficiales, y sistemas de desagüe. En plantas pequeñas el consumo de agua empleado respecto al volumen de biocombustibles a purificar llega al 100-150 % (Sorichetti & Romano, 2012).

Finalmente, a los efectos de la caracterización de este tipo de mezclas combustibles, se utilizan habitualmente métodos de determinación de algunas propiedades físicas y químicas caracterizan a los combustibles como la densidad, la viscosidad, el punto de llama, punto de congelación o la capacidad calorífica (Romanelli et. al, 2016).

Teniendo en cuenta estos antecedentes, se postuló como hipótesis de este trabajo final que “El uso de aceite de diferentes orígenes, permite la producción de biodiesel de buena calidad y con diferencias en su propiedades físicas y químicas según la materia prima empleada”. Para ello se tomaron como punto de partida diferentes tipos de materiales oleaginosos para la preparación de biodiesel mediante transesterificación mediante catálisis básica: aceites de maíz, soja, mezcla girasol-maíz, extruido de soja, oliva extra-virgen, pepitas de uva, y aceite usado en frituras, así como materiales grasos como grasa de vaca, cerdo y aceite de coco. Para caracterizar las mezclas FAME se recurrió a la determinación de su densidad, debido a que esa propiedad debe ser la más apropiada para asegurar una inyección y consecuentemente una combustión adecuadas (Riba et al, 2010), de modo que, una vez calentado, la densidad debería ser similar a la del gasoil (0,850-0,900 g/cm³, es decir cercana a 27-35 grados API (Ruano Domínguez, 2013), es decir equivalente a un combustible de densidad intermedia entre las categorías mediano y liviano)

Finalmente, para caso de la mezcla más ventajosa desde el punto de vista de las propiedades en relación a su comportamiento en un motor Diesel, se caracterizó su poder calorífico mediante técnicas calorimétricas.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Reactivos empleados

- Metanol anhidro, P.A., Cicarelli.
- Hidróxido de sodio en lentejas, Anedra.
- Isopropanol (2-propanol), P.A., Merck.
- Tiras indicadoras universales de pH (0-14), Merck.
- Agua destilada en el laboratorio.

-Material oleaginoso de partida: Se trabajó con aceites y grasas de diferente procedencia:

- Aceite de girasol comercial (marca Cocinero)
- Aceite de maíz comercial (marca Mazola, clásico)
- Aceite de extrusado de soja (procedencia: Establecimiento de Bragado)
- Aceite mezcla (girasol y maíz) comercial (marca Cañuelas)
- Aceite de oliva extra-virgen comercial (marca Melo)
- Aceite de pepitas de uva comercial (marca Olivi)
- Aceite usado en fritura (procedencia: Comedor del Colegio Nacional - UNLP)
- Grasa porcina (extraída y fundida)
- Grasa vacuna (extraída y fundida)
- Grasa de coco comercial (marca Prama)

1.2. Equipamiento utilizado en la caracterización de los materiales

Platina calefactora con agitación

Ampolla de decantación de 500 mL

Balón de 500 mL

Densímetro 0,800-1,000 g/cm³ (Herfor)

Bomba de Mahler con calorímetro.

2. Procesamiento previo del aceite

2.1 Pre-tratamiento:

Filtrado: Se procedió a llevar a cabo el filtrado de los aceites con papel de poro grueso.

Secado: En los casos de posible presencia de humedad en la muestra de aceite (aceite usado en fritura) se procedió a hacer un secado previo por calentamiento del aceite a 105 °C.

2.2 Titulación:

Se tomó 1 mL de aceite, se lo disolvió en 10 mL de isopropanol y se tituló dicha solución con solución de hidróxido de sodio 0,1% P/V (utilizando fenolftaleína como indicador).

2.3 Determinación de la densidad:

Se determinó la densidad de los aceites originales utilizando un densímetro. En los casos de material graso la determinación se realizó a 50°C.

3. Preparación de biodiesel

3.1 Preparación del metóxido de sodio: La cantidad de hidróxido de sodio a utilizar se basó en el resultado de la titulación anterior. Se siguió el criterio general para este tipo de preparaciones (Pasquale & Ruiz, 2010) de agregar 0,25 g extra a la masa de NaOH a usar (0,875 g) para preparar el metóxido de sodio, por cada mL gastado en la titulación.

Se disolvió la cantidad determinada de hidróxido de sodio en 50 mL de metanol anhidro agitando hasta disolución completa.

3.2 Procedimiento para la preparación de biodiesel

3.2.1 Transesterificación:

En un balón se agregó la solución preparada de metóxido de sodio sobre 250 mL de aceite o grasa y se calentó la mezcla entre 45 °C y 50 °C agitando durante una hora, luego se lo dejó reposar.

3.2.2 Aislamiento:

Las dos fases producidas (la superior es biodiesel y la inferior glicerina). Se separarlas utilizando una ampolla de decantación (Figura 2).

3.2.3 Purificación:

Se realizaron varios lavados con fracciones de 100 mL de agua destilada, agitando bruscamente la mezcla durante 5 min y dejando reposar (Figura 2). Los lavados se repitieron hasta que el agua se observó limpia (libre de jabón) y neutra frente a las tiras indicadoras de pH. Dependiendo del caso insumió entre 2 y 5 lavados.



Figura 2 – Etapas de separación (izq.) y lavado del biodiesel (der.)

Finalmente se procedió a realizar el secado mediante calentamiento directo a 105°C sobre platina calefactora.

El rendimiento volumétrico del producto purificado se determinó en base a la relación entre el volumen de biodiesel obtenido a partir del volumen de aceite de origen.

4. Caracterización del biodiesel obtenido

4.1 Densidad

Se determinó la densidad de los productos utilizando un densímetro y se calculó su valor en la escala API (American Petroleum Institute). (Ruano Domínguez, 2013).

4.2 Poder calorífico

Sobre la mezcla elegida como la más favorable en función de su densidad, se determinó el poder calorífico mediante una bomba calorimétrica de Mahler, ubicada en un calorímetro PARR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La siguiente sección se encuentra estructurada en tres etapas:

1. Acondicionamiento y valoración de los aceites de partida, de modo de determinar la acidez propia del aceite y así lograr una neutralización de la misma.
2. Proceso de transesterificación de los aceites para obtener biodiesel.
3. Caracterización de los productos obtenidos en función de sus propiedades físicas y fisicoquímicas, evaluando su potencial como combustible en motores Diesel.

1. Acondicionamiento y valoración de los aceites de partida, de modo de determinar la acidez propia del aceite y así lograr una neutralización de la misma.

El pretratamiento mediante filtrado se llevó a cabo utilizando papel de poro grueso. La operación resultó necesaria en dos de los casos: el aceite usado de fritura, en donde debieron separarse algunas partículas sólidas (productos de la propia fritura, como por ejemplo restos de papa o de pan rallado), y en el caso del aceite de extrusado de soja, que poseía algunos flóculos en suspensión. Para el resto de los aceites no fue necesario por tratarse de líquidos límpidos.

Una vez obtenido el material aceitoso límpido, se determinó la densidad de cada uno (ver Tabla 1), para tener una referencia a la hora de comparar el cambio en la densidad de la mezcla luego de la transformación.

Los datos obtenidos concuerdan con los datos requeridos por el Código Alimentario Argentino (Código Alimentario Argentino, 2021)

Tabla 1 – Densidad de los aceites de partida

Material oleaginoso	Densidad
Aceite de girassol	0,918 g/cm ³
Aceite de Maiz	0,925 g/cm ³
Aceite de extrusado de soja	0,924 g/cm ³
Aceite mezcla (Girasol y maíz)	0,920 g/cm ³
Aceite de oliva extra-virgen	0,913 g/cm ³
Aceite de pepitas de uva	0,880 g/cm ³
Aceite usado en fritura	0,918 g/cm ³
Grasa de cerdo (fundida a 50°C)	0,896 g/cm ³
Grasa vacuna (fundida a 50°C)	0,917 g/cm ³
Aceite de coco (fundido a 50°C)	0,908 g/cm ³

Luego de ello se llevó a cabo la titulación de los aceites, utilizando una solución de hidróxido de sodio 0,1% p/V (0,025 M) como valorante y solución alcohólica de fenolftaleína como indicador acido-base. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Tabla 2 – Resultados de la titulación de los aceites/grasas de partida

Material oleaginoso	Cantidad de aceite	Volumen de NaOH 0,1%P/V
Aceite Girasol	1 mL	0,3 mL
Aceite Maíz	1 mL	0,6 mL
Aceite de extrusado de soja	1 mL	1,5 mL
Aceite mezcla	1 mL	0,4 mL
Aceite Oliva	1 mL	1,2 mL
Aceite de Pepitas de uva	1 mL	1,1 mL

Aceite usado en fritura	1 mL	1,4 mL
Grasa de cerdo	1,11 g	1,5 mL
Grasa vaca	1,18 g	2,4 mL
Grasa de coco	1,02 g	0,8 mL

Para determinar la acidez los aceites y grasas se la expresó como porcentaje de ácido oleico a partir de la ecuación (Sanaguano Salguero et. al, 2019):

$$A = M \times V \times N / 10 \times m$$

Dónde: A = acidez del aceite, en porcentaje de masa de ácido oleico;

M = peso molecular del ácido usado para expresar el resultado (en este caso para el ácido oleico será 282 g/mol);

V = cm³ de la solución de hidróxido de sodio gastados en la titulación;

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio

m = masa de la muestra analizada, en gramos.

En base a esos cálculos la acidez correspondiente a cada aceite se resume en la Tabla 3.

Tabla 3 – Acidez del material oleoso de partida

Material oleaginoso	Acidez
Aceite de girasol	0,23%
Aceite de Maiz	0,46%
Aceite de extrusado de soja	1,14%
Aceite mezcla (Girasol y maíz)	0,31%

Aceite de oliva extra-virgen	0,93%
Aceite de pepitas de uva	0,88%
Aceite usado en fritura	1,08%
Grasa de cerdo	0,95%
Grasa vacuna	1,43%
Aceite de coco	0,55%

Podemos ver que aquellos materiales que poseen mayor porcentaje de ácidos grasos libres son el aceite derivado del extrusado de soja, el de oliva extra-virgen y las grasas vacuna y porcina. En todos los casos se hizo necesario un agregado extra de hidróxido de sodio de modo de neutralizar dicha acidez a la hora de llevar a cabo cada reacción de transesterificación.

2. Proceso de transesterificación de los aceites para obtener biodiesel.

La cantidad de hidróxido a utilizar se basó en el resultado de la titulación anterior. Se siguió el criterio general para este tipo de preparaciones (Pasquale & Ruiz, 2010) de agregar 0,25 g extra a la masa de NaOH a usar (0,875 g) para preparar el metóxido de sodio, por cada mL gastado en la titulación. Las cantidades de NaOH utilizadas se resumen en la Tabla 4

Tabla 4 - Cantidad de hidróxido de sodio utilizado en cada transesterificación

Material oleaginoso	Masa de NaOH
Aceite de girassol	0,875 g

Aceite de Maiz	0,880 g
Aceite de extrusado de soja	0,908 g
Aceite mezcla (Girasol y maíz)	0,877 g
Aceite de oliva extra-virgen	0,901 g
Aceite de pepitas de uva	0,902 g
Aceite usado en fritura	0,915 g
Grasa de cerdo	0,912 g
Grasa vacuna	0,925 g
Aceite de coco	0,876 g

Para llevar a cabo la preparación de las distintas mezclas FAME (biodiesel) se disolvió la cantidad determinada de hidróxido de sodio en 50 mL de metanol anhidro agitando hasta disolución completa, obteniéndose así el metóxido de sodio.

La solución preparada de metóxido se mezcló con 250 mL de aceite o grasa y se calentó la mezcla entre 45 °C y 50 °C agitando durante una hora, luego se lo dejó reposar. En los casos de las grasas (vacuna, porcina y “aceite” de coco), se fundieron previamente calentándolas a 50 °C y luego de eso se agregó la solución de metóxido de sodio con agitación constante.

Como resultado de las reacciones transesterificación ensayadas se obtuvieron diferentes cantidades de fase de biodiesel dependiendo del aceite de partida, principalmente debido al contenido y tipo de glicéridos de cada uno. Al tratarse de mezclas (tanto para los aceites de partida como para las mezclas FAME obtenidas como producto), el rendimiento de cada preparación (rendimiento volumétrico) se determinó en base a los volúmenes de biodiesel obtenido en relación volumen inicial de aceite

utilizado en cada preparación (en todos los casos fue de 250 mL). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 - Volúmenes obtenidos y rendimientos volumétricos de cada preparación

Producto	Volumen obtenido	Rend vol.
Biodiesel de Girasol	210 mL	84%
Biodiesel de Maíz	168 mL	67%
Biodiesel de extrusado de soja	206 mL	82%
Biodiesel de aceite mezcla	240 mL	96%
Biodiesel de Oliva	205 mL	82%
Biodiesel de Pepitas de uva	179 mL	72%
Biodiesel de aceite usado en fritura	212 mL	85%
Biodiesel de cerdo	176 mL	70%
Biodiesel de vaca	201 mL	80%
Biodiesel de coco	168 mL	67%

La purificación por medio del lavado con agua destilada tuvo como objetivo la eliminación de los compuestos disueltos en el producto crudo, como el hidróxido de sodio, la glicerina, el metanol y el jabón que pudiera haberse formado colateralmente en la reacción, debido a que todos presentan una excelente solubilidad en agua y mucho menor en la mezcla FAME.

Luego de dejar la mezcla en reposo para separar las fases, el agua con las impurezas se ubicó en el fondo de la ampolla de decantación. El lavado se repitió hasta que el agua se observó limpia (libre de jabón) y presentó neutralidad en las tiras de pH. Como norma general cualitativa, el lavado resulta ser la primera prueba de calidad del biocombustible producido, debido a que, si al agitar la mezcla con el agua, el biodiesel

posee mucho jabón, la emulsión que se forma no se separa o tarda mucho tiempo en separarse; En cambio, si el biodiesel obtenido es de buena calidad, la separación se logra en unos minutos.

Todas las mezclas obtenidas mostraron una apariencia límpida con tonos entre incoloro y amarillento para los biodiesel obtenidos a partir de los aceites de origen vegetal, mientras que aquellos obtenidos a partir de grasas (vacuna, porcina y de coco) presentan a bajas temperaturas cierta turbidez y presencia de un precipitado debido a la presencia de algunos ésteres de ácidos grasos saturados (Figura 3).



Girasol

Maíz

Extrusado de soja

Mezcla



Oliva extra-virgen

Pepitas de uva

Usado de fritura



Cerdo

Vaca

Coco

Figura 3 – Apariencia de los diferentes biodiesel obtenidos

3. Caracterización de los productos obtenidos en función de sus propiedades físicas y fisicoquímicas, evaluando su potencial como combustible en motores Diesel.

La metodología elegida para caracterizar las mezclas FAME fue mediante la determinación de la densidad de las mismas, visto que se trata de una de las más adecuadas en relación al comportamiento de los biodiesel como combustibles en relación a la inyección y la combustión, siendo lo ideal que se acerque lo mejor posible a los valores de densidad del gasoil (0,850-0,900 g/cm³), En la Tabla 6 se resumen los resultados.

Tabla 6 – Densidad de los biodiesel obtenidos

Producto	Densidad
Biodiesel de Girasol	0,896 g/cm ³
Biodiesel de Maíz	0,900 g/cm ³

Biodiesel de extrusado de soja	0,900 g/cm ³
Biodiesel de aceite mezcla	0,912 g/cm ³
Biodiesel de Oliva	0,906 g/cm ³
Biodiesel de Pepitas de uva	0,904 g/cm ³
Biodiesel de aceite usado en fritura	0,888 g/cm ³
Biodiesel de cerdo	0,902 g/cm ³
Biodiesel de vaca	0,882 g/cm ³
Biodiesel de coco	0,922 g/cm ³

Esos valores de la densidad, también pudieron reconvertirse a la escala API (Tabla 7), de modo que permitió categorizar a las mezclas obtenidas en la escala de combustibles livianos o medianos, según la relación:

$$\text{Densidad API} = (141,5 / \delta) - 131,5$$

El criterio seguido para la clasificación de los combustibles en base a la densidad fue el siguiente:

Combustibles livianos > 31,1 °API

Combustibles medianos > 22,3 °API

Combustibles pesados > 10 °API

Combustibles extrapesados < 10 °API

Tabla 7 – Clasificación de los biodiesel obtenidos en función de su densidad API

Producto combustible	Densidad API	Clasificación
Biodiesel de Girasol	26,4	Combustible mediano
Biodiesel de Maíz	25,7	Combustible mediano

Biodiesel de extrusado de soja	25,3	Combustible mediano
Biodiesel de aceite mezcla	23,7	Combustible mediano
Biodiesel de Oliva	24,7	Combustible mediano
Biodiesel de Pepitas de uva	25,0	Combustible mediano
Biodiesel de aceite usado en fritura	27,8	Combustible mediano
Biodiesel de cerdo	25,3	Combustible mediano
Biodiesel de vaca	28,9	Combustible mediano
Biodiesel de coco	21,9	Combustible mediano

De los valores de densidad API obtenidos, puede desprenderse que, si bien todos los productos obtenidos se pueden categorizar dentro de la categoría de combustibles medianos, aquellos que resultan más adecuados para su comportamiento para la combustión de un motor Diesel, por su mayor cercanía a la densidad del gasoil (27-35 °API), resultan ser la mezcla FAME obtenida a partir del aceite usado de fritura y la mezcla lograda a partir de grasa vacuna.

Dado que a la hora del comportamiento del combustible en frío las mezclas obtenidas a partir de grasa presentan partículas sólidas que son incompatibles con el circuito del biodiesel dentro de un motor de combustión interna (en particular pudiendo generar obstrucciones en los inyectores), se eligió como el biodiesel más adecuado el obtenido a partir del aceite usado en fritura, por lo que se procedió a realizar un ensayo calorimétrico para determinar el poder calorífico del mismo.

En ese sentido, los resultados de los ensayos en Bomba calorimétrica de Mahler sobre el biodiesel de aceite usado en fritura arrojaron un valor de poder calorífico de -9461.4 cal/g para el producto crudo (previo al lavado) y de -9731.12 cal/g para el biodiesel

lavado, un valor que equivale energéticamente con el del gasoil (-9000-10300 cal/g (Escuela Universitaria de Oficios UNLP, s.a.).

CONCLUSIONES

El procedimiento ensayado permitió la preparación de un material combustible, con un excelente poder calorífico y un comportamiento en los motores Diesel similar al del gasoil derivado del petróleo, a partir de material oleoso derivado de diferentes especies vegetales y animales. También se aprovechó en algunos casos un aceite de desecho, resultando la situación más promisorio debido a que presenta la densidad más adecuada para un motor a inyección Diesel y un excelente poder calorífico.

La metodología ensayada es sencilla, con materiales de costo relativamente bajo y tiempos de preparación y aislamiento no muy prolongados. Los productos logrados son en su mayoría de buena calidad y pueden caracterizarse por medio de sus propiedades físicas y fisicoquímicas.

Otro de los aspectos más importantes de este trabajo fue trabajar desde la mirada de los principios de la Química Verde, la cual nos brinda espacios desde donde se puede crear conciencia ambiental y nuevas posibles soluciones a la problemática asociada a la contaminación ambiental, originada por procesos químicos tradicionales y el uso de tecnología de generación energética mediante motores de combustión interna.

Con la mirada desde ese enfoque, pueden analizarse las preparaciones ensayadas y estudiadas haciendo un análisis de los doce postulados de la Química Verde, haciendo foco en la sostenibilidad, considerando que no siempre la producción de combustibles a partir de biomasa resulta de impacto favorable.

En primer lugar, podemos ver que la preparación estudiada cumple efectivamente con alguno de ellos, visto que:

- Genera un producto eficaz pero no tóxico: Se procesa el material de manera de obtener un material combustible que aporta al motor una mayor eficiencia, reduciendo las emisiones de CO₂, SO_x y NO_x. Esto reafirma lo planteado en el cuarto postulado, focalizado en la generación de productos eficaces, pero no tóxicos.
- Utiliza materias primas renovables, en lugar de aquellas que provienen de fuentes no renovables. Es por ello, que se decidió utilizar como materia prima de partida un producto derivado del agro y, en algunos casos, de residuos. Incluso el desecho principal de la preparación, la glicerina, presenta un enorme potencial para la síntesis de productos químicos que le otorgan a la metodología un alto valor agregado.
- Generan un producto biodegradable: Al tratarse el producto una mezcla de ésteres de origen vegetal o animal resulta un producto de gran potencial en lo que respecta a su biodegradabilidad.
- No utiliza sustancias auxiliares fuera del uso del agua. Las etapas de aislamiento solo utilizan agua en las etapas de lavado (las cuales en casi todos los casos requirieron solo de dos etapas), por lo que no se requiere del uso de solventes sintéticos o derivados del petróleo, de mayor potencial como contaminante ambiental.

Sin embargo, también existen otros principios cuya cumplimentación en este caso es bastante más ambigua, como los referidos a lograr una buena economía atómica, evitar la derivatización, o usar metodologías que impliquen una toxicidad reducida. Tampoco se evita completamente la generación de desechos, aunque muchas veces pueden aprovecharse como materia prima para obtener otros productos de gran valor agregado.

Como proyección de trabajo a futuro está la reformulación del proceso utilizando catálisis ácida o enzimática de modo de lograr una metodología más limpia, aunque con un menor rendimiento.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales.

Al Dr. Gustavo Pasquale, por el aporte, los consejos y la experiencia para la preparación de los biodiesel.

Al Dr. Aldo Rubert, por su colaboración para poder realizar la determinación calorimétrica en la Facultad de Ciencias Exactas.

BIBLIOGRAFÍA

AgroFy News. 2022. Aumenta la demanda de aceite de girasol y Argentina pierde participación en el mercado. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <https://news.agrofy.com.ar/noticia/187849/aumenta-demanda-aceite-girasol-y-argentina-pierde-participacion-mercado>

Baremboum, M. 2021. ¿Cuál fue el combustible de mayor crecimiento del mercado de la última década?. Surtidores, 14/6/2021. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <https://surtidores.com.ar/cual-fue-el-combustible-de-mayor-crecimiento-del-mercado-de-la-ultima-decada/>

Camps Michelena, M. & Marcos Martín F. 2008. Los biocombustibles – 2da Edición. Ediciones Mundiprensa, Madrid, España. 375 pp.

Código Alimentario Argentino. 2021. Capítulo 7: Alimentos grasos. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/2018/05/capitulo_vii_grasosactualiz_2021-08.pdf

Escuela Universitaria de Oficios. s.a. Energías: combustión y poder calorífico. Gas y Plomería, tema 6. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <https://unlp.edu.ar/frontend/media/93/27593/2c7c335980cd10ca501dd73c6625fa4c.pdf>

García-Moreno, P.J., Khanum.M., Guadix, A. & Guadix, E.M. 2014. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renewable Energy* 68: 618-624.

Ivenómica. 2018. El procesamiento de oleaginosas seguiría estancado en Argentina. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <https://www.invenomica.com.ar/20182019-el-procesamiento-de-oleaginosas-seguiria-estancado-en-argentina/>

Ministerio de Economía y Finanzas de la Nación. 2006. Ley 26.093: Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <http://www.infoleg.gov.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>

Pasquale, G.A. & Ruiz, D.M. 2010. Biodiesel Casero. Todo lo que hay que saber para fabricar un buen biodiesel. Texto de Discusión N°2; portal CEDESU sobre Desarrollo Sustentable y Energías Alternativas. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <http://nicolasdiruscio.com.ar/archivos/Libros/Biodiesel%20Casero.pdf>

Pérez Zampallo, J.I. 2009. ¿Oro Verde? Situación del Biodiesel en la República Argentina. *Biodiesel Argentina*. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: <https://www.biodiesel.com.ar/download/oroverde.pdf>

Posadas, J.A., Orrego, C.E. & Cardona, C.A. 2009. Biodiesel production: biotechnological approach. *International Review of Chemical Engineering* 1: 571-580.

Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. 2010. *Renewables 2010 Global Status Report*. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En: http://www.ren21.net/Portals/0/documents/activities/gsr/REN21_GSR_2010_full_revised%20Sept2010.pdf

Riba J-R.; Bernat, E.; Baquero, G.; Puig, R. & Rius, A. 2010. Caracterización de las propiedades físicas de aceites vegetales para ser utilizados como carburante en motores diesel. AFINIDAD, LXVI, 546: 100-106.

Romanelli G.P.; Ruiz, D.M. & Pasquale, G.A. 2016. Química de la Biomasa de los Biocombustibles. EDULP, La Plata, Argentina. 106 pp.

Ruano Domínguez, R. 2013. Grados API y gravedad específica de los hidrocarburos - combustibles líquidos. En Ingeniería Energética General 15022003, [en línea] Consultado en mayo de 2022. En:

http://www.energianow.com/Articulos/api_gravespecifica_correc.xtempdocx.pdf

Sanaguano Salguero,H.; Bayas Morejón, F. & Cabrera Carranza, C. 2019. Componentes presentes en el aceite de fritura usado y determinantes previos a su conversión en biodiesel. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG-UNMSM 22 (44): 33-38.

Sorichetti P.A. & Romano, S.D. 2012. Uso de agua en la purificación de biodiesel: optimización mediante el control de propiedades eléctricas de efluentes. Actas del 7 ° Congreso de Medio Ambiente. AUGM, La Plata, Argentina, 18 pp.

Talebian-Kiakalaien, A., Amin, N.A.S. & Mazaheri, H. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. Applied Energy 104: 683-710.

Torroba, A. 2021. Atlas de los Biocombustibles Líquidos 2020.2021. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), San José, Costa Rica, 40 pp. [en línea] Consultado en mayo de 2022. En:

<https://www.biodiesel.com.ar/atlas-biocombustibles-liquidos.pdf>