

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES USADOS DE COCINA A ESCALA PILOTO EN LA PROVINCIA DE MENDOZA

P.S. Pérez^{1,2}, P. Gusberti³, A. Gallardo³

¹Instituto de Energía, Espacio de la Ciencia y la Tecnología, Universidad Nacional de Cuyo

²Instituto de Medioambiente, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo,

³Facultad de Ingeniería, Parque General San Martín, Mendoza, Argentina.

C.C.405 C.P. 5500 – Mendoza - Tel. 0261-4135000 int 2187 e-mail: sperez@uncu.edu.ar

RESUMEN: El presente trabajo aborda la factibilidad de utilización de aceites usados de cocina (AUC) como materia prima de bajo costo para la producción de biodiesel a través de una transesterificación básica homogénea directa del mismo a escala piloto. El objetivo es obtener biodiesel de calidad aceptable según la resolución 1283/06 de la Secretaría de Energía y al mismo tiempo observar el rendimiento y pureza del biocombustible asociado a la transesterificación directa. Se obtuvo un rendimiento en masa del 80% y una pureza de la capa de metilesteres estimada en 88,3% según metodología en base a la viscosidad cinemática de la misma capa.

Palabras clave: biodiesel, aceite de cocina usado, transesterificación directa, pureza, rendimiento

INTRODUCCIÓN:

La utilización de biocombustibles en motores de combustión interna no es nueva. Se observan patentes para hacer funcionar un motor con etilésteres en Bélgica desde el año 1937 (Chavanne et al, 1943). Desde entonces se ha ido mejorando la técnica a través de la utilización de aceites vegetales como el de soja, palma, maní, girasol, colza así como también diferentes tipos de alcoholes. El más comúnmente utilizado ha sido el metanol debido a su bajo costo, mayor reactividad, posibilidad de reacción a temperaturas relativamente bajas y a la facilidad de separación de las fases glicerina – metil ésteres (Mittelbach, 2007). Se ha utilizado también alcohol etílico (Fillieres, 1995), propanol y otros alcoholes superiores como butanol o isobutanol, observándose resultados diversos tanto en grado de conversión como en tiempos de reacción (Lang, 2001a). Existen también diferentes tipos de transesterificaciones: ácidas, básicas, supercríticas, y enzimáticas. La transesterificación básica es la mayormente desarrollada a nivel mundial dada su relativo bajo costo y su bajo tiempo de reacción (Freedman, 1986). Desde hace unos años a esta parte se viene prestando atención a la utilización de materias primas diferentes a los aceites vegetales antes mencionados principalmente por un tema de costos (Srivastava, 2000). Se calcula que un porcentaje igual al 70% del costo del biocombustibles se debe a la materia prima. Entre estas materias primas se cuenta el aceite que se utiliza para realizar frituras en negocios de comidas (Zhang, 2003; Yong Wang, 2007; Zheng, 2006). Esta materia prima presenta principalmente inconvenientes de elevada acidez y humedad, así como también de materia sólida en suspensión. De todos modos representa una materia prima de bajo costo la cual en la actualidad es desechada como residuo, contaminando y dificultando aguas abajo el proceso de recuperación de aguas servidas.

METODOLOGÍA

Materiales

Las muestras de aceite utilizado de cocina fueron provistas por el comedor del campus universitario y dos locales privados de comidas rápidas.

Hidróxido de Sodio de grado técnico fue provisto por PETROBOL SH, Metanol grado técnico fue provisto por CHEMIEIA SA. Ácido fosfórico al 85% fue provisto por laboratorios CHEMIEIA.

Aparato

Para la transesterificación se utilizó un reactor cilíndrico con chaqueta para calefacción con fondo cónico de 300 litros de capacidad, con un agitador de 4 niveles a 400 revoluciones por minuto. Se utilizó vapor de caldera de baja presión con fluido calefactor. El metanol gaseoso se recirculó a través de un condensador de tipo tubo y coraza y fue devuelto al reactor. Se utilizó agua de la red para condensar el metanol. Se utilizó un tanque auxiliar con agitación a 400 rpm para disolver el hidróxido de sodio en el metanol.



Fig 1: Reactor de transesterificación y accesorios asociados a la planta piloto

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES:

Pretratamiento del aceite utilizado

Se realizó una remoción de la comida residual mediante un proceso combinado de decantación y posterior filtración mediante una tela de malla fina. El aceite filtrado de las tres fuentes se homogeneizó en el reactor mediante agitación vigorosa. El valor de acidez obtenido fue de 3.18mg KOH/g según ASTM D 664/07 y el valor de humedad alcanzó 3121 ppm, dato obtenido mediante método coulombimétrico de Karl Fisher.

Procedimiento de Transesterificación

Se realizó la mezcla de metanol e hidróxido de sodio en el tanque auxiliar a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se utilizó una relación molar alcohol: aceite de 6,85:1 de manera de desplazar el equilibrio hacia la producción de metil ésteres según el principio de Le Chatellier. Considerando la acidez inicial del aceite y tomando en cuenta además un 1% en peso de hidróxido de sodio respecto al peso del aceite para la transesterificación, se colocaron 980 gramos de NaOH en el seno del metanol. De manera de obtener una reacción más completa, se utilizó una transesterificación en 2 etapas. La primera de ella consistió en reaccionar el 88% del metóxido con los 80 litros de aceite previamente calentados a 65°C. Una vez realizada la reacción durante 2 horas a 65° y presión atmosférica, se dejó decantar la glicerina durante 24 horas y se realizó la remoción de la misma a través de una bomba neumática. A continuación se agregó el 12% del metóxido restante y se mantuvo a 65° durante 2 horas. Se decantó durante 48 horas.

Lavado acuoso

Una vez purgada la glicerina de la segunda transesterificación se procedió a realizar 3 lavados sucesivos con agua destilada a 80°C sobre el seno del aceite a temperatura ambiente (20°C). El primer lavado se realizó con agua destilada sin aditivos, agitando durante 20 minutos y luego se dejó decantar durante 45 minutos. Finalizado este tiempo se purgó el agua y se procedió a lavar nuevamente con agua destilada esta vez adicionada con un 0.1% de ácido fosfórico al 85% para cortar los jabones que pudiesen haber quedado en el biodiesel luego del primer lavado neutro. Luego de la decantación de 24 hs, se procedió al lavado final nuevamente con agua destilada pura a 80°C, con una agitación de 15 minutos y una decantación final de 48 horas.

Secado

Una vez realizada la decantación y la purga correspondiente se procedió a efectuar la eliminación de la humedad residual mediante agitación y calor. Para favorecer la eliminación de la humedad residual se aplicó vacío a una presión absoluta de 350 mm Hg con una bomba de vacío. Esta operación duró 1h 45 minutos y se realizó a 100°C.



Fig 2: Comparación de colores del biodiesel producido a partir de aceite refinado de soja (izq.) y a partir de AUC (der.)

ANÁLISIS:

Se analizó la fase metil ester purificada de la siguiente manera:

Contenido de agua mediante el método de Karl Fisher. La densidad se determinó mediante el método de ASTM 1298, el punto de inflamación se determinó de acuerdo a ASTM D93. También se determinó la viscosidad cinemática a 40°C de acuerdo a ASTM D445. El índice de yodo se determinó según UNE-14111 mientras que el número ácido se determinó de acuerdo a ASTM D 664/07. Finalmente se determinó el contenido de Azufre según ASTM D129.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Realizando la transesterificación directa del biodiesel mediante lo antes establecido se obtiene un biodiesel de las siguientes características.

DETERMINACION	UNIDADES	VALOR	NORMA
Densidad a 15°C	g/cm ³	0,890	ASTM D 1298
Contenido de Agua	ppm	1436	Karl Fisher
Punto de Inflamación	°C	> 200	ASTM D 93
Viscosidad Cinemática a 40°C	mm ² /s	5,137	ASTM D 445
Índice de Iodo	g % g	116	UNE-EN 14111
Acidez	mg KOH/g	0,63	ASTM D 664/07
Contenido de Azufre	mg/kg	< 1000 *	ASTM D 129

Tabla1: Especificaciones del biodiesel obtenido

En la tabla 2 se observan las especificaciones de la Secretaria de Energía referentes a los límites establecidos para las distintas determinaciones que se deben practicar al biodiesel para su comercialización en territorio argentino.

Según se observa de la comparación de los valores obtenidos en laboratorio, el porcentaje de humedad, la viscosidad y la acidez son parámetros en los cuales el biodiesel obtenido no califica adecuadamente.

Estudios posteriores del equipamiento utilizado revelaron la presencia de hidróxido de sodio residual en el tanque utilizado para realizar la mezcla metanol – NaOH. Este hallazgo se piensa que pudo afectar negativamente la producción de biodiesel ya que el 78% del hidróxido que debería haberse disuelto en el metanol permaneció en estado sólido en el tanque mezclador (por tanto sin reaccionar con el aceite de cocina). Esta falta de NaOH en el reactor se piensa provocó que las moléculas de triglicéridos no pudiesen ser hidrolizadas totalmente y se encuentren monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos debido a la reacción incompleta. Este hecho, por ende, impactó negativamente en el indicador de viscosidad ya que la viscosidad de los triglicéridos, por ejemplo el aceite de soja, es de 50-60 cp mientras que su metil ester debe tener, según Resolución de la Secretaria de Energía no más de 5cp.

Asimismo la alta acidez residual se piensa puede ser causada también por esta falta de NaOH en el reactor: Al no contar con la suficiente cantidad de álcali, parte de los ácidos grasos libres que estaban presentes en el aceite de cocina usado original han permanecido como tales, es decir sin reaccionar con el álcali para las formación del jabón orgánico correspondiente con la consecuente disminución de la acidez.

DETERMINACION O ENSAYO	UNIDADES	LIMITE		NORMAS
		Mínimo	Máximo	
Viscosidad Cinemática a 40°C	centistokes	3,5	5	ASTM D 445 IRAM-IAP 6597
Densidad	g/ml	0,875	0,900	ASTM D 1298
Punto de Inflamación	°C	100	---	ASTM D 93 IRAM-IAP 6539
Número de Cetano	Nº	45	---	ASTM D 613/96
Contenido de Azufre	mg/kg	---	10	ASTM D 4294
Contenido de Agua y Sedimentos	g/100g	---	0,05	ASTM D 1796
Acidez	mg KOH/g	---	0,50	ASTM D 664
Glicerina Libre	g/100g	---	0,02	ASTM D 6584/00 NTF 60-70
Glicerina Total	g/100g	---	0,24	ASTM D 6584/00 NTF 60-70
Estabilidad a la Oxidación a 100°C	Horas	6	---	EN 14112
Índice de Yodo	Nº	---	135	EN 14111
Contenido de Fósforo	mg/kg	---	10	EN 14107 ASTM D 4951
Corrosión a la lámina de Cobre 3 horas a 50°C	Nº	6	Clase 1	IRAM-IAP A 6533 ASTM D 130 ISO 2160
Contenido de Esteres	g/100g	96,5	---	EN 14103

Tabla 2: Especificaciones a cumplir según resolución 1283 / 2006 de la Secretaría de Energía

Eficiencia:

Se obtuvo un rendimiento del 80% en biodiesel. Según se observó en las etapas de lavado, se notó una purga de agua de lavado de un volumen superior al agua adicionada en la primera etapa de lavado, se piensa que esto es debido al poco tiempo de decantación entre el primer lavado y su purga correspondiente. Es decir el tiempo de decantación debe ser extendido para evitar disminuir la eficiencia por purgar biodiesel en el agua de lavado.

Pureza de la capa metil ester:

Para determinar el grado de pureza de la capa de metil ester se debe recurrir a la norma EN-14105 que informa acerca del contenido de glicerina libre y glicerina total, así como también monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. Estos ensayos requieren equipamiento especial como lo es un cromatógrafo de gases con columna adaptada y diversos testigos para cada uno de los compuestos que se quieren determinar, además de tiempo y precisión en el acondicionamiento de la muestra. Este equipamiento no se encuentra disponible en el establecimiento por lo que se utilizó una aproximación de la pureza en función de la viscosidad cinemática determinada a 37.8°C propuesta por De Filippis et al (1995). Si bien este método fue desarrollado para metil ester a base de aceite de soja, Felizardo y Neiva Correira (2006) han realizados pruebas para extrapolar los resultados al aceite de fritura usado. A pesar de que el coeficiente de correlación obtenido por Felizardo y Neiva Correira ($R^2 = 0.9268$) es menor que el obtenido por De Filippis ($R^2 = 0.9992$) permite una estimación significativa del grado de transesterificación de la reacción.

Según DeFilippis la fracción en masa de metil esterés en la fase biodiesel puede ser correlacionada con la viscosidad según:

$$W = a \ln v + b$$

(1)

Siendo W la fracción en masa de los metil esterés, v la viscosidad en mm^2/s , a y b , coeficientes constantes que dependen del tipo de aceite y la temperatura. Tomando los coeficientes obtenidos por Felizardo y Neiva Correira, y utilizando la viscosidad obtenida de la muestra se obtiene lo siguiente:

$$W = -45.055 \ln 5.137 + 162.85 = 88.3\%$$

(2)

Lo que está en concordancia con el hecho de que la falta de catalizador durante la reacción provocó una reacción incompleta por tanto no llegándose al límite mínimo estipulado: 96.5% (Resolución 1286, 2003)

CONCLUSIONES

La producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado es factible técnicamente. Se debe prestar especial atención en el momento de disolver el NaOH ya que según se vio afecta sensiblemente las variables acidez y viscosidad del producto y pudo, como en este caso, producir una no conformidad con las especificaciones de calidad. De todos modos esta experiencia sirve para notar que aún con un 22% en peso de catalizador actuando sobre el aceite es posible obtener un rendimiento

estimado aproximado de un 88% de pureza en la capa de metil ester. Asimismo se observa un rendimiento en peso del 80%, valor que se encuentra entre los estándares de la literatura.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece especialmente a todo el Laboratorio de Análisis Químicos de la Facultad de Ingeniería por la colaboración prestada en el Proyecto.

REFERENCIAS

Artículos

- Chavanne, G. (1943), Sur un Mode D'utilisation Possible de l'Huile de Palme à la Fabrication d'un Carburant Lourd. *Bull Soc Chim.* **10**, 52-58.
- De Filippis P., C. Giavarini, M. Scarsella (1995), Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, *JAOCS*, Vol 72, nº 11
- Felizardo P., M. Neiva Correira, (2006), Production of Biodiesel from waste frying oils, *Waste management* 26, 487 - 494
- Fillieres R., BBejellou-Mlayah y M. Delmas (1995), Ethanolisis of rapeseed oil: Quantitation of Ethyl Esters, Mono-, Di-, and Triglycerids and glycerol by High- Performance Size- Exclusion Chromatography. *Journal of the American Oil Chemists's Society* 72 (4) 427 – 432.
- Freedman, B. R., O. Butterfield y E. H. Pryde (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American oil Chemists' Society* 63 .
- Lang, X A.K. Dalai M.J. Reaney y P.B Hertz (2001a), Preparation and characterization of biodiesels from various bio-oils. *Bioresource Technology.* 80, 53-62.
- Mittelbach, M., "The Comprehensive Handbook", Graz, Austria, 2007.
- Resolución 1283 / 2006, Secretaría de Energía de la Nación Argentina, Anexo II "Especificaciones de los combustibles de uso automotor"
- Srivastava, A. y R. Prasad. (2000), Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 111-133
- Standard BS EN 14105:2003 Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents.
- Yong Wang, Shiyi Ou, Pengham Liu Zhisen Zhang. (2007) Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion Management* 48, 184 – 188.
- Zhang, Y., M.A. Dube, D.D. McLean y M. Kates (2003), Biodiesel Production from waste cooking oil:2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* 90 229-240.
- Zheng S., M. Kates, M.A. Dubè, D.D. McLean, (2006), Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* 30 267-272.

Libros

- Mittelbach, M., (2006), Biodiesel, The Comprehensive Handbook, ISBN 978-3-200-00862-5.
- Kirschenbauer, H., G., (1964), Fats and Oils and Outline of their Chemistry and Technology.

ABSTRACT

Present work shows the feasibility of waste cooking oil (WCO) as a low cost feedstock for the production of biodiesel through a homogenous, basic, direct, transesterification in a pilot scale. The objective is to obtain biodiesel complying Resolution 1283/06 of the Energy Secretary and at the same time measure the yield and the purity of the biofuel. Mass yield of 80% was attained and purity of the methyl esters phase estimated in 88,3%, according to methodology based on the kinematic viscosity of that same layer.

Keywords: biodiesel, waste cooking oil, purity, yield.