

SÍNTESIS DE BIODIÉSEL ASISTIDA POR ULTRASONIDOS A PARTIR DE ACEITES VEGETALES NO COMESTIBLES

SÁEZ BASTANTE, JAVIER ⁽¹⁾; PINZI, SARA ⁽¹⁾; DORADO PÉREZ, MARIA DEL PILAR ⁽¹⁾

q92sabaj@uco.es

⁽¹⁾Universidad de Córdoba, Escuela Politécnica Superior, Departamento de Química-Física y Termodinámica Aplicada, Área de máquinas y Motores Térmicos

RESUMEN

El biodiésel es un biocombustible derivado de aceites de origen vegetal, de algunas especies de algas, de microorganismos y grasas animales de distinta procedencia. Químicamente, este biocombustible consiste en ésteres alquílicos de ácidos grasos y su regulación esta normada en Europa por los estándares que se especifican en la normativa EN 14214. Los aceites vegetales más utilizados para la producción de biodiesel en el mundo actualmente son los aceites de palma, soja y colza. Estos aceites también son utilizados en la alimentación humana, de manera que según algunos científicos y organismos internacionales, el uso de estos aceites para la producción de biocombustibles está provocando un aumento en los precios de los mismos además de tener que dedicar parte de la superficie cultivable para su producción. De este modo, se están buscando alternativas de materias primas viables para la producción de biodiésel que no compitan con la alimentación humana. Por otro lado, la reacción que da lugar al biodiésel se conoce con el nombre de transesterificación e implica la reacción de dos fases inmiscibles (alcohol de cadena corta y triglicéridos) por lo que para su consecución tienen que emplearse tanto calentamiento como agitación vigorosa dando lugar a largos tiempos de reacción y a gastos energéticos elevados. Una de las opciones utilizadas en los últimos años es asistir la reacción mediante la exposición a los ultrasonidos. En el presente trabajo se realizan transesterificaciones con aceites de *Camelina sativa*, *Ricinus communis* y *Sinapis alba* mediante una sonda ultrasónica en modo batch a una frecuencia fija de 20 kHz y con un ciclo útil y una amplitud optimizada dependiendo del aceite utilizado. Además, en el caso del aceite de *Sinapis alba* se realizó una reacción también en modo batch en un transductor a 195 kHz. En ambos casos, se consiguieron rendimientos superiores a 96.5% w/w que es el mínimo exigido por la normativa EN 14013 (incluida en la norma EN 14214) para que el biodiésel pueda ser comercializado sin mezclarse con diesel derivado del petróleo.

Palabras clave: FAME, sonicación, transesterificación.

1. Introducción

El constante aumento de los precios de los combustibles fósiles y la excesiva dependencia hacia los países productores de petróleo invitan a la búsqueda de combustibles alternativos útiles para motores de combustión interna. En este sentido, el biodiésel es un biocombustible producido a partir de aceites vegetales, grasas animales y aceite microbiano [1] que presenta algunas ventajas respecto al diésel convencional derivado del petróleo: i) presenta una baja toxicidad; ii) emite menos gases de efecto invernadero; iii) genera una menor contaminación acústica; y vi) presenta flash points superiores a su homólogo procedente del petróleo convirtiéndolo en un combustible más seguro [2]. Los triglicéridos presentes en los aceites son transformados en ésteres monoalquílicos de ácidos grasos a través de una reacción denominada transesterificación que conduce a la formación del biodiésel. Este proceso presenta principalmente dos inconvenientes: (1) lentitud, ya que se requieren largos tiempos de reacción para lograr conversiones significativas y (2) la necesidad de calentamiento y agitación vigorosa de la reacción mezcla para asegurar el contacto entre dos las fases inmiscibles que forman el sistema de reacción (alcohol de cadena corta y aceite). Aunque el diésel derivado del petróleo es económicamente más competitivo que biodiésel, el coste de producción de este último se puede reducir optimizando la síntesis del proceso.

Por esta razón, en los últimos años, con el objetivo de acelerar la reacción se ha valorado poner en juego energías alternativas distintas al calentamiento y la agitación. De esta manera, *los ultrasonidos* se han convertido en una de las energías alternativas más atractivas y con una mayor proyección industrial [3]. Los ultrasonidos consisten en ondas acústicas que se propagan en un medio material de manera que cuando se aplica la sonicación a la mezcla de reacción las moléculas que lo forman comienzan a vibrar chocando unas con las otras, como resultado, se produce un aumento de la temperatura y presión locales [4]. Este fenómeno es conocido como cavitación y su principal consecuencia es la generación de una emulsión en el medio de reacción de modo que aumenta la superficie de contacto entre las dos fases inmiscibles induciéndose una transferencia de masa de una fase a otra de manera más eficaz. Este hecho conduce a un aumento considerable de la velocidad de reacción (el tiempo de reacción se reduce del orden de horas a minutos), haciendo así posible también la reducción tanto de la cantidad de reactivos como de catalizador utilizados [5].

Por otra parte, las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel están siendo cada vez más variadas. De este modo, los aceites vegetales no comestibles se están convirtiendo en una alternativa cada vez más viable para la síntesis de biodiésel siendo cada vez más extensivo su uso [6]. En el presente trabajo se plantea como objetivo testar tres aceites vegetales no comestibles como son el aceite de *Camelina sativa*, ricino y *Sinapis alba* mediante sonicación para una posible mejora en el método de producción del biodiésel.

2. Materiales y métodos

2.1 Aceites vegetales

El aceite de *Camelina sativa* fue cedido por cortesía del Institute of Heavy Organic Synthesis "Blachownia" (Kędzierzyn-Koźle, Polonia). El aceite de ricino fue adquirido en el Laboratorio "Guinama" (Alboraya, España). El aceite de *Sinapis alba* fue cedido por el grupo de investigación de Cultivos Herbáceos (Universidad de Córdoba, Córdoba).

2.2 Reactivos para las reacciones de transesterificación, el análisis cromatográfico y la determinación de ácidos grasos

Para las reacciones de transesterificación, los reactivos utilizados fueron metanol (MeOH) e hidróxido de potasio (KOH) de Panreac Química (Barcelona, España). Para la determinación de FAME (Fatty Acid Methyl Esters), se empleó como patrón interno heptadecanoato de metilo adquirido en Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania); para de determinación del contenido mono-, di- y triglicéridos (MG, DG y TG, respectivamente) y glicerina, los reactivos utilizados fueron: metanol, piridina y n-heptano, los dos últimos suministrados por JT Baker (Center Valley, Pennsylvania, EE.UU.), mientras 1,2,4-butanotriol, glicerina, 1,2,3- tricaproil (tricaprino), N-metil-N-(trimetilsilil) y trifluoroacetamida (MSTFA) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Para la determinación de ácidos grasos, tanto el hexano y metilato de sodio fueron suministrados por Panreac.

2.3 Aparatos e instrumentos

Transesterificaciones sonicadas

Sonda de ultrasonidos

La sonda utilizada fue de la marca Branson -20 kHz y 450W- (Danbury, Connecticut, EE.UU.) de aleación de titanio (12.70 mm de diámetro) en un baño de agua a temperatura ambiente. Tanto el ciclo útil como la amplitud de la sonda son sintonizables.

Transductor

El dispositivo experimental consta de dos módulos: el primero es un generador multifrecuencia de ultrasonidos modelo E/805/T/M incluyendo transductores con distintas frecuencias sintonizables con posibilidad de sintonizar la amplitud del 10 al 60%. El segundo es un amplificador de la señal que suministra la energía al transductor acoplado. Ambos dispositivos suministrados por Meinhardt Ultraschalltechnik (Leipzig, Alemania).

Cromatógrafo y columnas

El instrumento utilizado para el análisis cromatográfico fue cromatógrafo modelo Clarus 500, adquirido de Perkin-Elmer (Shelton, Connecticut, EE.UU.). Por la determinación de FAME y composición en ácidos grasos, se utilizó una columna capilar SGE BPX70 (30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interior y 0.25 μm de película interna). Para la determinación de MG, DG, TG y glicerina se empleó una columna capilar SGE BPX5 (12 m de longitud, 0.32 de diámetro interior y 0.25 μm de película interna).

2.4 Métodos

Composición en ácidos grasos

La determinación de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales se llevó a cabo de acuerdo con la norma EN 14103. Se pesaron 0.1 g de aceite en un vial de 8 mL al que posteriormente se añadieron 5 mL de hexano. Después de agitar durante 30 s, se añadió 0.5 mL de una solución acuosa de metilato de sodio al 30% en volumen, después se agitó durante 3 min, se centrifugó extrayéndose una muestra de la capa superior [7].

Transesterificaciones sonicadas

Sonda ultrasónica

Los experimentos se llevaron a cabo en batch. 20 g de aceite de *Camelina sativa* o ricino se pesaron en un matraz. A continuación, se añadió la solución de hidróxido de potasio-metanol. Cada mezcla se sometió a ultrasonidos durante el tiempo programado con el diseño de experimentos establecido. Al final de cada experimento, las muestras de biodiésel fueron sometidas a centrifugación durante 4 min a 4000 rpm para separar la glicerina de los ésteres metílicos. Por último, se almacenaron dentro de un refrigerador a 4 ° C.

Transductor

Todos los experimentos se llevaron a cabo en batch introduciendo 15 g de aceite en el transductor junto con el metanol y la cantidad de catalizador. La amplitud seleccionada fue del 40 % y la frecuencia de trabajo seleccionada fue de 195 kHz. Las muestras obtenidas se centrifugaron durante 4 minutos a 4.000 rpm manteniéndose en frigorífico a 4 ° C para el posterior análisis cromatográfico.

Metodología de superficies de respuesta

La metodología de superficies de respuesta, es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas de diseño experimental, métodos de regresión y optimización de procesos. La base está en encontrar niveles óptimos de un factor sobre una respuesta. Se hacen pocos experimentos y se enfoca la atención sobre los niveles donde la respuesta es óptima por lo que se considera una experimentación secuencial. Su nacimiento se desarrolló alrededor de la ingeniería química, por la necesidad de encontrar un modelo que correlacionaras diversos factores influyentes en los procesos de reacción química [8].

3. Resultados y discusión

La composición en ácidos grasos de cada aceite se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición en ácidos grasos de los aceites vegetales.

Composición en ácidos grasos de los aceites empleados			
	<i>Camelina sativa</i>	Ricino	<i>Sinapis alba</i>
Palmítico (C16:0)	5.04	1.1	2.70
Estearico (C18:0)	2.15	1.3	-
Oleico (C18:1)	15.65	3.6	14.96
Linoleico (C18:2)	18.88	4.4	7.87
Linolénico (C18:3)	38.15	0.7	11.99
Ricinoleico (C18-OH)	-	88.8	-
Eicosenoico (C20:1)	15.21	-	4.72
Behénico (C22:0)	1.50	-	-
Erúxico (C22:1)	3.42	-	54.43
Nervónico (C24:1)	-	-	3.33

3.1 Aceite de *Camelina sativa*

Se aplicó un diseño de superficie de respuesta de tres niveles para estudiar los efectos de dos parámetros (la cantidad de catalizador y el ciclo de ultrasonidos) en 12 experimentos, incluyendo 3 puntos centrales por bloque y 6 grados de libertad. La variable de respuesta fue el contenido en FAME. Los valores de ciclo útil y de la amplitud fueron seleccionados teniendo en cuenta estudios previos (70 y 50% respectivamente) [9]. En la Tabla 2 se muestran los rendimientos obtenidos.

Tabla 2: Diseño de experimentos y rendimientos en FAME obtenidos para biodiésel de *Camelina sativa*.

Experimento	Concentración de catalizador (% p/p)	Ciclo de ultrasonidos ¹	Rendimiento en FAME (% p/p)
1	1	2	90.18
2	1	2	93.08
3	1	2	93.54
4	1	3	93.02
5	1.20	3	97.08
6	1.20	2	93.03
7	1	2	96.03

8	0.80	2	83.12
9	1	1	88.57
11	1.20	1	91.03
12	0.80	3	88.33

¹Entendiendo por ciclo de ultrasonidos por la sonicación de 1 min y 16 s de la mezcla de reacción y 1 minuto de parada para evitar sobrecalentamiento

En la Figura 1 se muestra el gráfico de superficie de respuesta de los resultados. Como puede observarse, se obtiene un máximo para la concentración del catalizador en torno al 1.1% p/p, mientras que en el caso del número de ciclos de ultrasonidos no se observa máximo alguno, sino una tendencia ascendente que sugiere aumentar más aún el ciclo de ultrasonidos (tiempo efectivo de reacción). Solamente uno de los experimentos seleccionados (el número 5) proporcionó un rendimiento superior al límite mínimo establecido por la norma EN 14214 de 96.5% en p/p.

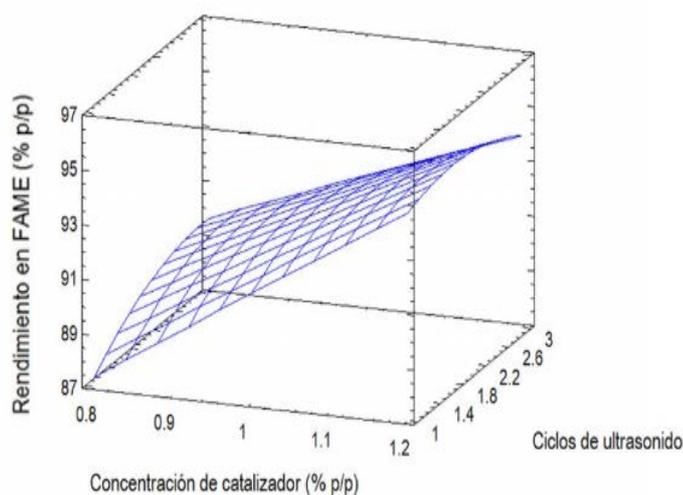


Figura 1. Gráfico de superficie de respuesta para biodiésel de *Camelina sativa*.

3.2 Aceite de ricino

En el caso del aceite de ricino también se aplicó un diseño de superficie de respuesta de tres niveles para estudiar los efectos de dos parámetros (la cantidad de catalizador y el ciclo de ultrasonidos) en 12 experimentos, incluyendo 3 puntos centrales por bloque y 6 grados de libertad. La variable de respuesta fue el contenido en FAME. Los valores de ciclo útil y de la amplitud fueron seleccionados teniendo en cuenta estudios previos (70 y 40% respectivamente) [10]. En la Tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos.

Tabla 3: Diseño de experimentos y rendimientos en FAME obtenidos para biodiésel de ricino.

Experim ento	Concentración de catalizador (% p/p)	Ciclo de ultrasonidos ¹	Rendimiento en FAME (%p/p)
1	1.1	1	78.77
2	1.1	3	80.36

3	1.1	2	77.76
4	1.1	2	77.37
5	1.4	2	81.39
6	0.8	2	77.24
7	1.4	3	86.03
8	0.8	3	78.19
9	0.8	1	77.54
10	1.1	2	77.69
11	1.1	2	78.47
12	1.4	1	80.96

¹Entendiendo por ciclo de ultrasonidos por la sonicación de 1 min y 16 s de la mezcla de reacción y 1 minuto de parada para evitar sobrecalentamiento

En este caso ninguno de los experimentos proporciona un rendimiento superior al 96.5 % p/p por lo que la materia prima es de una calidad inferior a la *Camelina sativa* teniendo en cuenta los rendimientos obtenidos y que la cantidad de catalizador utilizada es incluso ligeramente superior. En la Figura 2 se muestra la influencia de la concentración de catalizador y el ciclo de ultrasonidos. Como puede observarse, se obtiene un máximo para la concentración del catalizador en torno existe una tendencia ascendente que sugiere aumentar más la concentración de catalizador esperando rendimientos superiores. En el caso del ciclo de ultrasonidos se da un mínimo para valores ligeramente superiores a un ciclo, después se da una tendencia ascendente.

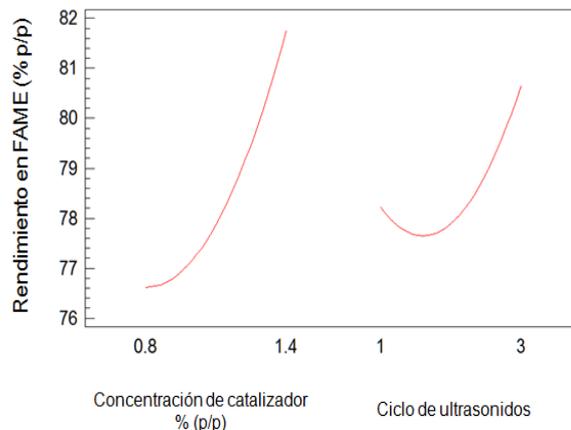


Figura 2: Efecto de la concentración de catalizador y del ciclo de ultrasonidos en el rendimiento en FAME

3.3 Aceite de *Sinapis alba*

Se llevó a cabo un experimento cinético donde se hizo reaccionar el aceite con metanol e hidróxido de potasio a tiempos de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos a temperatura ambiente. La relación molar metanol:aceite, la cantidad de catalizador y los tiempos de reacción se seleccionaron teniendo en cuenta estudios previos de producción biodiésel [11-13]. Estos fueron 5:1 y 1.1% p/p respectivamente. Los rendimientos de FAME en función del tiempo de reacción se muestran en la Figura 3.

[1]

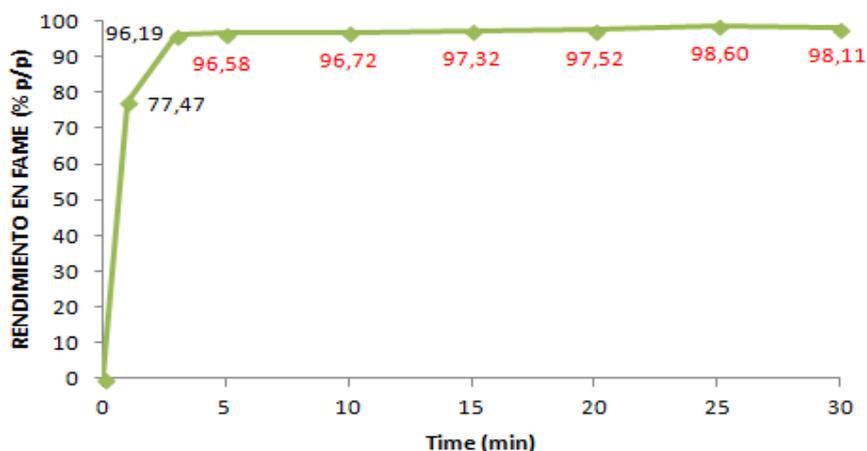


Figura 3: Estudio cinético para el aceite de *Sinapis alba*.

Observando los resultados obtenidos, para un tiempo de reacción de cinco minutos, se alcanza un rendimiento en FAME de 96.58%, por lo que se cumpliría la normativa vigente en materia de biodiésel para automoción. Para tiempos de reacción superiores, el rendimiento en FAME aumenta hasta alcanzar su meseta entre 25 y 30 minutos de reacción.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se han llevado a cabo transesterificaciones sonicadas en modo lote o "batch" de distintos aceites no comestibles. Los resultados muestran que los aceites de *Camelina sativa* y *Sinapis alba* proporcionan rendimientos por encima de la norma EN 14214 para tiempos de reacción no superiores a 5 minutos, lo que mejora los resultados obtenidos para estos aceites considerando datos reportados de transesterificación convencional para estos mismos aceites. En el caso del aceite de ricino se obtuvieron rendimientos siempre inferiores al 96.5% lo que sugiere que en este caso el biodiésel de ricino obtenido podría ser mezclado con diésel convencional para ser comercializado como carburante.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado tanto por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (ENE2010-15159 y ENE2013-47769-R) como por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía (TEP-4994).

[2] 6. Referencias

- [1] PINZI, S., LEIVA-CANDIA, D.E., GARCÍA, I.L., REDEL-MACÍAS, M.D., DORADO, M.P. *Latest trends in feedstocks for biodiesel production*. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2014, vol. 8, pp. 126-43.
- [2] REDEL-MACÍAS, M.D., PINZI, S., RUZ, M.F., CUBERO-ATIENZA, A.J., DORADO, M.P. *Biodiesel from saturated and monounsaturated fatty acid methyl esters and their influence over noise and air pollution*. Fuel, 2012, vol. 97, pp. 751-6.
- [3] VELJKOVIĆ, V.B., AVRAMOVIĆ, J.M., STAMENKOVIĆ, O.S. *Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, vol. 16, pp. 1193-209.
- [4] SUSLICK, K.S. *The chemical effects of ultrasound*. Scientific American, 1989, vol. 260, pp. 80-6.
- [5] SINGH, A.K., FERNANDO, S.D., HERNANDEZ, R. *Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication*. Energy & Fuels, 2007, vol. 21, pp. 1161-4.

- [6] SIMS, R.E.H., MABEE, W., SADDLER, J.N., TAYLOR, M. *An overview of second generation biofuel technologies*. Bioresource Technology, 2010, vol. 101, pp. 1570-80.
- [7] SÁNCHEZ-AVILA, N., MATA-GRANADOS, J.M., RUIZ-JIMÉNEZ, J., LUQUE DE CASTRO, M.D. *Fast, sensitive and highly discriminant gas chromatography-mass spectrometry method for profiling analysis of fatty acids in serum*. Journal of Chromatography A, 2009, vol. 1216, pp. 6864-72.
- [8] SALAMATINIA, B., MOOTABADI, H., BHATIA, S., ABDULLAH, A.Z. *Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach*. Fuel Processing Technology, 2010, vol. 91, pp. 441-8.
- [9] SÁEZ-BASTANTE, J., ORTEGA-ROMÁN, C., PINZI, S., LARA-RAYA, F.R., LEIVA-CANDIA, D.E., DORADO, M.P. *Ultrasound-assisted biodiesel production from Camelina sativa oil*. Bioresource technology, 2015, vol. 185, pp. 116-24.
- [10] SÁEZ-BASTANTE, J., PINZI, S., JIMÉNEZ-ROMERO, F.J., LUQUE DE CASTRO, M.D., PRIEGO-CAPOTE, F., DORADO, M.P. *Synthesis of biodiesel from castor oil: Silent versus sonicated methylation and energy studies*. Energy Conversion and Management, 2015, vol. 96, pp. 561-7.
- [11] SÁEZ-BASTANTE, J., PINZI, S., REYERO, I., PRIEGO-CAPOTE, F., LUQUE DE CASTRO, M.D., DORADO, M.P. *Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating*. Fuel, 2014, vol. 131, pp. 6-16.
- [12] CIUBOTA-ROSIE, C., MACOVEANU, M., MARÍA FERNÁNDEZ, C., JESÚS RAMOS, M., PÉREZ, A., MORENO, A. *Sinapis alba seed as a prospective biodiesel source*. Biomass & Bioenergy, 2013, vol. 51, pp. 83-90.
- [13] SÁEZ-BASTANTE, J., PINZI, S., ARZAMENDI, G., LUQUE DE CASTRO, M.D., PRIEGO-CAPOTE, F., DORADO, M.P. *Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel*. Fuel, 2014, vol. 125, pp. 183-91.