

Pretratamientos de grasa residual de cocción de alimentos para la producción de biodiesel

Pretreatments of residual cooking fats for biodiesel production

Carlos Miguel Cordoví-Felipe^I, Anselmo Enrique Ferrer-Hernández^{II},
Julio Sancho Linhares Teixeira-Militão^{II}

I. Universidad Tecnológica de La Habana. Facultad de Ingeniería Química. La Habana. Cuba

II. Fundação Universidade Federal de Rondônia. Faculdade de Química. Rondonia. Brasil

Correo electrónico: ccordovi69@quimica.cujae.edu.cu

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



Recibido: 5 de diciembre de 2016

Aceptado: 4 de abril de 2017

Resumen

Fue estudiado el pretratamiento de grasa residual de cocción de alimentos de alto índice de acidez con el fin de utilizarla como materia prima en la producción de biodiesel. Fueron estudiados tres métodos para el pre-tratamiento de la grasa: la esterificación de ácidos grasos libres, la neutralización de ácidos grasos libres y el exceso de catalizador en la reacción de transesterificación. En la obtención del biodiesel se usó la reacción de transesterificación alcalina con etanol anhidro como reactivo y NaOH. como

catalizador. Como conclusión, se produjo el biocombustible a partir de las grasas tratadas por los tres métodos estudiados, la presencia de los ésteres etílicos característicos del biodiesel fue comprobada por cromatografía gaseosa.

Palabras claves: grasas residuales de hornos, pretratamiento de grasas, esterificación, neutralización, biodiesel.

Abstract

It was studied the pre-treatment of residual fat cooking food of high acidity index in order to use it as raw material in the production of biodiesel. Three methods were studied for pre-treatment of fat: esterification of free fatty acids, neutralization of free fatty acids and excess catalyst in transesterification reaction. In biodiesel production, alkaline transesterification reaction was used with anhydrous ethanol as the reagent and NaOH as catalyst. As a

conclusion, the biofuel was produced from the fats treated by the three methods studied; the presence of the ethyl esters characteristic of the biodiesel was verified by gas chromatography.

Key words: ovens fatty residual, pretreatment of fats, esterification, neutralization, biodiesel.

Introducción

La mayor parte de la producción de biodiesel se obtiene a partir de los aceites vegetales, los que son considerados también fuentes proteicas. Esto acarrea el dilema entre su utilización en la alimentación o como fuente de energía. Así, el uso de la grasa animal descartable como materia prima para la producción de biodiesel contribuye a los beneficios medioambientales y socioeconómicos generados por esta tecnología limpia [1].

En tiempos recientes se ha investigado mucho en la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales, aceites residuales usados en la freidura de alimentos y grasas de animales obtenidas en instalaciones de sacrificio [2-5].

Sin embargo la producción de biodiesel a partir de grasas obtenidas durante el proceso de cocción de alimentos en hornos de cocina industriales no ha tenido esta atención, no fueron encontradas publicaciones vinculadas con la investigación bibliográfica. Los aceites residuales usados en la freidura de alimentos se entiende que es lo más cercano, en cuanto a propiedad física y química, a la materia prima usada en este trabajo; razón por la cual, los trabajos con la misma son los más referenciados. El alto grado de acidez que presenta la grasa escurrida de los hornos de cocción de alimentos no permite su uso directo como materia prima en la producción de biodiesel sin embargo, con un pre-tratamiento adecuado se hace posible su utilización en este proceso lo que da una alternativa de solución al problema que se crea con la disposición de este material.

El objetivo general que se persigue en este trabajo es estudiar sistemas de pre tratamiento de las grasas provenientes de los hornos de cocción de alimentos con el fin de reducir su índice de acidez y permitir su uso como materia prima en la producción de biodiesel.

Métodos y Materiales

Las grasas colectadas como materia prima para el desarrollo de este estudio son de procedencia, fundamentalmente animal, de composición variada. Las proporciones de ácidos grasos de las diferentes grasas de origen animal se muestran en la tabla 1 [6].

Tabla 1. Proporciones de ácidos grasos

Perfil de ácidos grasos		Mantequilla	Sebo	Manteca	Grasa mezcla	Grasa de pollo
	C _{<14}	12,5	*tr	tr	tr	tr
Mirístico	C _{14:0}	11,3	3,2	1,5	2,0	1,0
Palmítico	C _{16:0}	27,5	25,0	23,7	23,5	21,6
Palmitoleico	C _{16:1}	3,1	3,2	3,0	3,3	5,4
Estearico	C _{18:0}	10,6	21,1	13,0	15,0	7,4
Oleico	C _{18:1}	26,4	38,3	44,0	43,0	44,0
Linoleico	C _{18:2}	2,2	2,2	10,0	>7,5	19,0
Linolénico	C _{18:3}	tr	tr	0,8	0,8	1,2

tr: trazas

Se observa que los ácidos grasos fundamentales componentes de las grasas bovinas y porcinas son: el palmítico, el estearico y el oleico, en el caso de la grasa de pollo el linoleico tiene también alta proporción y no así el estearico.

Las grasas residuales de los hornos de cocción utilizadas como materia prima, fueron pasadas por filtro de algodón para la remoción de impurezas y se les mantuvo durante media hora a 105 °C con el fin de eliminar la posible humedad presente. Fueron almacenadas en un lote para la conducción de las reacciones

A la materia prima colectada, se le hizo análisis de densidad, grado de acidez y pH con los resultados siguientes: 0,904 g/mL 3,24 % y 6 respectivamente. Los reactivos utilizados en las experiencias de esterificación y transesterificación fueron: ácido sulfúrico concentrado, metanol, etanol absoluto, éter di-etílico, ácido clorhídrico concentrado, todos para análisis. El NaOH (95 % de pureza) y el KOH (80 % de pureza mínima) para análisis fueron los utilizados en las experiencias. El etanol anhidro usado en las reacciones de transesterificación y el NaCl usado fueron de carácter comercial.

Métodos analíticos

El grado de acidez de la materia prima y del biodiesel obtenido en las diferentes reacciones se determinó a través de titulación con solución etanólica de KOH 0,1 N, disolviendo la muestra en solución de éter etílico y etanol anhidro 1:1, utilizando solución etanólica de fenolftaleína al 1 % como indicador.

Para determinar la cantidad de catalizador en exceso de la cantidad standard definida para la transesterificación (0,4 % del peso de la grasa), se hizo el proceso de titulación de 1 gramo de grasa tratada disuelta en solución 1:1 de éter etílico y etanol anhidro con solución de NaOH al 0,1 % en peso, en presencia de solución etanólica de fenolftaleína al 1 %.

Esterificación

El proceso de esterificación se desarrolla con el fin de disminuir el grado de acidez de las grasas [7, 8]. Se conoce que el límite del grado de acidez para su utilización como materia prima en la producción de biodiesel debe ser de 2 a 3 % como máximo. En las reacciones se utilizó metanol absoluto como reactivo y ácido sulfúrico concentrado como catalizador. La reacción general de esterificación se muestra en la figura 1:

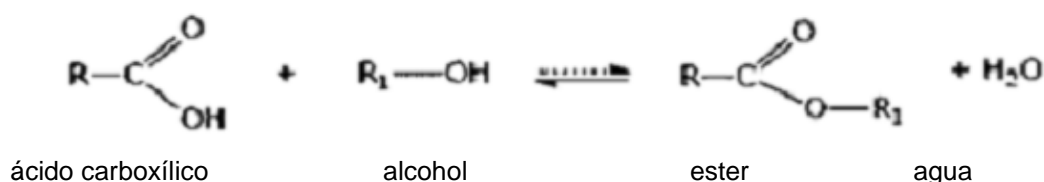


Fig. 1. Reacción general de esterificación

Considerando las diferentes experiencias en reacciones de esterificación de diversos investigadores en este campo [8 -11] se decidió comenzar los experimentos con bajas concentraciones de catalizador y de metanol y de acuerdo a los resultados ir incrementando las mismas. De acuerdo con los investigadores citados previamente, el aumento de la concentración de metanol favorece el completamiento de la reacción evitándose así la reacción inversa.

Las reacciones de esterificación fueron conducidas en un erlenmeyer de vidrio borosilicatado y una plancha de calentamiento con agitación y temperatura controlada entre 55 °C y 65 °C. Después del tiempo de la reacción de 1 hora, la mezcla reaccionante fue colocada en un embudo separador dejándose reposar por un período de dos horas. Se presentó una capa oscura y delgada sobre la superficie del líquido, la que fue separada. Se tomó muestras de la mezcla reaccionante por el fondo del embudo y se determinó su grado de acidez. Previo al proceso de transesterificación, la grasa esterificada fue sometida a una etapa de secado con sulfato de sodio anhidro, 3 % en peso de la grasa tratada

Transesterificación

La transesterificación es una reacción de un lípido con un alcohol de cadena corta, preferentemente metanol o etanol, en presencia de un catalizador ácido o básico, formando ésteres como productos principales y glicerol o glicerina como sub producto [9-11]. En la figura 2 se muestra de forma general la ecuación de transesterificación.

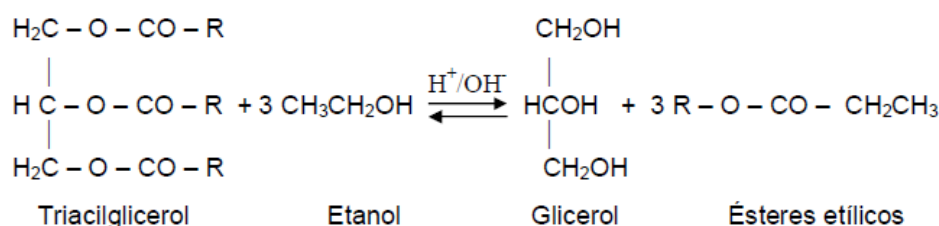


Fig. 2. Ecuación general de transesterificación

En este trabajo la reacción de transesterificación se estudió a través de catálisis básica con NaOH como catalizador y etanol anhidro como reactivo.

Las reacciones de transesterificación fueron conducidas en un erlenmeyer de vidrio borosilicato y una plancha de calentamiento con agitación y temperatura controlada. El catalizador fue disuelto en el etanol a 50 °C mediante agitación magnética, y adicionado a la grasa. La reacción se efectuó a una temperatura entre 55 °C y 65 °C. Después del tiempo de la reacción de 1 hora, la mezcla reaccionante fue colocada en un embudo separador.

Se realizaron 3 reacciones de esterificación con sus correspondientes reacciones de transesterificación con una réplica en cada caso, las proporciones usadas de reactivos en las reacciones de esterificación y de transesterificación, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Proporciones de reactivos

No.	Esterificación			Transesterificación		
	Vol. de grasa (mL)	Vol. de metanol (mL)	Vol. de ác.sulfúrico (mL)	Vol. de grasa(mL)	Vol. de etanol (mL)	Masa de catalizador (g)
1	100	7	0.06	80	48	0,48
2	100	7	0,60	60	36	0,36
3	100	14	0,12	85	34	0,51

Neutralización

Para el segundo proceso de tratamiento de la materia prima utilizada en este trabajo para neutralizar los AGL presentes en la misma, fue adoptada la metodología propuesta en [12], para neutralizar aceites y grasas de acuerdo a su grado de acidez con soluciones de diferentes concentraciones de NaOH y subsecuente elevación de la temperatura para quebrar las emulsiones que se formen en el proceso de agitación. En la Tabla 3 se muestran las proporciones de catalizador y temperatura a usar de acuerdo al porcentaje de ácidos grasos libres presentes en la grasa.

Tabla 3. Proporciones de catalizador y temperatura de acuerdo al grado de acidez

Grado de acidez	Concentración de solución de NaOH (%)	Temperatura final de la grasa (°C)
1-1,5	3-5	90-95
1,5-3	5-10	65-70
3	12-18	50-55

En este caso el grado de acidez de la grasa es superior al 3% por lo que la solución de NaOH que corresponde es la de 12 %. De acuerdo a la metodología propuesta se debe elevar la temperatura hasta (55 °C

a 65 °C). Se utilizó para la solución de NaOH un volumen igual al 10 % del volumen de la grasa. Se experimentó con tres volúmenes diferentes de grasa, 50, 100 y 150 ml. En la tabla 4, se muestran las proporciones de los reaccionantes en el tratamiento de la grasa y en la reacción de transesterificación

Tabla 4. Proporciones de reaccionantes

No.	Tratamiento de la grasa		Transesterificación		
	Grasa (ml)	Solución NaOH al 12 % (ml)	Grasa (ml)	Etanol anhidro (ml)	NaOH (g)
1	50	5	-----	-----	-----
2	100	10	-----	-----	-----
3	150	15	80	32	32

Determinación del exceso de catalizador a usar

Aunque esta técnica no responde propiamente a un procedimiento de tratamiento previo de la materia prima y si de neutralización de los ácidos grasos libres durante la reacción de transesterificación, el autor consideró propicio incluirla dentro de las opciones a estudiar, por cuanto el resultado de su aplicación podría ser considerado también una solución al problema principal de disposición de la grasa que nos ocupa.

El procedimiento seguido se muestra en el acápite de Métodos Analíticos mostrado anteriormente en esta sección. Las proporciones de los reaccionantes en la transesterificación se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Proporciones de reaccionantes

No	Grasa (ml)	Etanol (ml)	NaOH (g)
1	50	20	0,2 + 0,3
2	100	40	0,4 + 0,6
3	150	60	0,6 + 0,9

Cromatografía gaseosa

Los análisis cromatográficos realizados para determinar la composición del biodiesel obtenido fueron realizados en un cromatógrafo gaseoso (GC- 17 A) Shimadzu, equipado con un detector de ionización de llama (FID) a 300 °C y un sistema de inyección *Split* a 280 °C en una relación 1:30 para el volumen de inyección de 1 µL. Se utilizó nitrógeno como gas auxiliar e hidrógeno como gas de arrastre con una velocidad lineal media de 35 cm/s. La columna utilizada fue del tipo NST- 100 (polietilenglicol) de dimensiones 25 m x 0,25 mm x 0,25 µm, con temperatura de horno isotérmica de 190 °C.

Resultados y Discusión

Esterificación y transesterificación

Los grados de acidez obtenidos en las experiencias de las reacciones de esterificación y transesterificación desarrolladas a continuación una de la otra, se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Grados de acidez en los productos finales

No	Esterificación. Grado de acidez (%)	Transesterificación. Grado de acidez (%)
1	1,53	3,14
2	1,27	3,60
3	1,27	1,09

Se puede observar, de la tabla anterior, que en todos los casos el grado de acidez obtenido en la reacción de esterificación disminuyó sustancialmente con respecto al valor inicial de la grasa, 3,24 %, sin embargo al desarrollarse la reacción de transesterificación, en las dos primeras experiencias el grado de acidez retoma prácticamente su valor inicial, en las réplicas realizadas se repite este comportamiento.

En la experiencia No.2, se aumentó ostensiblemente la masa de catalizador y en la experiencia No.3 se duplicó la cantidad de metanol y de catalizador usado en la experiencia anterior, estos ajustes fueron realizados buscando neutralizar la reversibilidad de la reacción de esterificación y no permitir la reproducción de los AGL durante la reacción de transesterificación. La experiencia No.3 brindó resultados aceptables de acuerdo a los objetivos propuestos en el trabajo.

Se entiende que en la esterificación en las experiencias No. 1 y 2, la proporción de metanol fue baja dando lugar a la reacción inversa reproduciéndose los AGL ya neutralizados. El exceso de metanol y de ácido sulfúrico aplicados en la experiencia No.3, lograron evitar esta reacción inversa.

Neutralización

El proceso de neutralización de los AGL de la grasa residual de los hornos de cocción de alimentos se desarrolló de acuerdo a la metodología propuesta para los tres volúmenes de grasa seleccionados, observándose fuertes dificultades en el proceso de separación de emulsiones producidas en las grasas tratada. Se decidió realizar la transesterificación solo con la muestra No. 3. Los grados de acidez resultantes se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados del proceso de neutralización

No	Tratamiento		Transesterificación	
	Grasa (mL)	Grado de acidez (%)	Grasa (ml)	Grado de acidez (%)
1	50	0,60	-----	-----
2	100	0,27	-----	-----
3	150	0,29	80	0,73

Como puede observarse la reducción en el grado de acidez de la grasa es notable y el resultado en la transesterificación sigue esta tendencia. Las dificultades en la operación con la grasa serán analizadas posteriormente en el acápite de lavados.

Exceso de catalizador

Los resultados obtenidos en la aplicación de este procedimiento se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados del procedimiento de cálculo de exceso de catalizador

No	Grasa (ml)	Grado de acidez (%)
1	50	2,000
2	100	1,987
3	150	1,980

El grado de acidez logrado en las diferentes reacciones de transesterificación correspondiente fue igual o menor que el 2 % en todos los casos.

Separación y lavados de la mezcla resultante de la reacción de transesterificación

Es necesario apuntar que en todas las reacciones de transesterificación desarrolladas, no se presentó, de modo natural, la separación de las fases de ésteres etílicos y glicerina e impurezas presentes en el producto de la reacción, siendo necesario un agente separador para lograr dicha separación de fases.

Se utilizó como agente separador y a la vez neutralizador del exceso de catalizador presente en la mezcla resultante de la reacción, una solución de HCl concentrado al 0,5 % en volumen. El volumen de solución usada fue de un 10% al 50% de la mezcla a separar. Los resultados obtenidos fueron positivos en todos los casos, el tiempo de reposo en el embudo separador osciló entre 30 y 60 minutos.

Se realizaron lavados de agitación manual con agua destilada a los ésteres etílicos separados en el proceso de decantación, tanto a temperatura ambiente como a 40 y 50 °C con el fin de eliminar las impurezas presentes (restos de la materia prima, jabón producido en el proceso, restos de glicerina, etc), provocándose la presencia de emulsiones que se mantuvieron hasta períodos de más de 12 horas, tiempo límite de reposo fijado por el autor. Ante esta situación se decidió usar soluciones de NaCl saturadas para el rompimiento de las emulsiones presentes en los lavados con agua destilada, ambas a 50 °C . Por lo general se necesitaron alrededor de 4 lavados con un tiempo de reposo de 30 a 60 minutos

Hay que señalar que en la vía de neutralización se hizo necesario elevar la temperatura por encima de los 70 °C para lograr la eliminación de las emulsiones que se formaron, fue un proceso de separación y lavado de fases muy diferente al proceso de las otras dos vías.

Análisis de los cromatogramas obtenidos

Se tomaron muestras del biodiesel obtenido en la experiencia 3 del proceso de esterificación-transesterificación, la experiencia 3 del proceso de neutralización y de la experiencia 3 correspondiente al uso de exceso de catalizador, las que ofrecieron resultados aceptables en cuanto a la posibilidad de producir biodiesel con la materia prima estudiada en este trabajo y se obtuvo un cromatograma gaseoso de cada una, cuyos resultados se muestran en la figura 3, donde FAEE 13, FAEE 14 y FAEE 15, representan la preparación con esterificación, neutralización y exceso de catalizador respectivamente.

Se puede observar la presencia de los ésteres etílicos de los ácidos grasos palmítico (16), esteárico (18), el oleico monoinsaturado (18:1) y el linoleico disaturado (18:2) en su orden de aparición. Se señala que en el cromatograma de la vía de neutralización se observa la presencia de otros picos que afectan la pureza del producto obtenido. Las proporciones de los ácidos grasos presentes en las muestras analizadas presentan un alto contenido de ácido esteárico y ácido oleico, por lo que se asume que esta proporción está influida por los

otros alimentos que se usan el proceso de cocción y por la forma de selección de la muestra. Las proporciones aproximadas obtenidas mediante integración gráfica de los picos son las siguientes:

Ácido palmítico	16 %
Ácido esteárico + ácido oleico	80 %
Ácido linoleico	3,9 %

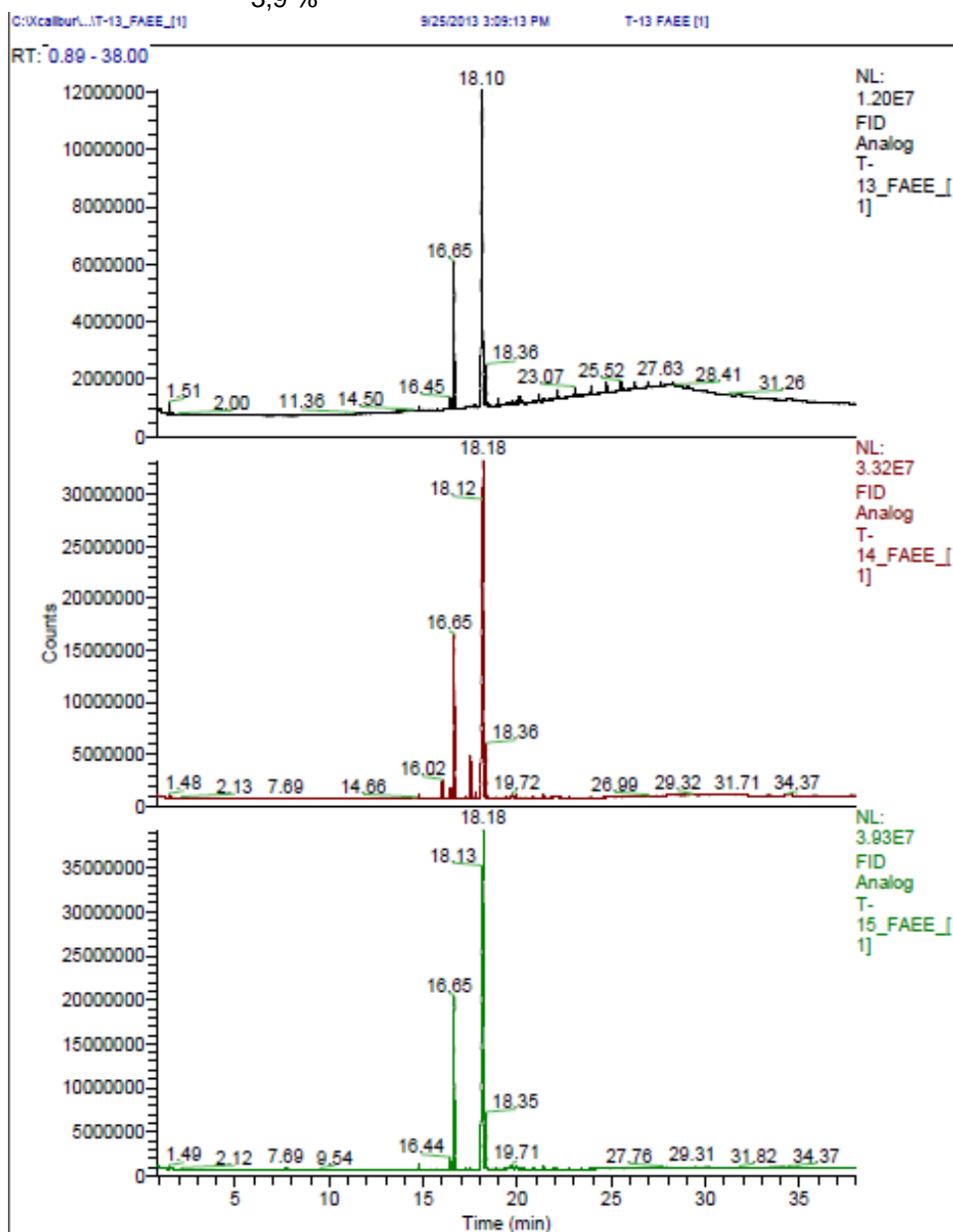


Fig. 3. Resultados de los cromatogramas gaseosos

Conclusiones

En las reacciones de transesterificación con etanol anhidro, no se produce separación espontánea de las fases correspondientes a los ésteres etílicos y la glicerina. La adición de una solución al 0,5% de HCl concentrado, provoca la separación de las fases.

La reacción de esterificación es adecuada para la reducción de los ácidos grasos libres en grasas, siempre que sean aplicados procesos de secado y limpieza que eliminen residuos de la reacción y agua productos de la reacción.

Para el grado de acidez de la materia prima estudiada, el exceso de catalizador en la reacción de transesterificación ofreció resultados favorables así como el proceso de lavado de los ésteres obtenidos.

En los lavados de los ésteres obtenidos siempre se produjeron emulsiones que no decantaron de por sí en el tiempo acostumbrado para este proceso. La utilización de soluciones saturadas de NaCl para quebrar estas emulsiones fue muy eficaz.

Referencias

1. Langer M, Severgnine K. Grasa animal: um novo destino; um novo combustível. *Unoesc & Ciência*. 2011;2(2):157-64.
2. Guerrero A, Anguebes F, Castelán M, et al. Optimización de la síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq). *Agrociencia*. 2013;47(13):40-9.
3. García M, Gandón J, Maqueira Y. Estudio de la obtención de biodiesel a partir de aceite comestible usado. *Revista de Tecnología Química*. 2013;33(2):134-8.
4. Césare MFC, L, Beteta V, et al. Evaluación de la purificación de biodiésel en la etapa final de producción. *Rev Soc Quím*. 2010;76(1):25-33.
5. Bocanegra JP, Malagón DH, López LF. Obtención de biodiesel a partir de aceite usado de cocina por trans-esterificación. *Ambiente y Desarrollo*. 2015;19(1):48-59.
6. FEDNA. Fundación española para el desarrollo de la nutrición animal. *Grasas de origen animal*. España: FEDNA; 2015. [Citado marzo 2016]. Disponible en: http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/grasas-de-origen-animal-
7. Sengling C, da Silva Colonelli T, da Silva C, et al. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. *Ambiência Guarapuava*. 2012 (3):901 - 8.
8. Medina M, Ospino Y, Tejada L. Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. *Revista Luna Azul*. 2015;40:25-34.
9. Castellar G, Ángulo E, Cardozo B. Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Revista Prospectiva*. 2014;12(2):90-104.
10. Bulla Pereira E, Sierra F, Guerrero C. Producción de biodiésel usando aceites residuales de fritura y etanol por catálisis alcalina. *Ingeniería Solidaria*. 2014;10(17):61-9.
11. Marcano L, Machillanda E, Sojo M, et al. Estudio de la obtención de biodiesel a partir de productos secundarios de la reacción de transesterificación de aceites residuales de cocina. *Revista de la Facultad de Ingeniería*. 2014;29(1):32-43.
12. Moretto E, Fett R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo, Brasil: Editora Varela; 1998.