

ANÁLISIS DE BIODIESEL PREPARADO A PARTIR DE RESIDUOS DE ACEITE DOMÉSTICO, MEDIANTE RMN

Juan Carlos Cedrón^{1*}, Arturo Moncada¹, Piero Mendoza¹

RESUMEN

Se preparó biodiesel a partir de residuos de aceite doméstico, mediante la reacción de transesterificación usando etanol. El rendimiento de la reacción fue del 78%, y el producto obtenido fue caracterizado por sus propiedades fisicoquímicas. Un análisis detallado del espectro de ¹H-RMN permitió calcular que la conversión de triglicéridos en ésteres monoalquilados fue del 98,82%, lo cual indica que el biodiesel tiene la calidad recomendada. Se propone el método de transesterificación como una aplicación importante para producir biodiesel a partir de los residuos de aceite.

Palabras clave: Biodiesel, transesterificación, residuos de aceite, RMN.

ABSTRACT

Biodiesel was prepared from domestic oil wastes, using the transesterification reaction with ethanol. Yield was 78% and the product was characterized by its physicochemical properties. A detailed analysis of the ¹H-NMR spectrum indicated that conversion of triglycerides into mono-alkyl esters was 98.82%, revealing the recommended quality for the biodiesel. Transesterification can be used as an important method to produce biodiesel from domestic oil wastes.

Keywords: Biodiesel, transesterification, oil waste, NMR.

INTRODUCCIÓN

En nuestros tiempos es común el uso de aceites vegetales para la cocción de alimentos. Una vez preparadas las frituras, los residuos suelen tirarse por los lavatorios, sin darles ningún tratamiento o descartándolos adecuadamente. Es sabida la alta contaminación de aguas debido a residuos oleosos: un litro de aceite es capaz de convertir un millón de litros de agua potable en agua inutilizable¹. Aunque el problema en las casas no parece grave, debido a las pocas cantidades que suelen descartarse, es un gran problema general si sumamos todos los residuos que se generan en una ciudad muy poblada. Por otro lado, el uso prolongado de un mismo aceite para freír puede traer problemas para la salud, al generarse productos de oxidación dañinos para la salud, tales como epóxidos, aldehídos, etc².

La fabricación de biodiesel surge como una posibilidad para aprovechar los residuos de aceite doméstico. El biodiesel es un éster monoalquilado de los ácidos grasos, que se prepara mediante la reacción de transesterificación entre el aceite y un alcohol, por métodos ampliamente conocidos (figura 1)^{3,4}. El producto obtenido puede emplearse como aditivo de combustibles, con un valor económico añadido. El biodiesel suele caracterizarse por su densidad, viscosidad y otras propiedades físicas⁵, pero resulta complicado determinar exactamente cuál es el porcentaje de conversión de los triglicéridos en ésteres

¹ Universidad de Ingeniería & Tecnología (UTEC). Av. Cascanueces 2221 Santa Anita, Lima 43 – Perú.
* jcedron@utec.edu.pe

monoalquilados. Y justamente los residuos de monoglicéridos y diglicéridos en el biodiesel afectan su calidad, debido a que suelen precipitar y ocasionar turbidez en el producto final⁶. Las normas internacionales regulan el contenido de mono-, di- y triglicéridos en el biodiesel en un 1,2% en peso como máximo⁷. Por tanto, es necesario tener un método de análisis rápido y seguro para medir la calidad del biodiesel. La resonancia magnética nuclear de hidrógeno surge como una interesante posibilidad, puesto que se aprovecha que algunas de las señales de los ésteres monoalquilados no se superponen con las señales de los glicéridos⁸. En efecto, la RMN ha sido usada efectivamente para el análisis de reacciones de transesterificación de aceite, proporcionando un método rápido y sencillo, en comparación con otras técnicas analíticas⁹.

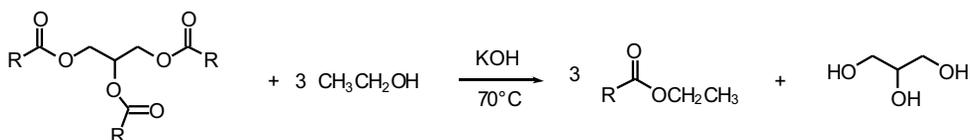


Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con etanol

En el presente trabajo se preparó biodiesel a partir de residuos de aceite doméstico y se caracterizó el producto a partir de sus propiedades fisicoquímicas y su espectro de ¹H-RMN.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de biodiesel

Para la preparación de biodiesel se recolectó aceite de soya usado en la preparación de hamburguesas en un local comercial del distrito de Barranco (Lima, Perú), que fue usado durante siete días. El aceite presentó color marrón, con algunos sólidos en suspensión y olor intenso. El aceite fue usado directamente, sin ningún tratamiento previo.

Se disolvió 0,85 g de hidróxido de potasio (KOH) en 100 mL de etanol absoluto a 40°C. Una vez disuelta la base, se añadió 150 mL de aceite y se elevó la temperatura hasta 70°C. La mezcla se dejó reaccionar con agitación intensa durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo, se trasvasó la mezcla a una pera de decantación y se dejó reposar por 24 horas. La fase orgánica fue separada y lavada tres veces: una vez con HCl al 0,1% y dos veces con agua. Luego, el producto obtenido fue calentado a 70°C con agitación, durante 30 minutos. El producto, transparente y de color más claro que el aceite de partida, fue guardado en un envase de color opaco y en la oscuridad. Se obtuvo 130 mL de producto.

Caracterización

Se midió, tanto en el aceite de partida como en el producto obtenido, la densidad y la viscosidad. Para la densidad, se usó una fiola de 10 mL y se pesó el líquido contenido en una balanza analítica. Para la viscosidad, se usó un viscosímetro Ostwald, el cual fue calibrado usando agua destilada y etanol absoluto. En el producto obtenido se analizó el índice de acidez mediante titulación con solución etanólica de KOH 0,1 M, tal como se describe en la bibliografía¹. Los espectros de ¹H-RMN se realizaron en un equipo Bruker de 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado como solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trabajó con aceite usado sin ningún tratamiento a la muestra (filtración, neutralización, etc), con el objetivo de evaluar si estos parámetros pueden afectar el rendimiento o la calidad del producto final. Asimismo, se utilizó etanol en la transesterificación, ya que este alcohol no es tóxico y tiene un precio relativamente bajo. El rendimiento de la reacción es de 78%, calculado en función al volumen inicial de aceite y al volumen obtenido de biodiesel y asumiendo que el ácido graso mayoritario presente en el aceite de soya es el ácido oleico¹⁰. La tabla 1 muestra los valores de densidad, viscosidad e índice de acidez del aceite y del producto final. Tales resultados son el promedio de tres mediciones.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del aceite de partida y biodiesel preparado

Propiedad	Aceite de partida	Biodiesel
Densidad a 22°C (g/mL)	0,906	0,869
Viscosidad a 22°C (cP)	168,3	7,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	No medido	1,7

El índice de acidez del biodiesel resultó un poco mayor a lo esperado, quizá debido a que el aceite se empleó sin ningún tratamiento previo. Las variaciones en los valores de densidad y viscosidad son pruebas suficientes para confirmar la transformación del aceite en biodiesel. Sin embargo, esas variaciones no nos indican si todos los triglicéridos fueron efectivamente transformados en ésteres monoalquilados.

Se obtuvo un espectro de ¹H-RMN del biodiesel preparado (figura 2). En él se observa las señales esperadas para el producto (dobles enlaces, hidrógenos de cadenas carbonadas largas, etc), destacando las nuevas señales del éster monoalquilado. En efecto, el metileno del grupo OCH₂CH₃ aparece como un cuadruplete a 4,08 ppm.

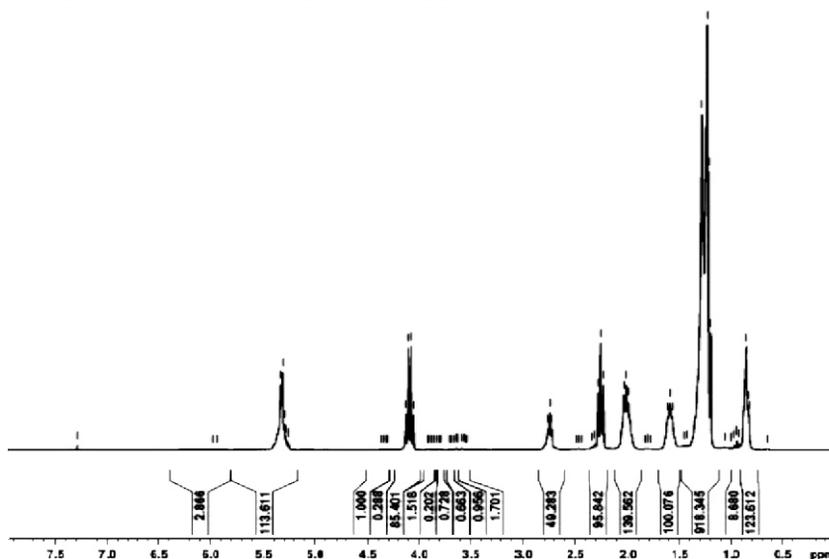


Figura 2. Espectro de ¹H-RMN del biodiesel obtenido (CDCl₃, 300 MHz)

Los triglicéridos también presentan en $^1\text{H-RMN}$ señales representativas de la estructura de la glicerina (figura 3). En efecto, los hidrógenos H_a y H_c producen dos dobletes: uno a 4,12 ppm y otro a 4,30 ppm (asignación intercambiable)¹¹. Ambas señales integran para 2 hidrógenos. Por otro lado, el H_b aparece como un multiplete a 5,35 ppm, cuya integral es proporcional a un hidrógeno.

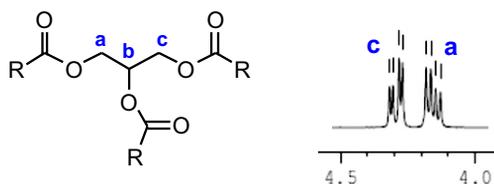


Figura 3. Señales de la estructura de glicerina en el espectro $^1\text{H-RMN}$ del triglicérido de partida

Por tanto, es posible identificar la presencia de restos de triglicéridos en el biodiesel preparado. Para ello, es necesario ampliar el espectro de $^1\text{H-RMN}$ en la zona entre 4,0 y 4,5 ppm (figura 4). En efecto, al hacer la ampliación, observamos la señal del metileno del grupo OCH_2CH_3 a 4,08 ppm como la más intensa. Sin embargo, a campos más bajos observamos el doblete de los hidrógenos H_c del triglicérido, a 4,33 ppm. El otro doblete, correspondiente a H_a , está oculto en la señal del OCH_2CH_3 . Entonces, la señal a 4,33 ppm representa a los dos hidrógenos H_c del resto del glicérido y su integral debe ser proporcional a 2. En cambio, la señal a 4,08 ppm representa los dos hidrógenos H_a del glicérido y los dos hidrógenos del OCH_2CH_3 . Luego, si usamos las integrales apropiadamente, podremos calcular la proporción de glicérido y de éster monoalquilado presentes en nuestro biodiesel.

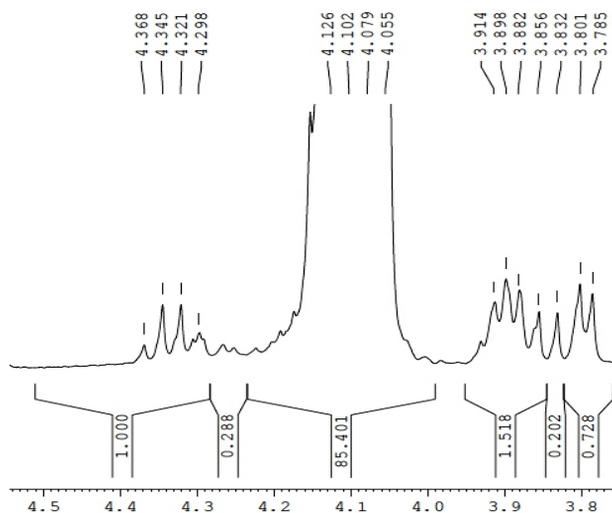


Figura 4. Ampliación entre 3,8 y 4,5 ppm del espectro de $^1\text{H-RMN}$ del biodiesel

Como podemos ver en la figura 4, la señal de los 2 hidrógenos H_c produce un área proporcional a 1,00, y debe ser igual a la que producen los hidrógenos H_a . Por tanto, la señal de los 2 hidrógenos del metileno tienen un área proporcional a 84,401 (restando H_a). Luego, podemos calcular el porcentaje en moles de ésteres monoalquilados presentes en nuestro producto, el cual será $(84,401/85,401) \times 100 = 98,82\%$. Este porcentaje indica que la presencia de glicéridos en nuestro producto es menor al 1,2%, lo cual se ajusta con las normas internacionales de este producto.

El presente es un método rápido para el cálculo de la conversión de triglicéridos en ésteres alquilados mediante 1H -RMN, en comparación con los métodos usuales de análisis de derivados de aceites, que involucran procesos más largos, como el tratamiento previo de la muestra (derivatización) y su posterior medición por cromatografía de gases⁷. Aunque el presente método no discrimina si el residuo es un mono-, di- o triglicérido, permite conocer de manera inmediata y con poca muestra la cantidad de impurezas en el biodiesel preparado. Asimismo, el método confirma que nuestras condiciones de transesterificación permiten obtener el producto deseado de manera rápida (una hora de reacción) y a partir de reactivos comunes.

CONCLUSIONES

Se preparó biodiesel a partir de aceite doméstico usado, con un rendimiento del 78%. Mediante el análisis por 1H -RMN del biodiesel obtenido, se determinó que el porcentaje de conversión de los triglicéridos en ésteres monoalquilados fue del 98,82%, valor que indica una calidad óptima del biodiesel preparado.

Los residuos de aceite domésticos pueden ser transformados en biodiesel mediante una reacción de transesterificación sencilla y rápida, con reactivos fácilmente asequibles, como etanol e hidróxido de potasio. Es una propuesta ecológica para descartar adecuadamente los restos de aceite y evitar que puedan contaminar el agua.

AGRADECIMIENTOS

Al señor Pedro Pablo Quiroz, por proporcionar el aceite para el presente experimento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Albarracín P, Garay F, Di Bacco V, González M, Tereschuk M, Chauvet S, Genta H. Estudios de caracterización de aceites usados en frituras para ser utilizados en la obtención de jabón. *Investigación y Desarrollo* 2010; 32: 1-7.
2. Pérez P, Gusberti P, Gallardo A. Producción de biodiesel a partir de aceites usados de cocina a escala piloto en la provincia de Mendoza. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 2009; 13 (6): 125-129.
3. Plata V, Kafarov V, Moreno N. Desarrollo de una metodología de transesterificación de aceite en la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas. *Revista Prospectiva* 2009; 7 (2): 35-41.
4. Korus R, Hoffman D, Bam N, Peterson C, Drown D. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. *Proceedings of the 1st Biomass conference of the Americas: energy, environment, agriculture and industry (NREL)* 1993; 2: 815-826.
5. Martínez O, Sánchez F, Suárez O. Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD. *Revista Ingeniería e Investigación* 2007; 27 (2): 34-43.

6. Adeyemi N, Mohiuddin A, Jameel A. Biodiesel production: a mini review. *International Energy Journal* 2011; 12: 15-28.
7. McCurry J, Wang C. Analysis of glycerin and glycerides in biodiesel (B100) using ASTM D6584 and N14105. *Application HPI/Petrochemicals/Polymers* 2007.
8. Vlahov G. Application of NMR to the study of olive oils. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 1999; 35: 341-357.
9. Costa P, Balparda M, Mazzuco L, Nascimento M. Quantification of soybean oil ethanolysis with ^1H NMR. *JAOCS* 2004; 81 (12): 1111-1114.
10. Kane M, Steele C, Grabau L, MacTown C, Hildebrand D. Early-maturing soybean cropping system: III. Protein and oil contents and oil composition. *Agron. J.* 1997; 89 (3): 464-469.
11. Salinero C, Feás X, Mansilla P, Seijas J, Vázquez-Tato M, Vela P, Sainz M. ^1H -Nuclear magnetic resonance analysis of the triacylglyceride composition of cold-pressed oil from *Camellia japonica*. *Molecules* 2012; 17 (6): 6716-6727.