

REPENSANDO EL MAÑANA: PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES APARTIR DE ACEITES USADOS Y NO COMESTIBLES

Gabriel O. Ferrero*, **Edgar Sánchez-Faba**, **Nancy Bálsamo** y **Griselda A. Eimer**.

CITeQ-UTN-CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Fac. Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria, CP:5016, Córdoba Capital, Argentina.

**E-mail: gferrero@frc.utn.edu.ar*

Resumen

Se estudió la esterificación y transesterificación de un residuo que se genera en la industria durante el proceso de preparación del aceite de soja, aceite de *Jatropha* (no comestible) y aceite de girasol usado en frituras y aceite de girasol comercial para la obtención de biodiesel. Utilizando para tal reacción un biocatalizador formado por la enzima lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada en el material SBA-15 cuya superficie fue modificada con calcio. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor en batch y en uno en continuo tomando muestras a diferentes tiempos y determinando la producción de biodiesel por medio de un HPLC. Además de poder utilizar aceites residuales o subvaluados sin ningún refinamiento previo, se utilizó etanol comercial al 96 % como co-sustrato para la producción de biodiesel. Esto resulta ventajoso debido a la posibilidad de obtener el etanol de un proceso fermentativo, lo cual favorece a un proceso sustentable. Con los cuatro tipos de aceite se logró una buena conversión utilizando el sistema en batch (entre un 70% a un 95% dependiendo del aceite utilizado), sin embargo el sistema en continuo debe ser puesto a punto para mejorar las conversiones (15%).

Palabras clave: Biodiesel, Aceites residuales, Biocatalizador, Etanol, Sustentabilidad.

Abstract

The esterification and transesterification of a residue from the soybean oil preparation, *Jatropha* oil (non edible), frying waste oil (sunflower) and commercial sunflower oil to obtain biodiesel was studied. Using for such reaction a biocatalyst formed by the enzyme lipase of *Pseudomonas fluorescens* immobilized in the SBA-15 material whose surface was modified with calcium. The experiments were carried out in a batch reactor and in a continuous one taking samples at different times and determining the production of biodiesel by HPLC. The biocatalyst was able to use residual or undervalued oils without any previous refinement and commercial ethanol as a co-substrate for the biodiesel production. This is advantageous due to the possibility of obtaining ethanol from a fermentative process, which favors a sustainable process. With the four types of oil a good conversion was achieved using the system in batch (between 70% to 95% depending on the oil used), however the continuous system must be tuned to improve the conversions (between 5% to 32% depending on the oil used).

Keywords: Biodiesel, Waste oils, Biocatalyst, Ethanol, Sustainability

1. Introducción

El Biodiesel ha sido identificado como una de las opciones más acertadas para reemplazar o al menos complementar los combustibles convencionales, utilizando para su producción fuentes biológicas renovables (aceites vegetales y grasas animales). Este presenta marcadas ventajas con respecto al petrodiesel: es renovable, no tóxico, biodegradable, no contiene azufre y es un mejor lubricante [1].

El proceso convencional empleado en la actualidad para producir biodiesel utiliza hidróxido de sodio como catalizador homogéneo. El cual presenta inconvenientes medioambientales como la eliminación de los jabones y las cantidades resultantes de glicerol contaminadas con el catalizador durante la etapa de purificación, la reacción debe realizarse en batch, el catalizador debe ser neutralizado y no puede reutilizarse por lo que no es viable económicamente y debe ser subsidiado [2].

Por los motivos expuestos es que hemos diseñado un biocatalizador heterogéneo basado en la fijación de la lipasa *Pseudomonas Fluorescens* en el soporte SBA-15 modificado con calcio para obtener biodiesel [3]. Este fue ensayado con diferentes materias primas: aceite de girasol comercial, aceite de *Jatropha*, aceite de fritura usado y un aceite residual de soja.

La *Jatropha* es una planta que se desarrolla normalmente en suelos áridos o semiáridos y su aceite es no comestible, por lo que no representa competencia con cosechas de alimentos agrícolas, por ello el interés de utilizar dicho aceite [4]. Por otro lado el aceite de fritura usado, es un residuo de la industria gastronómica que puede ser utilizado también para la producción de biodiesel evitando la contaminación al ser descartado en los desagües.

Durante el proceso de preparación del aceite de soja se genera un residuo oleoso que contiene una gran cantidad de ácidos grasos libres (50%-80% aprox), triglicéridos, di glicéridos y mono glicéridos. En la actualidad para utilizar este residuo de aceite de soja para producir biodiesel, se debe hacer un pre tratamiento para esterificar los ácidos grasos libres con metanol y ácido sulfúrico como catalizador homogéneo. Posteriormente se debe neutralizar dicho ácido, lavar el biodiesel y secarlo para utilizar la mezcla de metil ésteres de los ácidos grasos libres y triglicéridos como reactivo para la reacción de transesterificación con el catalizador homogéneo: hidróxido de sodio. Una vez llevada a cabo esta reacción, se debe neutralizar el catalizador, lavar el biodiesel obtenido y secarlo nuevamente para poder ser

utilizado como combustible. La utilización de ácidos y bases para aprovechar este residuo del aceite de soja provoca la oxidación y corrosión de los reactores disminuyendo su vida útil e incrementando el costo del proceso.

El biocatalizador desarrollado por nosotros ha sido probado en un sistema en batch con los cuatro tipos de aceites sin ningún pre tratamiento y con buenos rendimientos de conversión. Debido a estos resultados alentadores y al ser un catalizador heterogéneo se diseñó también un sistema de producción en continuo, cuya actividad fue evaluada con los aceites mencionados (con excepción del aceite de *Jatropha* el cual no pudo ser obtenido por el período de cosecha de las semillas).

2. Experimental

2.1. Materiales

La lipasa de *Pseudomonas fluorescens* (PFL, $\geq 20,000$ UI / g a 55 ° C, pH 8,0) fue adquirida de Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, EE.UU.). El aceite de girasol utilizado (comercial, marca "Vicentin") fue adquirido en una tienda local. Los reactivos empleados fueron KH_2PO_4 , K_2HPO_4 (Anedra), bioetanol comercial 96% v/v (Porta Hnos.), ácido clorhídrico (HCl) (grado analítico, Cicarelli), n-hexano (grado analítico, Merck), isopropanol (estándar analítico, Fluka), acetónitrilo (grado analítico, Merck), copolímero Pluronic P123 (BASF Corp), Tetraetil ortosilicato (TEOS) (Aldrich) y agua miliQ. Filtros de jeringa (polipropileno, de 25 mm de diámetro y 0,2 micras de tamaño de poro) fueron suministrados por VWR.

2.2. Síntesis del material Ca/SBA-15

El material SBA-15 puro se sintetizó disolviendo 4,0 g de Pluronic P123 en 30 g de agua y 120 g de HCl 2 M con agitación a 40°C. A continuación se añadieron 8,50 g de TEOS y se agitó a 40°C durante 20 hs. La mezcla se envejeció a 100°C durante toda una noche sin agitación. El producto sólido se filtró, se lavó y se secó a 60°C. Luego se calcinó a 500°C durante 6 horas, con una rampa de calentamiento de 1°C/min. El material modificado con calcio se obtuvo por el método de impregnación húmeda, 0,75 g de SBA-15, se mezclan con una solución acuosa de sal metálica $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ con concentración equivalente al 2,5% en peso del material SBA-15. Luego se eliminó el agua por evaporación rotativa. El polvo resultante se secó a 60°C y se calcinó durante 8 horas a 500°. La muestra fue nombrada como Ca/SBA-15 (2,5).

2.3. Caracterización del Material

El análisis de SAXS se llevó a cabo en el

Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) de Campinas, Brasil. Imágenes TEM (microscopía electrónica de transmisión) fueron obtenidas mediante JEOL modelo JEM-1200 EXII. La superficie específica se determinó utilizando un Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700 por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.4. Inmovilización de lipasa de *Pseudomonas fluorescens* en el soporte

Se preparó una solución de la lipasa con concentración 5 mg/mL en buffer fosfato 25 mM de pH=8. Se suspendió 0,125 g del soporte en 10 mL de la solución anterior para obtener una relación óptima de 400 mg_{enzima}/g_{soporte} [3]. La suspensión se mantuvo con agitación suave a temperatura ambiente por 24 horas, luego se centrifugó para quitar el sobrenadante y se lavó dos veces con 10 mL de buffer fosfato 25 mM de pH=8. La determinación del contenido de proteína no inmovilizada se llevó a cabo mediante un ensayo de Bradford [5]. El material híbrido obtenido a partir de la inmovilización enzimática de 400 mg_{enzima}/g_{soporte} fue nombrado como L_{PF}/Ca/SBA-15.

2.5. Reacción de transesterificación

2.5.1 Reactor en Batch

En un agitador orbital se colocó un vial con rosca donde se llevó a cabo la reacción a 180 rpm y 37 °C en una proporción molar aceite de girasol/etanol de 1/4.

2.5.2 Reactor Continuo

Una columna de 24 cm x 0,6 cm, fue termostata a 37°C y cargada con 1g de L_{PF}/Ca/SBA-15 mezclado con 11 g de microesferas de vidrio de diámetro 150 µm. Se hizo pasar en ella una mezcla de aceite de girasol y etanol 96% en proporción molar 1/3 a flujo constante de 0,5 mL/min.

De ambos reactores se tomaron muestras a diferentes tiempos para ser analizadas por HPLC.

Análisis Cromatográfico (HPLC)

Los análisis se realizaron con un HPLC Perkin Elmer con detector UV-vis de la serie 200 equipado con una unidad de suministro de solvente con gradiente de elución binario, una columna Agilent Eclipse Plus 18, el software utilizado fue el TotalChrom. La longitud de onda del detector de UV se fijó en 210 nm, la temperatura de la columna se mantuvo a 30°C y el flujo fue de 1 ml/min. Para las corridas cromatográficas, se utilizó un método en etapas: 6 min de 30:70 de agua:acetonitrilo, 10 min de 100% de acetonitrilo, 15 min de 80:20 de

acetonitrilo:isopropanol/n-hexano (5/4) y 29 min en gradiente hasta 30:70 de acetonitrilo:isopropanol/n-hexano (5/4). Todas las reacciones se realizaron al menos por duplicado y los resultados se expresaron como valores medios cuyas diferencias porcentuales entre ellos fue siempre menor que el 5 % de la media.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del soporte

La caracterización estructural y textural del soporte mesoporoso se realizó mediante dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El espectro de SAXS del material Ca/SBA-15 muestra la presencia de picos bien definidos asociados a la presencia de una estructura porosa altamente ordenada con una matriz de poros hexagonal (Figura 1a).

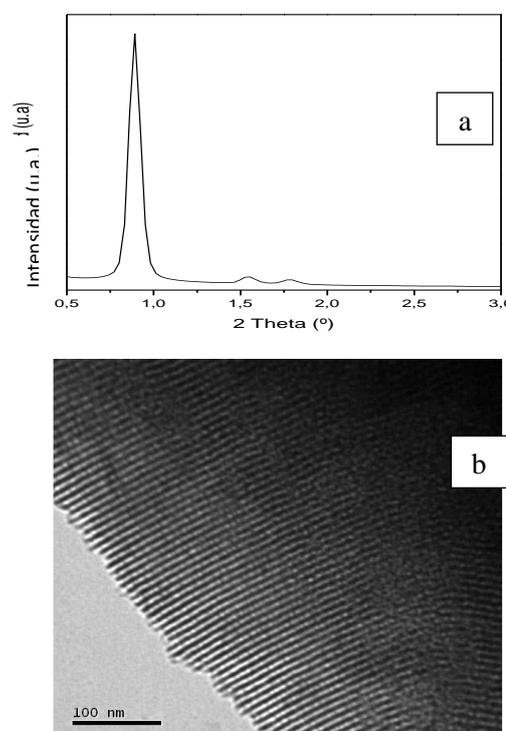
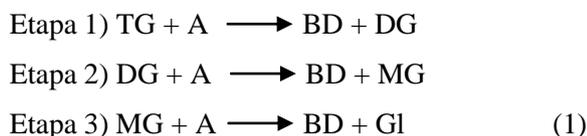


Figura 1. Caracterización estructural del soporte mesoporoso Ca/SBA-15: a) patrones de SAXS, b) Imagen de TEM.

En la Figura 1b, se presenta la imagen de TEM del material donde se pueden observar poros nanotubulares paralelos bien ordenados a lo largo del eje mostrando una buena estructura de los sólidos obtenidos. La superficie específica determinada fue de 481 m²/g.

3.2. Reacción de Transesterificación

La reacción que se estudió en este trabajo es la transesterificación de los aceites mencionados con etanol comercial al 96%. Como se muestra en el Esquema 1, el producto esperado si la reacción tuviese un rendimiento del 100% (etapa 3) serían Biodiesel (BD) y glicerina (GL). Sin embargo, si el rendimiento de la reacción no es total, etapa 1 y 2,



los intermediarios de reacción son monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG). Utilizando un reactor en bach se determinó la actividad del biocatalizador $L_{PF}/Ca/SBA-15$. Como se puede observar en la Figura 2, luego de 24 h de reacción el biocatalizador logro producir biodiesel con los cuatro aceites mencionados. Inclusive mostro una muy buena actividad de esterificación en el caso del aceite residual de soja (70,3%), donde existe un 70 % aprox. de ácidos grasos libres, sin ningún tratamiento previo.

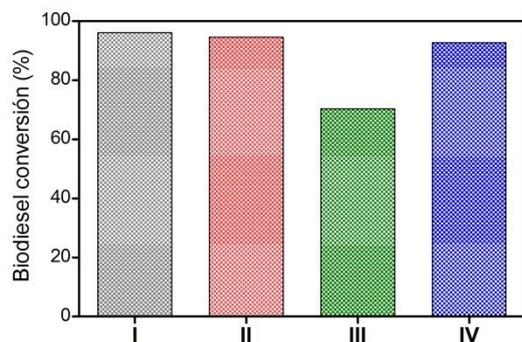


Figura 2. Actividad de transesterificación del biocatalizador $L_{PF}/Ca/SBA-15$ en un reactor bach frente a diferentes aceites: I: aceite de girasol, II: aceite usado de fritura, III: aceite residual de soja y IV: aceite de Jatropha. Condiciones de reacción: 24h reacción, 37 °C, 80 rpm, 1/4 relación aceite/etanol 96% , 400 mg_{proteína} /g_{soporte}.

De acuerdo a las conversiones logradas (Figura 2) se podría reemplazar el aceite de girasol (96%), el cual es considerado como un alimento, por aceites residuales como el de fritura usado (94,5%) o el de Jatropha (92.7%) el cual es no comestible, sin alterar la conversión de biodiesel.

A partir de estos resultados alentadores se procedió a diseñar un reactor en continuo el cual fue alimentado con una mezcla de aceite y alcohol Figura 3.

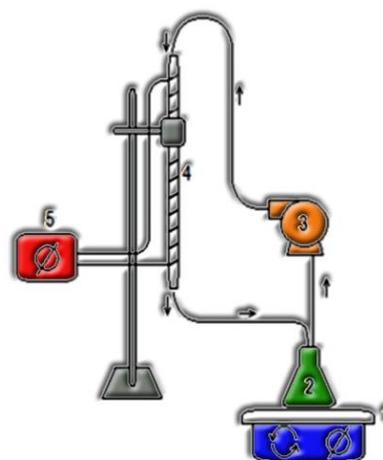


Figura 3. Esquema del reactor en continuo utilizado: 1) Plancha de calentamiento, 2) Tanque mezclador de reactivos, 3) Bomba peristáltica, 4) Columna termostatzada, 5) Controlador de temperatura.

En la Figura 4, se observa que la conversión tanto del aceite de girasol (31.7%) como el de fritura usado (15%) han disminuido respecto del reactor en bach.

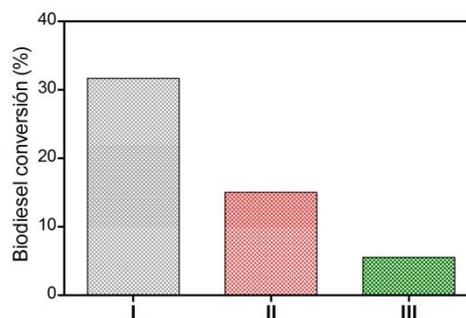


Figura 4. Actividad de transesterificación del biocatalizador $L_{PF}/Ca/SBA-15$ en un reactor continuo frente a diferentes aceites: I: aceite de girasol, II: aceite usado de fritura y III: aceite residual de soja. Condiciones de reacción: 2h reacción, 37 °C, 1/4 relación aceite/etanol 96%, flujo 5ml/min, cantidad de biocatalizador 1g (400 mg_{proteína} /g_{soporte}).

Mientras que con el aceite residual de soja solo se logró una la conversión del 5.56%. Además del tiempo de residencia de la mezcla de reacción, otro factor a tener en cuenta es que este tipo de aceite residual se solidifica a temperatura menores de 25 °C por lo que todo el sistema debe mantenerse termostatzado.

4. Conclusiones

En este trabajo se utilizó el biocatalizador $L_{PF}/Ca/SBA-15$, desarrollado por nosotros para producir biodiesel a partir de sustratos renovables.

Este demostró su potencial para transesterificar y/o esterificar la materia prima oleosa de partida con etanol comercial al 96%. Con los cuatro tipos de aceites, aceite de girasol comercial, aceite no comestible de *Jatropha*, aceite de fritura usado y aceite residual de soja se obtuvieron buenas conversiones sin la necesidad de ningún tratamiento previo. Cabe resaltar, que con el reactor en batch se obtuvieron mejores conversiones que con el reactor en continuo, por lo que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción debería ser modificado a fin de mejorar la performance del proceso.

5. Agradecimientos

Los autores son miembros de CONICET y agradecen a CONICET, FONCyT y a UTN-FRC por el financiamiento otorgado. Se agradece al Dr. S. Fracchia del CRILAR por cedernos gentilmente el aceite de *Jatropha*.

6. Referencias

- [1] R. Luque, J.C. Lovett, B. Datta, J. Clancy, J.M. Campelo, A.A. Romer, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1706–1721.
- [2] C.S. Wassell, T.P. Dittmer, *Energy Policy.* 34 (2006) 3993–4001.
- [3] G.O. Ferrero, H.J. Rojas, C.E. Argaraña, G.A. Eimer, *J. Clean. Prod.* 139 (2016) 495–503.
- [4] S. Fracchia, V. Miranda, A.A. Rickert, *J. Mex. Chem. Soc.* 60 (2016) 163–167.
- [5] M.M. Bradford, *Anal. Biochem.* 72 (1976) 248–254.