



---

## Evaluación de distintas materias primas para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina

Sánchez Faba, Edgar M.<sup>1\*</sup>; Ferrero, Gabriel O.<sup>1</sup>; Vaschetto, Eliana G.<sup>1</sup>; Dias, Joana M.<sup>2</sup> y Eimer, Griselda A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina. Correo electrónico: [edgar-sf\\_90@hotmail.com](mailto:edgar-sf_90@hotmail.com)

<sup>2</sup>Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal.

**Palabras Claves:** aceites comerciales, aceite de fritura, biodiesel, catálisis heterogénea alcalina, FT-IR

---

### Resumen

Argentina como uno de los mayores productores de oleaginosas del mundo, puede satisfacer la demanda interna de aceites vegetales para alimentación y como fuentes sustentables de energía. No obstante, al buscar materias primas alternativas para la producción de biodiesel (que no compitan con la demanda de alimentos), surgen opciones atractivas por su disponibilidad o bajo costo. Tal es el caso del aceite usado de fritura. Sin embargo, a causa de alteraciones en su composición y la presencia de humedad, estos aceites suelen precisar un tratamiento previo en vista a ser utilizados en los procesos productivos tradicionales.

En el presente trabajo, se empleó un catalizador sólido basado en óxido de sodio al 10% p/p soportado sobre SBA-15, para la transesterificación de distintos sustratos oleosos (aceites comerciales de girasol, soja y usado en fritura) con metanol absoluto. En las condiciones de reacción preestablecidas (2% p/p de catalizador, relación molar metanol/aceite 14:1, 60 °C, y 5 h), se obtuvo ~85 y 77% p/p de biodiesel con los aceites comerciales, respectivamente. Finalmente, se consiguieron rendimientos similares con aceite de fritura, pero empleando el doble de carga de catalizador debido a su envenenamiento por la presencia de productos de la oxidación del aceite y humedad.

---

### Abstract

Argentina, as one of the biggest oilseeds producers in the world, is able to satisfy the internal vegetable oil demand for food and as a sustainable source of energy. Nevertheless, when seeking alternative raw materials for biodiesel production (that does not compete with the food demand), many attractive options arise due to its availability or their low cost. This is the case of used frying oil. However, because of alterations in their composition and the presence of moisture, these oils may require prior treatment before being used in traditional production processes.

In this work, a solid catalyst based on 10 wt% of sodium oxide supported on SBA-15, was employed in the transesterification of different oily substrates (commercial sunflower and soybean oil, and waste frying oil) with absolute methanol. In the pre-established reaction conditions (2 wt% catalyst, 14:1 methanol to oil molar ratio, 60 °C, and 5 h), ~85 and 77 wt% biodiesel was obtained with the commercial oils, respectively. Finally, similar yields were reached with frying oil, but using twice the catalyst load due to its poisoning by the presence of oil oxidation products and moisture.



## Introducción

En la actualidad, la comunidad científica ha centrado su interés en los temas relacionados a la energía, el ambiente y la sostenibilidad. El incremento en el precio del petróleo y la creciente preocupación por el calentamiento global (debida a las emisiones de gases de efecto invernadero), impulsan nuevas iniciativas. Entre ellas, generar combustibles renovables a partir del cultivo de cereales y oleaginosas.

Si bien el biodiesel (FAME) ha obtenido una buena aceptación como biocombustible, una cuestión relevante es la materia prima oleosa utilizada para su producción. Los aceites vegetales obtenidos a partir de cultivos tales como el girasol y la soja, son empleados como alimentos y en la preparación de estos. Por esta cuestión, su uso con otros fines resulta controversial: destinar estos aceites a la producción de biodiesel, generaría una competencia con la demanda de alimentos [1]. Además, esta materia prima representa la mayor parte del costo de producción [2].

No obstante, existen otras fuentes potenciales de materia prima para la elaboración de biodiesel que pueden ser consideradas al hacer un balance económico y social. Por ejemplo, los aceites utilizados en frituras, los cuales pierden su valor como alimento y muchas veces acaban produciendo obstrucciones en los drenajes y/o contaminando cursos de agua debido a una disposición final incorrecta. Éstos se hallan disponibles en gran cantidad y a un costo mínimo, lo cual reduce sustancialmente el precio del biodiesel y deja de lado la competencia entre aceites para uso alimenticio y para producir biocombustibles. Sin embargo, la calidad de estos aceites debe ser evaluada ya que, durante el proceso de freído, el calentamiento en presencia de aire causa su conversión parcial en productos que afectan su estabilidad (ácidos grasos libres, productos de escisión volátiles, derivados oxidados no volátiles y dímeros, polímeros o compuestos cíclicos) [3]. Además, tienden a tomar humedad de los alimentos. Es por ello que los aceites residuales pueden requerir algún tipo de tratamiento previo antes de su ingreso al proceso tradicional de transesterificación por catálisis básica. En cuanto a su uso en catálisis heterogénea, se han obtenido buenos resultados tanto con catalizadores sólidos ácidos como básico, aunque empleando condiciones un tanto drásticas como altas temperaturas, altas relaciones metanol/aceite y largos períodos de reacción [4,5].

Con el fin de establecer un proceso sustentable y obtener biodiesel de primera y segunda generación, en el presente trabajo se evaluó la actividad del catalizador sólido Na/SBA-15 (10) R8 [6] con diversos sustratos susceptibles de ser empleados en la reacción de transesterificación: aceites comerciales de girasol, soja y de girasol usado en fritura.

## Experimental

### *Síntesis y caracterización del catalizador*

El soporte mesoporoso SBA-15 obtenido a través de una síntesis hidrotérmica convencional [7,8], se modificó con 10% en masa (teórico) de sodio mediante impregnación húmeda. Se utilizó una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Cicarelli) como fuente del metal. El sólido se calcinó a 500 °C en mufla durante 8 h, con rampa de 8 °C/min [6].

Los materiales se caracterizaron por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), difracción de rayos X a alto ángulo (XRD), método BET para determinar sus superficies específicas, espectroscopia de absorción atómica (AA) para determinar la carga real de metal alcalino, y desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ) para caracterizar los sitios básicos.

### *Caracterización de los aceites*

Los aceites de girasol (Cocinero) y de soja (Sojola) se compraron en un mercado local y se utilizaron sin un tratamiento previo. El aceite de girasol usado en fritura se obtuvo de fuentes domésticas, y se filtró al vacío para retirar los sólidos en suspensión.



El índice de acidez de los aceites se determinó mediante titulación volumétrica, siguiendo la norma EN 14104 (2003). Se utilizó una solución acuosa de KOH (Anedra) como titulante, 2-propanol (Sintorgan) como solvente para las muestras, y fenolftaleína (Merk) como indicador de punto final. Los resultados se expresan en mg de KOH por g de muestra.

El porcentaje en masa de triglicéridos presente en cada aceite se determinó mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC) [9]. Se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer Series 200 equipado con un detector UV/visible, y una columna Vertex Plus (250 mm x 4,6 mm, 5 $\mu$ m) Eurospher II 100-5 C18P. 10  $\mu$ L de muestra se diluyeron en 4 mL de 2-propanol, y se pasaron por un filtro de jeringa (0,45  $\mu$ m) antes de ser inyectadas.

La humedad en los aceites se determinó mediante titulación de Karl Fischer, empleando un equipo Coulométrico (899) de Metrohm, según la norma ISO 12937:2000.

### Producción de biodiesel

Las reacciones se llevaron a cabo a partir de una mezcla molar 1:14 de aceite y metanol absoluto (Sintorgan), en un reactor discontinuo y bajo agitación magnética vigorosa. El reactor se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación y asegurar el reflujo. La temperatura de reacción fue de 60 °C, y la carga de catalizador del 2% en base a la masa de aceite utilizada (25 g). El tiempo de reacción fue de 5 h. Luego, la mezcla de reacción se filtró para separar el catalizador y se llevó a un evaporador rotatorio para recuperar el exceso de metanol. El glicerol formado se separó por decantación en una ampolla, dejando reposar toda la noche. El producto final se guardó en un freezer (-18 °C aproximadamente) hasta su análisis.

### Método de cuantificación

El análisis de los productos de reacción (biodiesel y lípidos) se hizo a través de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), de acuerdo al método descrito por Mahamuni *et al.* [10] y al estándar ASTM D 7371 – 07. Se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10, con accesorio ATR (reflectancia total atenuada) horizontal. Las medidas se hicieron en el rango de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 50 escaneos. La técnica fue validada mediante cromatografía gaseosa, usando un equipo Dani Master con columna capilar DN-WAX (LEPABE, Porto, Portugal). De esta forma, es posible realizar la cuantificación de FAME con una precisión que varía entre 97,4-99,9% para concentraciones superiores al 20% en peso.

## Resultados y discusión

### Caracterización del catalizador

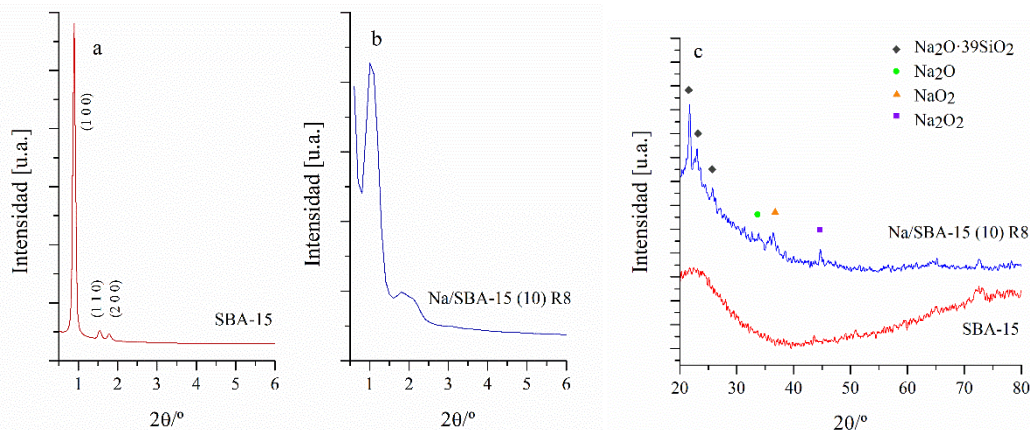


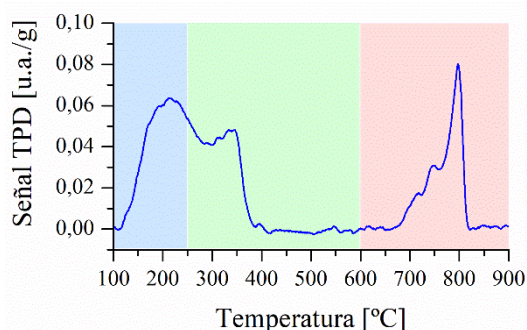
Figura 1. Patrones SAXS (a y b) y XRD (c) del soporte SBA -15 y del catalizador Na/SBA-15 (10) R8.



La Figura 1-a muestra el patrón de SAXS de la matriz SBA-15. En él se pueden distinguir los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), característicos del ordenamiento hexagonal de poros del material [7,8]. Después de incorporar sodio al soporte, los picos se mueven a valores de  $2\theta$  más elevados (Figura 1-b). Esto indica una ligera pérdida del ordenamiento estructural, dada por el bloqueo de los mesoporos. Esta diferencia también se refleja en el decrecimiento del área específica, siendo  $811 \text{ m}^2/\text{g}$  para la matriz y  $261 \text{ m}^2/\text{g}$  para el catalizador soportado.

Los patrones de XRD a alto ángulo se exponen en la Figura 1-c. Ambos difractogramas revelan el pico característico de la sílice amorfa a  $\sim 22^\circ$  [11]. Después del agregado teórico de sodio al 10% en masa, picos característicos de óxidos y silicatos aparecen en el patrón. Estas especies tienden a aglomerarse para formar fases cristalinas ordenadas, lo que podría justificar la disminución marcada en la superficie catalítica expuesta [6].

Por otra parte, la carga efectiva del metal en el soporte determinada mediante espectroscopia de absorción atómica, fue de 10,3% en masa.



**Figura 2.** Perfil TPD- $\text{CO}_2$  del catalizador Na/SBA-15 (10) R8.

La basicidad del catalizador se estudió mediante desorción a temperatura programada de dióxido de carbono. El perfil obtenido se muestra en la Figura 2. La banda de desorción en el rango de  $100\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$  se atribuye a sitios básicos débiles, dados por la adsorción de la molécula sonda en el soporte. La banda entre  $250\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$  se debe a sitios de basicidad media, del tipo silicatos de sodio. Finalmente, la banda de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  en adelante está dada por una fuerte interacción del  $\text{CO}_2$  con óxidos de sodio, dando cuenta de una basicidad fuerte [12]. De acuerdo a la integración de las áreas bajo la curva, el catalizador posee un 37,5% de sitios de baja basicidad, un 35,4% de media y un 27,1% de alta. Estos óxidos de sodio también observados en el difractograma a alto ángulo del material (Figura 1-c), son las especies más activas para la reacción de transesterificación [6].

### Caracterización de los aceites

La Tabla 1 muestra algunas características físico-químicas de las diferentes materias primas.

**Tabla 1:** Caracterización físico-química de las materias primas

Aceites	Densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Índice de acidez [ $\text{mgKOH}/\text{g}_{\text{aceite}}$ ]	Contenido de ácidos grasos libres [% en masa] <sup>a</sup>	Contenido de triglicéridos [% en masa]	Contenido de humedad [ppm]
Girasol comercial	0,94	0,05	0,11	98,17	631,26
Girasol de fritura	0,94	0,11	0,21	95,73	671,03
Soja comercial	0,93	0,07	0,13	97,70	626,59

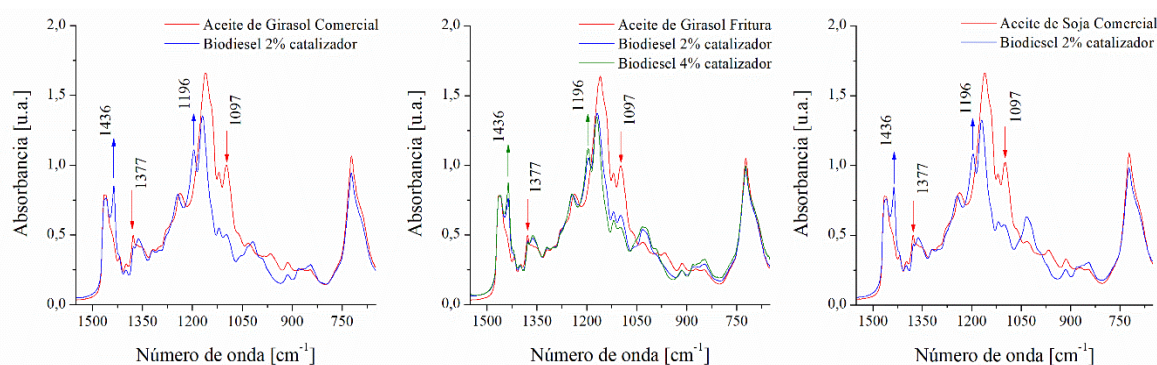
<sup>a</sup>Calculado a partir del índice de acidez.

A primera vista, se observa que los aceites comerciales tienen los contenidos más altos de triglicéridos y los valores de acidez y humedad más bajos. Esto se debe al proceso de refinamiento necesario para cumplir con los estándares (acidez máxima de  $0,6 \text{ mgKOH}/\text{g}_{\text{aceite}}$  según el Codex Alimentarius de la FAO - CODEX STAN 19-1981) y su comercialización como alimentos. De haber altas concentraciones de ácidos grasos libres, estas afectarían al aceite en cuestión, las etapas de purificación y la estabilidad del biodiesel resultante [13]. No obstante, es importante señalar que el aceite de soja posee un porcentaje de ácidos grasos libres apenas superior al de girasol. Por otro lado, el aceite de girasol usado tiene un porcentaje de triglicéridos menor que el comercial. Esto puede deberse al deterioro que sufre durante la fritura: una parte de los triglicéridos se hidroliza con el agua

presente en los alimentos (evidenciada por el mayor contenido de humedad del aceite), lo que aumenta la concentración de ácidos grasos libres y, por lo tanto, el índice de acidez. Sin embargo, se encontró que la variación en la composición de triglicéridos es relativamente baja. Esto se puede justificar por el hecho que el aceite residual es de origen doméstico y si bien estuvo expuesto a altas temperaturas, fue por períodos cortos. Asimismo, el período de almacenamiento tampoco fue elevado.

### Actividad catalítica

El catalizador sólido sintetizado fue activo en la transesterificación de los distintos aceites con metanol absoluto para la obtención de biodiesel. En los espectros FT-IR (Figura 3) se puede observar cómo las bandas características de los triglicéridos (estiramiento axial asimétrico del grupo O-CH<sub>2</sub>-C a 1097 cm<sup>-1</sup>, y grupos O-CH<sub>2</sub> en el glicerol de mono, di y triglicéridos a 1377 cm<sup>-1</sup>) disminuyen su intensidad, en tanto las bandas correspondientes a FAME (flexión asimétrica de CH<sub>3</sub> a 1436 cm<sup>-1</sup>, y estiramiento O-CH<sub>3</sub> a 1196 cm<sup>-1</sup>) [10], aparecen al cabo de las 5 h.



**Figura 3.** Espectros FT-IR de los aceites y los biocombustibles obtenidos a partir de ellos.

**Tabla 2:** Resultados de la actividad catalítica del Na/SBA-15 (10) R8 con diferentes materias primas.

Aceites	% en masa de FAME	% en masa de Lípidos
Girasol comercial	84,71	15,28
Girasol de fritura	62,98	37,02
Soja comercial	77,45	22,55

Comparando los resultados de la Tabla 2 con la caracterización de la Tabla 1, es evidente que la presencia de ácidos grasos libres y humedad tienen influencia sobre la actividad del catalizador estudiado. El aceite de girasol comercial, el cual tiene el mayor contenido de triglicéridos y el índice de acidez más bajo, dio el mejor porcentaje en masa de biodiesel, como se esperaba. Mientras tanto, la conversión de aceite de soja comercial fue menor. Esto podría atribuirse al contenido de ácidos grasos libres ligeramente mayor en comparación con el aceite de girasol.

Por otro lado, y a pesar del bajo índice de acidez obtenido para el aceite usado en fritura, los resultados no son comparables con el aceite comercial. Se estima que los productos de oxidación generados durante la cocción (tales como ácidos grasos libres e hidroperóxidos) al igual que la mayor presencia de humedad propia de los alimentos, podrían estar interactuando con los centros activos del catalizador y bloqueando el acceso de los reactivos a dichos centros [14].

Finalmente, con el fin de incrementar la actividad del catalizador y obtener un mejor resultado con el aceite de fritura, se duplicó la carga del sólido (4% en masa), manteniendo el resto de las variables constantes. De esta manera, al incrementar el número de sitios activos disponibles, se mitigarían en parte los efectos de los contaminantes del aceite. Así, tras 5 h, se obtuvo un 82,54% en peso de FAME.

Cabe aclarar que la producción de FAME es nula en ausencia de catalizador. Lo mismo ocurre cuando se emplea una relación metanol/aceite similar a la utilizada en catálisis homogénea (6:1). Esto



puede deberse a la dificultad en la transferencia de masa entre las tres fases presentes (aceite, metanol y catalizador sólido).

## Conclusiones

El catalizador Na/SBA-15 (10) R8 se preparó incorporando sodio al soporte SBA-15. La estructura de los materiales se comprobó por SAXS, mientras que por XRD a alto ángulo se evidenció la presencia de distintas especies de sodio. La basicidad del catalizador se estudió mediante CO<sub>2</sub>-TPD, mostrando la presencia de sitios básicos tanto débiles, como medios y fuertes (37,5%, 35,4% y 27,1%, respectivamente). Estos dos últimos son los responsables de la actividad catalítica.

Una vez testeados todos los aceites, los mejores rendimientos de biodiesel se obtuvieron con los comerciales de girasol y soja dado su mayor grado de purificación. Para tener un resultado semejante con el aceite de fritura, fue necesario duplicar la carga de catalizador. Esto demuestra que los productos de oxidación y la humedad presentes en el aceite, perturban la actividad del catalizador.

De esta forma y empleando el catalizador estudiado, se puede decir que el rendimiento de FAME y la conversión de aceite aumentan a medida que disminuye el índice de acidez y la humedad en la materia prima. No obstante, se continúa trabajando en la optimización de las condiciones de reacción para lograr el rendimiento de FAME requerido por norma (EN 14103).

## Agradecimientos

Los autores agradecen a ANCyT, CONICET-FYPF y UTN por el soporte financiero. Joana M. Dias es miembro de Lepabe, con apoyo financiero del proyecto UID/EQU/00511/2019 - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy – LEPABE, financiado por fondos nacionales a través de FCT/MCTES (PIDDAC).

## Referencias

- [1] L.C. Meher, C.P. Churamani, M. Arif, Z. Ahmed, S.N. Naik; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 26 (2013) 397–407.
- [2] J. Van Gerpen; *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1097–1107.
- [3] M.D. Juárez, N. Sammán; *Rev. Española Nutr. Comunitaria.* 13 (2007) 82–94.
- [4] S.-Y. Chen, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, Y. Yoshimura; *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 344–356.
- [5] R. Malhotra, A. Ali; *Renew. Energy.* 119 (2018) 32–44.
- [6] E.M. Sánchez Faba, G.O. Ferrero, J.M. Dias, G.A. Eimer; *Mol. Catal.* (2018). Artículo en prensa.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [8] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *Science* (80-. ). 279 (1998) 548–552.
- [9] M.S. Carvalho, M.A. Mendonça, D.M.M. Pinho, I.S. Resck, P.A.Z. Suarez; *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 763–769.
- [10] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi; *Energy & Fuels.* 23 (2009) 3773–3782.
- [11] J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul, K. Faungnawakij; *Catal. Commun.* 16 (2011) 25–29.
- [12] H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng; *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 26–34.
- [13] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida; *Fuel.* 87 (2008) 3572–3578.
- [14] L. Díaz, M.E. Borges; *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 7928–7933.