



MELHORA DOS PARÂMETROS DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO MISTURAS: ÓLEO DE PEIXE CRU E ÓLEOS RESIDUAIS



IMPROVEMENT OF THE TRANSESTERIFICATION PARAMETERS USING OIL BLENDS: CRUDE FISH OIL & FRYING OIL

MEJORA DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN USANDO BLENDS: ACEITE DE PESCADO Y ACEITES RESIDUALES

CHIRINOS, Hugo D.*; BARRA, Julio A.; CRUZ, Denis D.; HUALLPAMAYTA, Giuseppe M.

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Ambiental,
AvTupacAmaru, 210, Rímac – Lima – Perú

* Autor correspondente
*e-mail: hchirinos@uni.edu.pe

Received 19 January 2018; received in revised form 18 May 2018; accepted 10 July 2018

RESUMO

Para melhorar os parâmetros do processo de transesterificação da rota alcalina para a produção de biodiesel, óleo de peixe cru (AP), obtido a partir das vísceras de peixe, e misturas de óleos vegetais residuais (AR) foram utilizados. Como o AP contém altas percentagens de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa que são responsáveis por sua instabilidade é que ele foi misturado com percentagens crescentes de AR. Isso resultou em maior desempenho da conversão para biodiesel pela rota alcalina, também dependendo do nível de ácidos graxos livres. O índice de ésteres metílicos obtidos a partir das misturas e dos óleos originais foi analisado. O cálculo do desempenho de cada reação é feito com base nos ésteres produzidos. A análise é complementada pela medição da viscosidade cinemática das misturas e dos óleos puros, bem como do biodiesel produzido. Os resultados mostraram rendimentos superiores a 90% quando se utiliza o processo de transesterificação das blendas pela rota alcalina. A padronização das misturas pelo seu índice de acidez é de grande importância, atingindo um valor máximo de 3,5 mgrKOH / gr. Por outro lado, a viscosidade do biodiesel produzido, a partir das misturas, é mantida dentro dos padrões internacionais; Além disso, as condições do processo são aprimoradas.

Palavras-chave: óleo de peixe, biodiesel, transesterificação, metanólise, misturas, viscosidade cinemática.

ABSTRACT

To improve the parameters of the transesterification process by the basic route for the production of biodiesel, crude fish oil (AP), obtained from the viscera of fish, and residual vegetable oils (AR) blenders were used. Because the AP contains high percentages of long chain polyunsaturated fatty acids that are responsible for its instability is that it was mixed with increasing percentages of AR. This translated into a higher conversion performance to biodiesel by the basic route, also depending on the level of free fatty acids. The index of methyl esters obtained from the blends and the original oils was analyzed. The calculation of the performance of each reaction is made based on the produced esters. The analysis is complemented by measuring the kinematic viscosity of the blends and the pure oils, as well as the biodiesel produced. The results showed yields higher than 90% when using the process of transesterification of the blends by the basic route. The standardization of blends by its acidity index is of great importance reaching a maximum value of 3.5 mgrKOH / gr. On the other hand, the viscosity of the biodiesel produced, from the blends, is kept within international standards; In addition, the process conditions are improved.

Key words: fish oil, biodiesel, transesterification, methanolysis, blends, kinematic viscosity.

RESUMEN

Para mejorar los parámetros de proceso de transesterificación por la ruta básica para la fabricación de biodiesel se usaron blendas de aceite de pescado (AP), obtenido a partir de las vísceras de pescado, y de aceites vegetales residuales (AR). Debido que el AP, contiene altos porcentajes de ácidos grasos poli-insaturados de cadena larga que son los responsables de su inestabilidad es que se mezcló con porcentajes crecientes de AR. Esto se tradujo en un mayor rendimiento de conversión a biodiesel por la ruta básica, dependiendo también del nivel de ácidos grasos libres. Se analizó el índice de esteres metílicos obtenidos de las blendas y de los aceites originales. El cálculo del rendimiento de cada reacción se realiza en función de los esteres producidos. Se complementa el análisis midiendo la viscosidad cinemática de las blendas y de los aceites puros, así como de los biodiesel producidos. Los resultados mostraron rendimientos superiores a 90% cuando se utiliza el proceso de transesterificación de las blendas por la ruta básica. La padronización de las blendas mediante su índice de acidez es de gran importancia llegando a un valor máximo de 3.5 mgrKOH/gr. Por otro lado, la viscosidad del biodiesel producido, a partir de las blendas, se mantienen dentro de los estándares internacionales; además se mejoran las condiciones de proceso.

Palabras clave: *Aceite de pescado, biodiesel, transesterificación, metanólisis, blendas, viscosidad cinemática.*

INTRODUCCIÓN:

Los aceites vegetales y aceites residuales (AR) son sustancias grasas, de compuestos triglicéridos o no, presentes en organelas celulares de frutas o granos oleaginosas, que son llamados de cuerpos lípidos o esferosomas (Vasconcelos, *et. al.* 2002). Además del uso alimenticio, los aceites vegetales encuentran usos en la industria farmacéutica, química, cosmética o como materia prima de compuestos químico de interés. Varios aceites sirven como materia prima para la producción de esteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel).

Apesar de los posibles beneficios ambientales en el empleo de los aceites vegetales como sustituto al diesel, existen barreras del punto de vista económico que motivan la búsqueda de materias primas alternativas para la producción de bio-combustibles (Mittelbach, *et al* 1992).

Dentro de las alternativas estudiadas, la reutilización de los aceites residuales (AR) de procesos de fritura de alimentos se han mostrado atractivo, en la medida en que se aprovecha el aceite vegetal como combustible después de su utilización en la cadena alimentaria, resultando así en un segundo uso, o también en una utilización alternativa a un residuo de la producción de alimentos (Anggraini, 1999).

Se observa además que solamente un pequeño porcentaje de los AR son colectados para la fabricación de jabón o en la ración para animales, siendo que la mayoría todavía se

elimina a través del sistema de desagües o en basurales (Mittelbach, *et. al.*1988).

En general, toda sustancia que contiene triglicéridos en su composición se puede usar para la producción de esteres. Pero, algunos factores pueden limitar la utilización de los AR como materia prima, como son:

- sus características física y químicas;
- la competitividad con otros usos (raciones para animales, lubricantes, producción de derivados grasos, etc.);
- su costo y disponibilidad.

Además de esto, hay impurezas que no pueden ser eliminadas a través de la decantación o filtrado, como son los ácidos libres, polímeros y fosfolípidos, que pueden dificultar o inviabilizar su aprovechamiento como combustible (Peres, *et. al*, 2005; Ferrari, 2002).

EL aceite de pescado (AP) es un producto que proviene de pescados enteros en un porcentaje relativamente pequeño con relación a la producción de harina, así en el Perú durante los años de 1991-2000, el promedio fue de 4,35% de aceite de pescado. El aceite tiene múltiples e importantes usos, tanto para el consumo humano como para el de animales y en diferentes industrias derivadas. La producción pesquera y acuícola a nivel mundial llegó a 158 millones de toneladas en 2010 (FAO, 2014). En el año 2000, el Perú produjo 587.312 toneladas de aceite de pescado. (Pastor, R.E., 2013). Lo que provoca residuos pesqueros que serán utilizados para la generación de biodiesel, las propiedades del aceite de las vísceras de pescado son ideales para su producción. Las

vísceras de pescado constituyen entre el 5 y 11% del peso corporal. Su composición química promedio es 67% agua, 10% proteína, 14% extracto etéreo y 3% minerales (Mahendrakar&JaveedAhamed, 1997); esto demuestra que aproximadamente el 11% de la producción total son residuos –vísceras- de pescado a los cuales no se les aprovecha y se convierten en un problema ambiental.

Varias tecnologías están disponibles para la fabricación de biodiesel, como transesterificación, amidación con dietilamina, pirólisis, y la transesterificación en metanol supercrítico. De estas técnicas, la transesterificación es la más comúnmente utilizada en la producción de biodiesel industrial (Chang-Yuan & Rong-Ji, 2009). En países pesqueros se han realizado estudios sobre el uso del aceite de pescado y sus residuos como fuente de energía sostenible para la producción de biodiesel.

En relación a los AR, provenientes de los restaurantes y de cocinas populares, industriales y domésticas, donde son procesadas las frituras de alimentos, tales como, papas fritas y varias otras modalidades de frituras. Los AR representan un potencial de oferta sorprendente, superando las más optimistas expectativas.

Los AR están constituidos en mayor parte de aceite de soya, que contiene un alto porcentaje del ácido graso linoleico, el cual es considerado como una buena fuente en la producción de biodiesel.

Para que el proceso de transesterificación resulte satisfactorio, los aceites deben poseer mínima cantidad de ácidos grasos libres, ya que pueden reaccionar con el catalizador alcalino formando productos saponificados, lo que hace disminuir el rendimiento en la reacción de conversión. Los aceites puros encontrados en el comercio poseen bajo índice de acidez entre 0.5 – 3%. Para que la reacción sea completa en la producción de biodiesel se recomienda que la concentración de ácidos grasos libres sea inferior a 3%. (Yahyaee, B. N., 2013; Taku, 2010; Zhang, M. D., 2003; P. Wu a, H., 2014).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el rendimiento de esteres metílicos (biodiesel) después de la reacción de transesterificación en los AP y AR, así como también en las mezclas de estos (blendas) en varias porcentajes, para así hacer una comparación del mejor rendimiento del producto final.

PARTE EXPERIMENTAL:

El AP se obtuvo de las vísceras o residuos de pescado del terminal pesquero del Callao. La sanguaza luego se filtró para separar las partículas sólidas de gran tamaño como espinas, huesos y escamas, luego se realiza la eliminación de fosfátidos mediante el método descrito por Martins (Martins, Ferreira, & Peixoto, 2013). La extracción del aceite se realiza con éter de petróleo en una relación de 2:1, por último se destila para obtener el aceite de pescado. Luego se neutralizan los ácidos grasos libres con solución de NaOH (20% v/v). (Morales García, J. A., Navarro Alturo, A., & Rodríguez Loperena, J. A. 2013).

Los AR se obtuvieron de las industrias alimenticias locales, y filtrados con la finalidad de disminuir las impurezas sólidas. El índice de acidez fue de 3.5 mgKOH/gr. Se midieron los índices de acidez de las blendas. Se utilizó alcohol etílico P.A. (99%), NaOH, agua desionizada y fenolftaleína para el análisis. El KOH P.A. (85%) en la forma de pellets y el alcohol metílico se utilizó para la reacción de alcoholisis.

Los AP y AR se mezclaron en una proporción de 25/75, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, produciendo así las blendas para ser analizadas. En seguida, se realiza la reacción de transesterificación, tanto con los aceites originales como en las blendas. Las muestras de biodiesel obtenidos de los aceites y de las blendas se analizaron en relación al IA y al rendimiento de esteres metílicos producidos, juntamente con su respectivas viscosidades.

2.1 Reacción de metanólisis

La reacción de metanólisis se realizó en un reactor de 500mL, en constante agitación y con sistema de calentamiento. Se colocaron 200gr. de aceite y se calienta hasta 75°C. La solución alcohólica se preparó en otro sistema adicionando 20% en peso del metanol y en constante agitación se disolvió 1% (p/p) de KOH.

La solución alcohólica se colocó en un embudo de adición. Cuando el sistema llega a la temperatura deseada, la solución alcohólica se adiciona al reactor, mantenido el sistema en constante agitación durante 30 minutos.

El resultado de la reacción se transfirió a una pera de decantación. Después de un cierto tiempo, se observa la formación de dos fases. La fase superior que corresponde a los esteres

metílicos formados y la fase inferior que contiene la glicerina.

2.2 Determinación del índice de acidez, IA

El IA es la cantidad de hidróxido de potasio, en miligramos, que se gasta en la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en un gramo de muestra (Vasconcelos, *et al.*, 2002).

2.3 Determinación del IA en los aceites originales y en el biodiesel

Se pesa cerca de 2g de muestra en un herlenmeyer de 125mL y luego se adicionan 25mL de la mezcla éter etílico:alcohol etílico (2:1) en constante agitación. Se adiciona 2 gotas de fenolftaleína y se titula con solución 0.1N de hidróxido de sodio hasta la viraje de color.

El IA se calcula mediante la ecuación 1:

$$IA = \frac{V N}{m} 56.1 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde: **V**, es el volumen de solución de NaOH que se gasta en la titulación en mililitros; **N**, es la normalidad de la solución y **m** es la masa de la muestra en gramos.

2.4 Determinación del IA en las Blendas

La ecuación 2 relaciona el IA de las mezclas aceite de pescado – AR.

$$IA = IA_m + \frac{(IA_o - IA_m)(\% M)}{100} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde: IA, representa el IA de una cierta mezcla de aceite de pescado:AR; %M, representa el porcentaje de aceite de pescado en la mezcla; IA_m e IA_o representan los IA del AP y del AR "puros", respectivamente.

2.5 Determinación del índice de éster, IE

El IE se define como la masa de hidróxido de potasio, en miligramos, que se gasta en la saponificación de un gramo de muestra. En esta definición no se incluye la masa de potasio que se gasta en la neutralización de los ácidos libres presentes en la muestra del biodiesel. El análisis se realizó determinando primeramente el IE de los aceites originales y enseguida del biodiesel (Vasconcelos, *et al.* 2002).

Se pesa 2gr de la muestra en un herlenmeyer de 60mL, se adiciona 5 mL de

alcohol etílico en constante agitación y, luego, 2 gotas de fenolftaleína y se titula con una solución 0.1N de hidróxido de sodio hasta viraje de color de la solución. En la solución resultante de la titulación se adiciona 20mL de solución de hidróxido de potasio 4%. Se calienta hasta ebullición en baño maría durante 30 minutos. Después se adicionan 2 gotas de fenolftaleína, y se titula con solución 0.5N de HCl hasta que ocurra el viraje de color. Se realiza una titulación en blanco donde estaban presentes todos los reactivos con excepción de la muestra. La diferencia entre el volumen de HCl que se gastó del blanco (Vb) y de la muestra (va), se relaciona con la cantidad de hidróxido de potasio que se gasta en la saponificación de los ésteres presentes (Vasconcelos *et al.*, 2002).

2.6 Determinación del IE en los aceites originales (pescado/AR) y en el biodiesel

El IE se calcula mediante la ecuación 3:

$$IE = \frac{(V_b - V_a) N}{m} 56.1 \quad (\text{Ec. 3})$$

donde: N, es la normalidad de la solución de HCl y m, es la masa de la muestra dada en gr. Los IE de los biodiesel provenientes de las blendas también se calculan de acuerdo con la ecuación 3. El rendimiento se determina por la diferencia del IE del biodiesel con los respectivos IE del aceite correspondiente, dividido por el IE del biodiesel.

2.7 Determinación del IE en las blendas

Se puede demostrar que la relación entre los valores del IE de las mezclas del aceite de pescado y del AR se encuentra en la ecuación 4:

$$IE = IE_m + \frac{(IE_o - IE_m)(\% M)}{100} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde: IE, es el índice de éster de la blanda de los aceites de pescado y AR, y %M, es el porcentaje de AP en la mezcla; IE_m y IE_o representan los valores del IE de los AP y de AR respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3.1 Análisis del IA

Con la determinación del IA en los aceites es posible verificar si la reacción de

transesterificación será satisfactoria, en el sentido de no ocurrir la reacción de saponificación durante el proceso. La ecuación 2 calcula la acidez en las blendas y muestra que hay una relación lineal entre el IA de la mezcla y el porcentaje de aceite de pescado en la misma. En este caso IA_m representa el coeficiente lineal y la expresión $(IA_m - IA_o)/100$ representa el coeficiente angular de la recta.

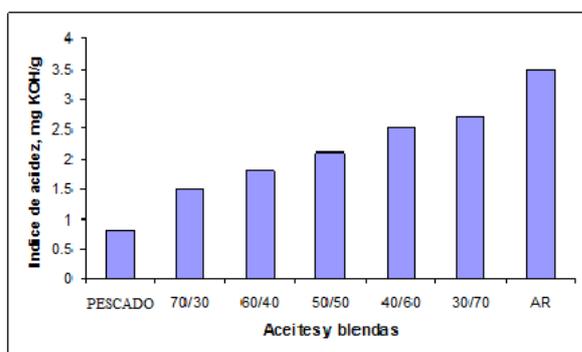


Figura 1. Valores del IA de los aceites bruto (AP y AR) y sus blendas.

Se observa por la Figura 1 que el AR presenta IA, aproximadamente, 4 veces mayor que el AP, mostrando que una mezcla entre esos aceites puede favorecer en el rendimiento del proceso de transesterificación.

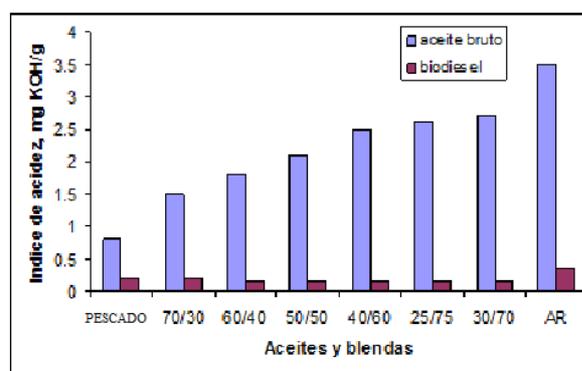


Figura 2: Valores del IA de los biodiesel obtenidos a partir de los aceites puros y de las blendas e IA de los aceites bruto.

Analizando la Figura 2 se observa que los IA de los biodiesel formados en la transesterificación son menores a los IA de los aceites y blendas. Esto sugiere que la mayor parte de los ácidos grasos presentes en el aceite bruto participó de la reacción en la producción de ésteres metílicos. En las blendas hay presencia de otros tipos de ácidos grasos procedente del

AR, con cadenas menores a los de los ácidos poliinsaturados del grupo omega-3, predominantes en los peces como: la anchoveta, sardina, caballa, jurel, machete, salmón y otros peces grasos. Por lo tanto, independiente de la concentración de las blendas, los IA de los biodiesel obtenidos son prácticamente constantes.

3.2 Análisis del IE

Mediante la ecuación 4, se nota que habrá una relación lineal entre el IE de la mezcla y el contenido de AP en la misma. En esta ecuación IE_m representa la intersección de la recta con la línea de las ordenadas y la expresión $(IE_m - IE_o)/100$ representa el coeficiente angular de la recta.

La Figura 3 muestra que el rendimiento de éster metílico producido varía proporcionalmente en las blendas con valores mayores de 90%. Por lo tanto, al usarse las blendas se obtuvieron buenos rendimientos. Así siendo, se obtuvieron mejores condiciones de procesamiento en la planta piloto utilizando el AP. Cuando el aceite sea de AR se debe tener cuidado en el control del IA, fijando tolerancias, que en este caso sea el valor máximo de 3.5 mgKOH/g.

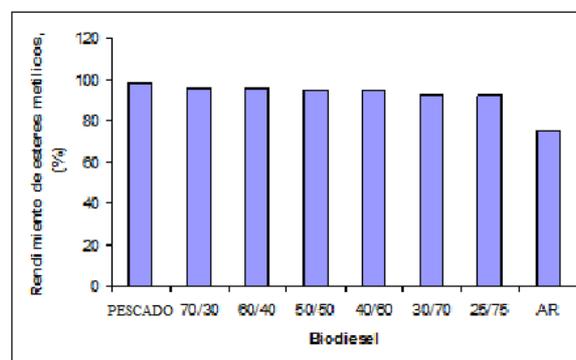


Figura 3: Rendimiento en relación a los ésteres metílicos formados.

Se concluye así, que es posible reutilizar los aceites degradados juntamente con aceites puros para obtenerse buen rendimiento y aumentar el valor agregado de la materia prima.

3.3 Viscosidad de los aceites puros y blendas

Para determinar la viscosidad de las muestras se utiliza el viscosímetro Ostwald con diámetro del capilar de 150 y 300 mm variando la temperatura en el intervalo de 45°C hasta 75°C.

Los resultados se presentan en la Figura 4. Se observa una disminución de la viscosidad del AP a la medida que se mezcla con el AR; siendo que para la blenda 70/30 esa disminución llega hasta 50% de diferencia. Esto significa que por lo mínimo que sea el porcentaje de la mezcla ocurrirán resultados significativos en la viscosidad en relación al AP. Además, la tasa de variación de la viscosidad para bajas temperaturas es dos veces mayor para las blendas de 70/30 y 50/50, lo que permite mayor control en el proceso.

3.4 Viscosidad del biodiesel a partir de las blendas y aceites

Las viscosidades de los biodiesel obtenidos a partir de las blendas y aceites se determinaron en un intervalo de temperatura de 40 – 70 °C. Los resultados se observan en la Figura 5. Donde se muestra que la tasa de variación de la viscosidad del biodiesel obtenido a partir del AP es alta a bajas temperaturas y se torna constante para altas temperaturas. Se observa, que la tasa de variación de la viscosidad del biodiesel a partir de las blendas 60/40 y 70/30 es dos veces mayor a bajas temperaturas. Mientras tanto, para las blendas 50/50, 40/60, 25/75 y AR puro, la tasa de variación de la viscosidad es constante en todo el intervalo de temperatura.

CONCLUSIONES:

Los rendimientos de biodiesel obtenidos a partir de las blendas de AP y AR, resultaron ser mayores al 90% de los ésteres metílicos formados en la transesterificación, mostrando simplicidad en el proceso debido a la facilidad de separación de la glicerina. Es necesario mayor control de IA de las blendas estimando un valor máximo tolerable del IA de la materia prima de 3.5 mgKOH/g.

Se observa una disminución significativa de la viscosidad del AP, usando blendas, aunque sea en mínimo porcentaje de AR, esto demuestra en una mejora en las condiciones de procesamiento y además porque produce ésteres metílicos también de baja viscosidad.

El biodiesel obtenido a partir de los aceites degradados, con las blendas, se consigue mejorar sus propiedades, permitiendo dar mayor valor agregado a la materia prima reciclada.

AGRADECIMIENTOS:

Agradecemos por el apoyo financiero al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería y por fomentar la investigación en el Perú.

REFERENCIAS:

1. Anggraini, A.A.; Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölenfetten im energetisch-technischen Bereich: Ein Verfahren und dessen Bewertung. (210 pp). Tesis de doctorado. Fortsch. Ber. VDI **1999**, Série 15 n° 219, Editora VDI. Duesseldorf.
2. Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química nova*, **2002**v. 28 n° 1.
3. Mittelbach, M. *et. al.* Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Ester from used Frying Oil. In: *Liquid Fuels from Renewable Sources*. Nashville, Tennessee. **1992**.
4. Mittelbach, M. & P. TRITTHART. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAACS*, **1988**, Vol. 65, n° 7, (pp. 1185-1187). Peres, J.R.R.; Elias, F. J.; Gazzoni, D. L. Biocombustíveis Uma oportunidade para o Agronegócio Brasileiro. *Revista de Política Agrícola* Ano **2005**, XIV n° 1 (pp. 31 – 41).
5. Vasconcelos, A. F. F., Godinho, O. E. S. Uso de Métodos Analíticos Conversionados no Estudo da Autenticidade do óleo de Copaíba, *Química nova*, **2002**, Vol. 25, n° 6b.
6. Pastor, R.E., “Aceite de pescado, usos y propiedades increíbles de sus ácidos grasos poliinsaturados del grupo omega-3”, II seminario virtual **2013**. (<http://www.oanes.org.pe/seminario/03pastor-aceite.html>).
7. Chang-Yuan, L., & Rong-Ji, L. Fuel properties produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel processing technology*, **2009**, 130-136.

8. Mahendrakar, N., & JaveedAhamed,. Chemical and microbial changes in fish viscera during fermentation ensiling at different temperatures. *scienceDirect*, **1997**, 45-46.
9. Martins, P. C., Ferreira, L. O., & Peixoto, T. S. Study of the process of extraction and refining of pequi (caryocarbrasiliense camb.) oil. *Scientific Research*, **2013**, 73-79.
10. Morales García, J. A., Navarro Alturo, A., & Rodríguez Loperena, J. A. Obtención y evaluación del aceite de vísceras de tilapia plateada en el centro biotecnológico del Caribe, SENA regional Cesar. *Documentos de Ingeniería*. **2013**.
11. Yahyae, B. N. Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 312-319.
12. Taku Renewable Resources, I. *Feasibility of Biodiesel Production from Juneau Area Waste Fish Oil*. Obtenido de <ftp://ftp.aidea.org/BiomassEnergy/FeasibilityofBiodieselProductionfromJuneauAreaWasteFishOil.pdf>. **2010**.
13. Zhang, M. D. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 89. *Fuel processing technology*, **2003**, 1-16.
14. P. Wua, H. Mackerel biodiesel production from the wastewater containing fish oil. *Elsevier*, **2014**, 1-6.
15. FAO. *El estado mundial de la pesca y la acuicultura*. Roma. Obtenido de <http://www.fao.org/3/ai3720s.pdf>. **2014**

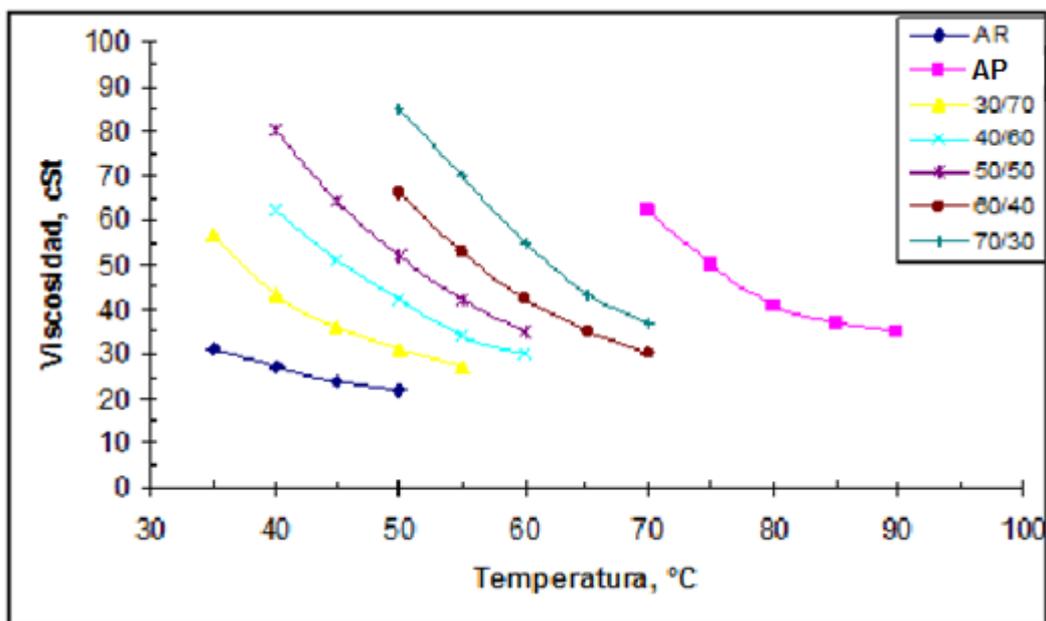


Figura 4: Viscosidad cinemática, de los aceites puros y de las blendas.

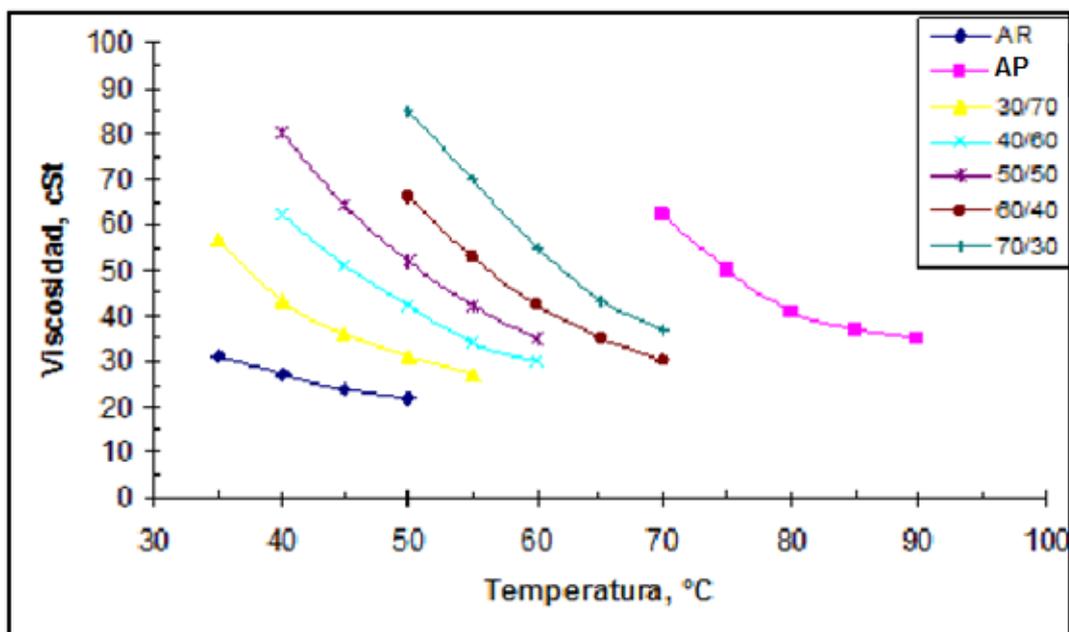


Figura 5: Viscosidad cinemática de los biodiesel a partir de las blendas y aceites puros.