

Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador

Jorge Ramírez-Ortiz*, Jorge Medina-Valtierra**, José Merced Martínez Rosales***

RESUMEN

Se investigó la producción de biodiesel usando un reactor intermitente, se utilizó la metacaolinita como un catalizador sólido ácido que presentó una alta actividad para la producción de biodiesel a partir de aceite de maíz usado en freidora. El área superficial de la metacaolinita, diámetro de poro y volumen de poro fueron 10 m²/g, 13.0 nm y 30 mm³/g, respectivamente. Las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación fueron: una relación molar aceite/metanol 1:31, temperatura de 160 °C, presión manométrica de 1.65 MPa y una cantidad de catalizador de 3 (% peso). El rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) fue de 92.4 % para 2 h de reacción. Este método de preparación de biodiesel puede ser una buena alternativa para la utilización de aceite de maíz usado en freidora como una fuente muy barata para la producción de biodiesel combinado con un catalizador barato y además amigable con el medio ambiente.

ABSTRACT

Biodiesel production with used frying corn oil by transesterification reaction, with methanol, using a commercial kaolinite thermally-activated solid acid catalyst was investigated. The surface area, the average pore diameter and volume of pore of metakaolinite were 10 m²/g, 13.0 nm and 30 mm³/g, respectively. The optimal conditions for the transesterification reaction were determinate to be oil/methanol, in a molar ratio 1:31, temperature 160 °C, manometer pressure of 1.65 MPa and catalyst concentration of 3 % (w/w). The yield of fatty acid methyl esters (biodiesel) was 92.4 % after 2 h of reaction. This method of preparation of biodiesel can be a positive alternative for utilizing used frying corn oil for feedstock of biodiesel combined with the cited inexpensive, "green" catalyst.

Recibido: 30 de mayo de 2011
Aceptado: 25 de julio de 2011

INTRODUCCIÓN

La producción mundial de biodiesel demuestra que este biocombustible ha emergido como una alternativa real y complementaria al diesel del petróleo tal y como lo demuestran los datos de producción del año 2010 para los Estados Unidos y los países de la Unión Europea, los cuales fueron de 2.0 × 10⁶ y 21.9 × 10⁶ toneladas métricas, respectivamente (National Biodiesel Board, 2011; European Biodiesel Board, 2011). Comparado con el diesel de petróleo, el biodiesel reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono, no contiene hidrocarburos aromáticos ni azufre, no es tóxico, es altamente biodegradable y es renovable, ya que representa un ciclo del CO₂ en gran parte cerrado (aproximadamente del 78 %) pues es derivado de biomasa.

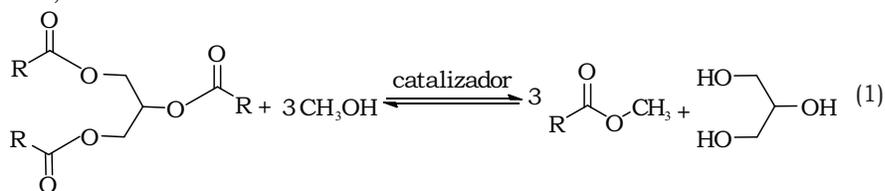
El biodiesel es un combustible que está formado por ésteres mono-alcilados de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites y grasas vegetales o animales que reúnen las especificaciones ASTM D6751 y es designado como B100 según la Sociedad Americana para la Prueba de Materiales (ASTM). El método más común para la obtención de biodiesel es la transesterificación de triglicéridos de aceite vegetal con metanol y un catalizador alcalino produciendo glicerol como subproducto, como se muestra en la ecuación 1.

Palabras clave:

Aceite de frituras; biodiesel; metacaolinita; transesterificación.

Keywords:

Biodiesel; frying corn oil; metakaolinite; transesterification.



*Unidad Académica de Ciencias Químicas, Campus Universitario UAZ Siglo XXI, Universidad Autónoma de Zacatecas. Km 6 carr. a Guadalajara S/N Ejido La Escondida, C.P. 98160. Zacatecas, México. Tel: (492) 925 6690, Ext. 6304, Correo electrónico: jramirez@uaz.edu.mx.

**Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. Adolfo López Mateos No. 1801 Ote., Fracc. Bona-Gens, C.P. 20256. Aguascalientes, México. Correo electrónico: jormeval@yahoo.com

***Universidad de Guanajuato, Unidad Noria Alta S/N, col. Noria Alta, C.P. 36050. Guanajuato, México. Correo electrónico: mercedj@ugto.mx

En la actualidad, el punto que acapara la atención en la producción de biodiesel es la factibilidad económica, ya que la mayoría de las plantas de biodiesel están utilizando como materia prima aceites vegetales refinados por lo que el costo de estos aceites está entre 70 % y 95 % del costo total (Lam *et al.*, 2011). Además, la mayoría de los procesos empleados para la producción de biodiesel utilizan un catalizador básico homogéneo, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (Felizardo *et al.*, 2006; Kulkarni y Dalai, 2006). Estos catalizadores presentan ciertas ventajas, como son: baja temperatura de reacción, alta conversión en tiempos cortos, disponibles y económicos. Sin embargo, el empleo de estos catalizadores se limita a aceites vegetales refinados que contengan menos de 0.5 % en peso de ácidos grasos libres (AGL), la utilización de aceites con un alto contenido de AGL conduce al consumo del catalizador y al incremento del costo de purificación ya que los AGL son saponificados por el catalizador alcalino homogéneo produciendo exceso de jabón. Para vencer esta limitación se hace necesario buscar fuentes baratas de aceite vegetal no comestible, tales como el aceite de frituras con el fin de asegurar la viabilidad económica en la producción de biodiesel. El aceite de frituras es mucho más barato que los aceites vegetales refinados, por lo que al utilizar aceite de frituras el costo de producción puede reducirse hasta la mitad (Chhetri *et al.*, 2008). La cantidad de aceite de frituras generada en cada país varía y no en todos ellos el aceite de fritura es separado antes de depositarlo en el drenaje de la casa, yéndose al efluente de aguas negras provocando una severa contaminación del agua. Además, más del 80 % del aceite vegetal producido es consumido en los hogares, por lo que el control de la forma de desecharlo se convierte en un mayor problema debido a los grandes volúmenes de aceite involucrados, aun y cuando una parte de estos desperdicios se utiliza en la producción de jabón. Una estimación de la cantidad potencial de aceite de frituras recolectada en la Unión Europea es aproximadamente 0.7 a 1.0×10^6 toneladas métricas por año y en Estados Unidos se estima que en el 69 % de los restaurantes de comida rápida sirven papas a la francesa freídas con aceite de maíz, lo que con el resto del consumo de aceite suma un total de 378×10^6 L de aceite de frituras producidos por día, con un promedio per cápita de 4 Kg (Chhetri *et al.*, 2008). Para utilizar el aceite de frituras en la producción de biodiesel se debe tomar en cuenta la cantidad de AGL ya que afectan en forma significativa la reacción de transesterificación, así mientras que en un aceite vegetal refinado se tienen menos de 0.5 % en peso de AGL, el aceite de frituras contiene entre 1.5 % y 15 % en peso, por lo que queda descartada la posibilidad de utilizar los catalizadores básicos homogéneos con el aceite de

frituras, dejando como una alternativa a los catalizadores sólidos ácidos, ya que estos tienen la ventaja de ser insensibles a la presencia de AGL y pueden catalizar simultáneamente reacciones de esterificación y transesterificación, pueden separarse fácilmente del medio de reacción, ser fácilmente regenerados, reducir el problema de corrosión y en caso de algún derrame no contaminan el agua. El catalizador sólido ácido también producirá un glicerol más puro ya que el proceso de producción no requiere una etapa de lavado o de neutralización.

En la literatura existen varios reportes sobre la obtención de biodiesel utilizando aceite de frituras y catalizadores sólidos ácidos (Jain *et al.*, 2011), (Enwerehadu y Mbarawa, 2009), (Patil y Deng, 2009) y (Shu *et al.*, 2010), catalizadores en base a heteropoliácidos ZrHPW (Zhang *et al.*, 2009) y $Mg_{1-x}Zn_{1+x}O_2$ (Olotuye y Hameed, 2011). La reacción de transesterificación de aceite de frituras ha sido investigada utilizando una serie de catalizadores que son costosos con lo cual se añade un costo extra al costo de producción total de biodiesel, por ejemplo: zirconia sulfatada, compuestos de tungsteno o molibdeno soportados en sílice (HPW-17 y HPMo-17), heteropoliácidos, ácido fosfotúngstico Cs-intercambiado (Cs-HPW) (Canilla *et al.*, 2010).

La caolinita es un mineral de arcilla muy importante con numerosas aplicaciones industriales, su uso incluye la producción de cerámicas, cosméticos, pinturas y papel así como adsorbente de contaminantes y catalizador. La caolinita es un materia prima que se encuentra en el comercio y es un material de bajo costo, está fácilmente disponible, no es corrosivo y es amigable con el medio ambiente, por estas características entre otras, seleccionamos la caolinita y utilizamos su fase de metacaolinita como catalizador para la obtención de biodiesel. El uso de caolinita en reacciones de transesterificación y transtiolesterificación de β -cetoésteres ha sido reportado (Ponde *et al.*, 1998). La caolinita activada ácida fue utilizada como catalizador en la esterificación de ácidos carboxílicos mezclados con xileno y diferentes alcoholes (Konwar *et al.*, 2008) y también para la esterificación de ácido oleico con varios alcoholes de cadena corta (do Nascimento *et al.*, 2011).

En este trabajo estudiamos la obtención de biodiesel a partir de aceite de fritura utilizando caolinita comercial activada térmicamente como catalizador sólido ácido para la reacción de transesterificación. También se investigaron los efectos de la cantidad de catalizador, relación molar aceite/metanol, temperatura y tiempo de reacción.

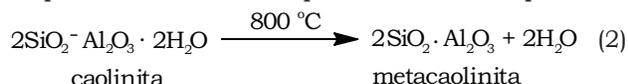
MÉTODOS Y MATERIALES

Materiales

El aceite de frituras fue obtenido de una freidora casera que utilizó aceite de maíz marca "Cristal". Los siguientes reactivos fueron obtenidos de J.T. Baker: metanol anhidro y alcohol isopropílico. Trietanolamina, nitrato de potasio y oleato de metilo (99 %) fueron de Aldrich. Caolinita con fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12 % en peso como pérdida por ignición) y heptadecanoato de metilo de pureza estándar para cromatografía de gases fueron de marca Fluka y comprados en Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.

Preparación del catalizador

La caolinita obtenida tal y como se recibió fue activada térmicamente siguiendo el método reportado (Belver *et al.*, 2002), la calcinación fue llevada a cabo en un flujo de aire en una estufa programable, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ desde temperatura ambiente a la temperatura de calcinación de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 10 h. La transformación de fase que ocurre cuando la caolinita es calcinada a alta temperatura es mostrada por la ecuación empírica 2.



Caracterización del catalizador

Para identificar los grupos funcionales de la superficie de la caolinita y metacaolinita se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR marca Varian 640-IR. Los espectros fueron grabados en un intervalo de 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron obtenidas a la temperatura de nitrógeno líquido utilizando un equipo ASAP 2010 de Micrometrics Instruments. Antes de cada medición, las muestras fueron desgasificadas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para obtener resultados confiables de área superficial específica, área de poros, volumen de poros y la distribución de tamaño de poro, aplicando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot y Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

La acidez de la caolinita se determinó por medio de una titulación ácido-base mediante un potenciómetro AR25 Accumet Research siguiendo un método reportado (Boehm *et al.*, 1994). La densidad y viscosidad de las muestras de aceite de frituras y biodiesel fueron determinadas utilizando el método del picnómetro a temperatura ambiente y utilizando un viscosímetro de Ostwald a $40\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

Los AGL del aceite de frituras fueron determinados por un método reportado (Tur'yan *et al.*, 2008) y se definen como % ácido oleico. Se hace una extracción completa de los AGL de una muestra de aceite con la solución: trietanolamina 0.2 M + nitrato de potasio 0.02 M en 50 % H_2O + 50 % alcohol isopropílico (% V). Se utilizó 50 mL del reactivo y 5 mL de la muestra, después de aproximadamente 3 min se midió el pH de la suspensión y el porcentaje de AGL se determinó en una tabla de pH versus AGL reportada en el método. Para el análisis de los ésteres metílicos de los ácidos grasos fue utilizado un cromatógrafo de gases HP-6890N equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar polar (50mx0.32 mm, 1.00 μm film; DB-WAX) y helio como gas acarreador. La temperatura de la columna fue programada de $210\text{ }^\circ\text{C}$ sostenida por 10 min hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$ aumentando a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La temperatura del inyector se puso a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y detector a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El split ratio fue 80:1 y $1\mu\text{L}$ de la muestra fue inyectado. El análisis del porcentaje de rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos para cada muestra fue realizado utilizando el estándar europeo EN14103 y fue calculado utilizando la ecuación 3.

$$\% \text{ de ME} = \frac{\Sigma A - A_{\text{EI}}}{A_{\text{EI}}} \times \frac{C_{\text{EI}} \times V_{\text{EI}}}{m} \times 100 \quad (3)$$

Donde: ΣA Área total de picos de los ésteres metílicos C_{14} a C_{24}

A_{EI} Área del pico del -heptadecanoato de metilo

C_{EI} Concentración, en mg/mL de la solución del heptadecanoato de metilo

V_{EI} Volumen, en mL de la solución del heptadecanoato de metilo

m Masa, en mg, de la muestra

Se preparó una solución patrón de heptadecanoato de metilo con una concentración de 10 mg/mL utilizando n-heptano como disolvente, la cual se utilizó como estándar interno. Los ésteres metílicos de ácidos grasos fueron identificados al comparar sus tiempos de retención con los del estándar.

Transesterificación de aceite de frituras con metanol

El aceite de frituras se puso a secar en una parrilla con agitación a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h para evaporar el agua y luego se filtró utilizando papel con ayuda de vacío para retirar los pequeños sólidos, tales como pedazos de alimento y sedimento. Antes del experimento, el

catalizador fue mantenido seco a 120 °C en una estufa hasta su uso. La evaluación del catalizador se llevó a cabo mediante la reacción de transesterificación en un reactor intermitente de acero inoxidable marca Parr modelo 4 522 equipado con agitador, termopar y manómetro. El calentamiento se hizo por medio de una chaqueta de calentamiento colocada alrededor del reactor y conectada a un controlador de temperatura. Una cantidad medida del aceite de frituras y metanol en la relación molar deseada fueron cargados en el reactor conteniendo una cierta cantidad de metacaolinita. En un experimento típico, el aceite de frituras fue mezclado con metanol y 3 % de catalizador (referido al peso de aceite de frituras). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación constante de 600 rpm a 160 °C y una presión manométrica de 1.65 MPa por 2 h. Después de este tiempo, el reactor y su contenido se dejaron enfriar y se descargó en un vaso de precipitados de 600 mL. Una vez decantado, se formaron dos fases. La fase inferior compuesta por algo de aceite sin reaccionar, glicerina y una pequeña cantidad de catalizador y la fase superior formada por el biodiesel disuelto en metanol y una pequeña cantidad de glicerina, enseguida se utilizó un rotavapor para recuperar el metanol y obtener el biodiesel crudo el cual fue analizado por cromatografía de gases para determinar el contenido de ésteres metílicos. Finalmente el porcentaje de rendimiento de los ésteres convertidos del aceite fue calculado por la ecuación 4. También fue llevada a cabo una reacción sin catalizador como un experimento de control.

$$\% \text{ de Rendimiento} = \frac{\text{Peso de producto, } W_1}{\text{Peso de aceite usado en la reacción, } W_2} \times 100 \quad (4)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador

El área superficial, el diámetro promedio de poro y volumen de poro del catalizador metacaolinita resultaron ser; 10 m²/g, 13.0 nm y 30 mm³/g, respectivamente. La determinación de estos parámetros es importante ya que están muy relacionados con la actividad del catalizador. Uno de los requisitos que el catalizador debe tener para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos es que posea poros grandes interconectados que minimicen la limitación de difusión de las moléculas que contienen largas cadenas alquílicas (Loteri *et al.*, 2005). La isoterma de adsorción-desorción de N₂ es del tipo III según la clasificación de la IUPAC (figura 1) y la curva de distribución de tamaño de poro (no mostrada aquí) de la caolinita térmicamente activada señala que este material es macro-poroso. El espectro FTIR de la caolinita en la región de 3 800 cm⁻¹ - 3 400 cm⁻¹ (figura 2a) muestra las cuatro bandas OH que representan las frecuencias de vibraciones de estrechamiento a 3 686.08 cm⁻¹,

3 668.25 cm⁻¹, 3 649.64 cm⁻¹ y 3 617.61 cm⁻¹ las cuales a 800 °C desaparecen (figura 2b) debido a la dehidroxilación por calcinación de la caolinita produciendo la fase metacaolinita más reactiva. Esta transformación ocurre debido a una reorganización de la estructura con la pérdida de agua estructural; sólo una pequeña parte del octaedro AlO₆ es mantenida, mientras el resto son transformados en unidades tetra y pentacoordinadas más reactivas (Belver *et al.*, 2002). El valor de los sitios ácidos fue 0.0105 meq/g. La actividad química mostrada por la metacaolinita en medio no acuoso es mejor explicado si se le atribuyen las características de un ácido. La metacaolinita seca promoverá o catalizará muchas reacciones químicas pero la presencia inclusive de muy pequeñas cantidades de agua usualmente retarda o inhibe la reacción ya que interacciones ácido-base son involucradas. De hecho, el agua se comporta como una base neutralizando preferentemente los sitios ácidos de la metacaolinita (Solomon y Murray, 1972).

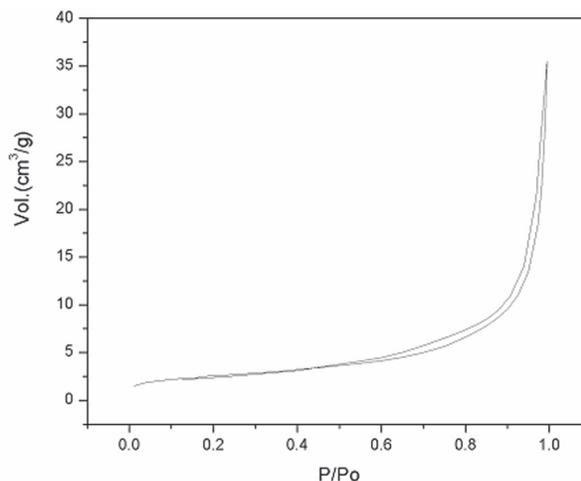


Figura 1: Isoterma de adsorción-desorción de N₂ para metacaolinita.

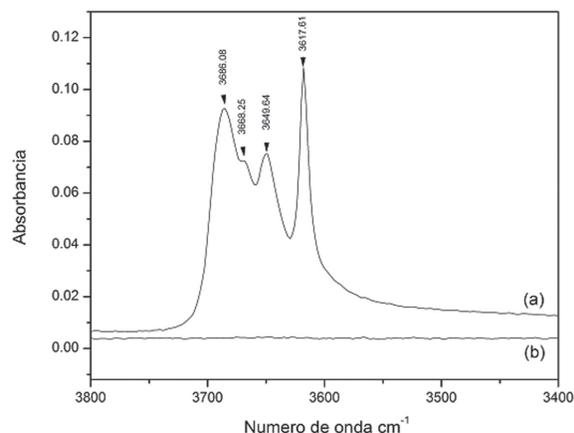


Figura 2: Espectro de FTIR de (a) caolinita antes de calcinación y (b) metacaolinita después de calcinar el material original.

Prueba catalítica

Efecto de la cantidad de catalizador

El efecto de la cantidad de catalizador para la reacción de transesterificación para una relación molar aceite/metanol 1:23 a 160 °C para muestras de 4 h de reacción es mostrado en la figura 3. De acuerdo a esto, conforme la cantidad de catalizador se incrementa, el rendimiento del producto también se incrementa, aunque este incremento realmente no es significativo para las concentraciones de 3 % a 5 % (en peso) ya que al variar la cantidad de catalizador solo se incrementó 0.5 % de 94.5 % a 95 % respectivamente, por lo que esta diferencia puede considerarse como ruido experimental. Por otra parte, cuando la concentración de catalizador se incrementó a 7 % para las mismas condiciones de reacción las variaciones en rendimiento no mostraron una diferencia aparente por lo que se consideró ruido experimental.

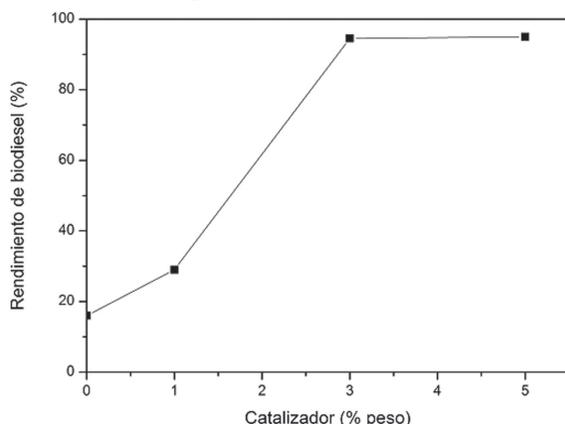


Figura 3: Rendimiento de biodiesel (%) vs catalizador (% peso) para relación molar aceite/metanol 1:23 a 160 °C para muestras de 4 h de reacción.

Efecto de la relación molar aceite/metanol

Es bien conocido que la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol usando un catalizador sólido ácido es una reacción lenta y reversible. La cantidad de metanol debe por tanto estar en exceso para favorecer el equilibrio hacia la formación de los ésteres de ácidos grasos.

Como se puede ver en la figura 4 la máxima conversión de triglicéridos de aceite de maíz de frituras a -ésteres metílicos fue de 92.5 % y se obtuvo en un tiempo de 2 h para la una relación molar aceite/metanol 1:31, con 3 % de catalizador y una temperatura de 160 °C curva (a), transcurrida una hora más de reacción, la conversión sufre una caída a 85 % y durante la siguiente hora permanecer casi sin cambio en 87 %. La caída en la conversión puede deberse a que al incrementarse la relación molar aceite/metanol acelera la reacción de transesterificación así como la producción

de moléculas de agua, las cuales neutralizan los sitios ácidos en la superficie de la meta tal como fue reportado por (Solomon y Murray, 1972) haciendo que en cierta medida el equilibrio se desplace hacia los reactivos. Por otra parte, la separación de glicerol se vuelve difícil debido a la emulsión del glicerol con el metanol, por consiguiente decreciendo el rendimiento, este hecho fue también reportado por (Jain *et al.*, 2011). En el caso correspondiente a 3 % de catalizador y a una temperatura de 160 °C, pero para una relación molar aceite/metanol de 1:23 curva (b), transcurridas 2 h de reacción, se alcanzó una conversión de 67 % y con una hora más de reacción la conversión aumentó a 77 % hasta alcanzar un valor máximo de 94.5 % en 4 h. Después se observó una caída en la conversión hasta 68 %, esta caída puede explicarse por una causa similar a la ocurrida en el caso de la curva (a). Cuando la transesterificación se hizo a las mismas condiciones que las mostradas en la curva (b), pero ahora con 5 % de catalizador, la conversión a 2 h fue de 45 % siendo la más baja curva (d), después de 3 h de reacción la conversión aumentó a 75 % hasta alcanzar un máximo de 95 % para un tiempo de 4 h para después mostrar una caída en la conversión a 70 % como en el caso de curva (b). Finalmente, cuando se hizo la reacción de transesterificación en relación molar aceite/metanol 1:23 sin catalizador a una temperatura de 160 °C la conversión fue de 22 % transcurridas 2 h y cayó a 16 % en 4 h de reacción y con las mismas condiciones pero con una relación molar aceite/metanol de 1:31 la conversión fue de 29 % en 4 h. En todos los experimentos la glicerina obtenida se recupera como un líquido viscoso transparente, mezclado con una pequeña cantidad del aceite que no reaccionó.

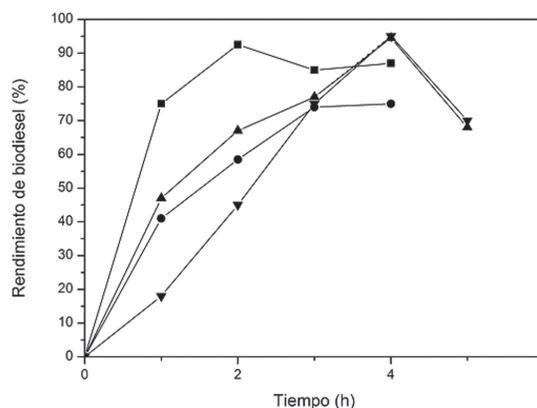


Figura 4: Rendimiento de biodiesel (%) vs Tiempo (h) para: (a, ■) relación molar 1:31 (aceite/metanol) a 160 °C y 3(% peso) de catalizador, (b, ▲) relación molar 1:23 (aceite/metanol) a 160 °C y 3(% peso) de catalizador, (c, ●) molar ratio 1:31 (aceite/metanol) a 140 °C y 3(% peso) de catalizador, (d, ►) relación molar 1:23 (aceite/metanol) a 160 °C y 5(% peso) de catalizador.

Efecto de la temperatura

La temperatura experimental fue de 140 °C y 160 °C, las cuales fueron el resultado de una investigación preliminar (Baig y Ng 2010). El comportamiento normal para las reacciones catalizadas es que la conversión se incrementa al incrementar la temperatura, es decir, a mayor temperatura de reacción, menor tiempo para alcanzar la máxima conversión, por lo que se concluye que la transesterificación es una reacción endotérmica. Como puede verse en la figura 4, la muestra de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida con un tiempo de reacción de 2 h y una temperatura de 160 °C y presión manométrica de 1.65 MPa alcanzó un valor de conversión de 92.5 % curva (a), mientras que la muestra a 2 h de reacción y una temperatura de 140 °C y presión manométrica de 1.10 MPa para la misma relación molar aceite/metanol 1:31 alcanzó un valor de 58.5 % curva (c).

Efecto del tiempo de reacción

El efecto del tiempo de reacción fue estudiado usando una relación molar aceite/metanol de 1:21 y 1:31 a 140 °C y 160 °C, fue observado que hay un incremento estable en el rendimiento de los ésteres metílicos de los ácidos grasos hasta 2 h de reacción con rendimiento de 92.5 % para la relación molar 1:31 y 160 °C y 3 % de catalizador. Así, al llevar la reacción más allá de este tiempo solo se añadirá un costo a la producción de los ésteres de ácidos grasos (biodiesel) lo cual es indeseable.

FTIR de biodiesel

El espectro de FTIR de aceite de maíz usado en frituras y biodiesel son mostrados en la figura 5 (a) y (b), respectivamente. En la estructura química de biodiesel la parte alifática es similar a la larga cadena

de carbono del diesel del petróleo. Los átomos de hidrogeno alifáticos son indicados en el espectro a 2 924 cm^{-1} y 2 854 cm^{-1} . La presencia de una banda a 728 cm^{-1} sugiere la flexión fuera de plano del metileno CH_2 . Además, la banda intensa del alargamiento $\text{C}=\text{O}$ para el éster metílico aparece a 1 740 cm^{-1} . Las señales a 1 260 cm^{-1} , 1 203 cm^{-1} , y 1 177 cm^{-1} para $\text{C}-\text{O}$ son también esperadas. La absorbancia a 3007 cm^{-1} indica la asociación de enlace $\text{HC}=\text{CH}$, mientras que la absorbancia a 1 375 cm^{-1} indica el $-\text{CH}^3$ enlazado, en acuerdo con lo reportado (Chien *et al.*, 2009). Las señales observadas a 2200 cm^{-1} - 2400 cm^{-1} en la figura 5(b) corresponden al modo de alargamiento de los grupos OH de glicerol.

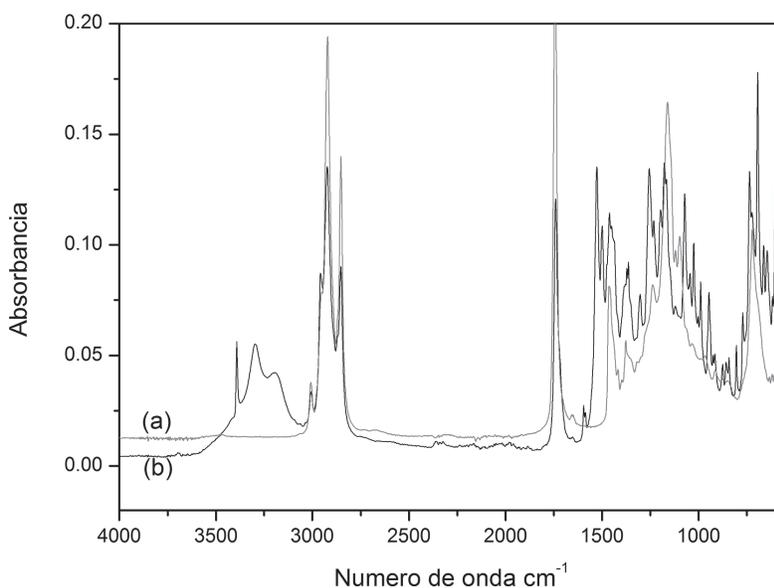


Figura 5: FTIR de (a) aceite de maíz de fritura y (b) ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel).

Composición del biodiesel

El cromatograma obtenido para la muestra de ésteres de ácidos grasos de aceite de frituras fue determinado por cromatografía de gases y se muestra en la figura 6. En el cromatograma obtenido de acuerdo a la norma EN 14103 los picos observados en el cromatograma corresponden a los ésteres metílicos presentes en la muestra (C16-C18). Se muestran en relación al tiempo de retención, donde diferentes ésteres metílicos de ácidos grasos con cadenas de carbono desde C14 a C18:2 incluyendo saturadas e insaturadas eluyen. El aceite de maíz usado en frituras está compuesto de seis ácidos grasos, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolenico. De todos los ácidos grasos, el ácido linoleico es el que se encuentra en mayor cantidad con un valor de 51.12 % (en peso). El contenido total de ácidos grasos saturados e insaturados del aceite de maíz de frituras fue de 13.9 % y 84.3 % (en peso), respectivamente. El ácido palmítico 11.69 % (en peso) fue el ácido graso saturado predominante. El perfil de los ácidos grasos del aceite vegetal es un factor primario influenciado por la oxidación, ya que la velocidad de oxidación depende del número y posición de los dobles enlaces.

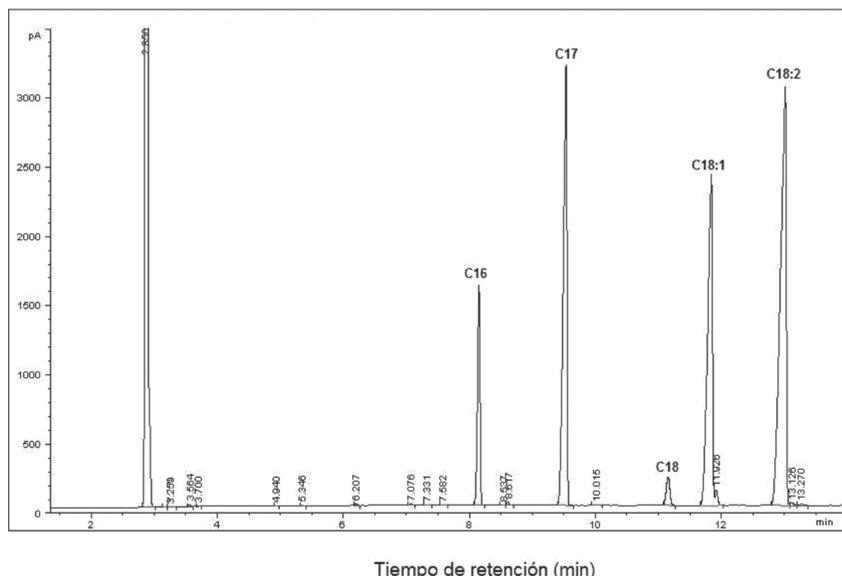


Figura 6: Cromatograma mostrando tiempo de retención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos (biodiesel).

Propiedades de los ésteres metílicos

Algunas propiedades de los ésteres metílicos obtenidos por reacción de transesterificación metílica de aceite de maíz usado en frituras se presentan en la tabla 1. La viscosidad medida para los ésteres metílicos fue de 5.44 mm²/s, este valor está en acuerdo con los requerimientos del estándar para biodiesel ASTM D6751 la cual establece un rango de viscosidad entre 1.9 y 6.0 mm²/s. La densidad de los ésteres metílicos fue de 900.15 Kg m⁻³ basado en el mismo estándar; la densidad está dada en el intervalo de entre 870 Kg m⁻³ y 900 Kg m⁻³. En muchos estudios previos, fue observado que la densidad del biodiesel no cambia mucho, ya que las densidades combinadas del metanol y del aceite son similares a la densidad del biodiesel producido (Patil y Deng, 2009).

Tabla 1.

Viscosidad y densidad de aceite de freidora y biodiesel

Substancia	Densidad (Kg/m ³) a 15 °C	Viscosidad cinemática (mm ² /s) a 40 °C
Aceite de frituras	919.9	30.32
Biodiesel	900.7	5.44
ASTM D6751	870-900	1.9-6

CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio se refieren a la preparación de biodiesel a partir de aceite de maíz usado para frituras. El uso de metacaolinita como un catalizador sólido ácido mostró que tenía alta actividad catalítica para la producción de biodiesel en condiciones óptimas de reacción, con una relación molar aceite/metanol de 1:31, temperatura 160 ° C, agitación de 600 rpm y concentración de catalizador de 3 % (en peso). El porcentaje de rendimiento del producto fue del 92.4 % a las 2 h de reacción. La alta actividad catalítica mostrada por la metacaolinita se puede

atribuir a la acidez y al bajo porcentaje de humedad presente en el medio de reacción. Este método de producción de biodiesel puede ser una buena alternativa para la utilización de aceite de maíz usado en frituras, así como también el empleo de un catalizador de bajo costo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Gabriela Salazar Correa, Edgar Ibarra y Araceli Jacobo por su ayuda con el trabajo técnico.

REFERENCIAS

- Baig A. y Ng F. T. T. (2010). A single-step solid acid process for the production of biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Energy Fuels*. 24 4712-4720.
- Belver C., Bañarez A. y Vicente M. A. (2002). Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chem. Mater.* 14 2033-2043.
- Boehm H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 759-769.
- Canilla C., Bonoura G., Rombi E., Arena F. y Frusteri F. (2010). Highly effective MnCeOx catalysts for biodiesel production by transesterification of vegetable oils with methanol. *Appl. Catal. A: Gen.* 382 158-166.
- Chhetri A. B., Watts K. C. y Rafiqul M. (2008). Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies* 1 3-18.
- Chien Y. C., Lu M., Chai M. y Boreo F. J. (2009). Characterization on biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR. *Energy Fuels*. 23 202-206.
- Do Nascimento L. A. R., Tito L. M. Z., Angélica R. S., da Costa C. E. F., Zamian J. R. y da Rocha G. N. (2011). Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Appl. Catal. B*. 101 495-503.
- Enweremadu C. C. y Mbarawa M. M. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 2205-2224.

- European Biodiesel Board. Disponible via <http://www.ebb-eu.org/> accesada 25 julio 2011.
- Felizardo P., Neiva M. J., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R. y Bordado J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manag.* 26 487-494.
- Jain S., Sharma M. P. y Rajvanshi S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process. Technol.* 92 32-38.
- Konwar D., Gogoi P. K., Gogoi P., Borah G., Baruah R., Hazarika N. y Borgohain R. (2008). Esterification of carboxylic acids by acid activated kaolinite clay. *Indian J. Chem. Technol.* 15 75-78.
- Kulkarni M. G. y Dalai A. K. (2006). Waste cooking oil-an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 2901-2913.
- Lam M. K., Lee K. T. y Mohamed A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotech. Adv.* 28 500-518.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A. y Goodwin J. G. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 5353-5363.
- National Biodiesel Board. Disponible via <http://www.biodiesel.org/> accesada 25 julio 2011.
- Olotuye M. A. y Hameed B. H. (2011). Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn_{1+x}O_2$ catalyst. *Bioresour. Technol.* 102 3819-3826.
- Patil P. D. y Deng S. (2009). Transesterification of camelina sativa oil using heterogeneous metal oxide catalysts. *Energy Fuels.* 23 4619-4624.
- Ponde D. E., Deshpande V. H., Bulbule V. J., Sudalai A. y Gajare A. S. (1998). Selective catalytic transesterification, transthiolesterification, and protection of carbonyl compounds over natural kaolinitic clay. *J. Org. Chem.* 63 1058-1063.
- Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y. y Wang D. (2010). Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *J. Appl. Energy.* 87 2589-2596.
- Solomon D. H. y Murray H. H. (1972). Acid-base interactions and the properties of kaolinite in non-aqueous media. *Clays Clay Miner.* 20 135-141.
- Tur'yan Y. I., Kardash E. y Garibyan I. (2008). pH-metric determination of free fatty acids in oils and fats during frying in the absence of a chemical laboratory. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 91-92.
- Zhang X., Li J., Chen Y., Wang J., Feng I. y Wang X. (2009). Heteropolyacid nano-reactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil. *Energy Fuels.* 23 640-646.