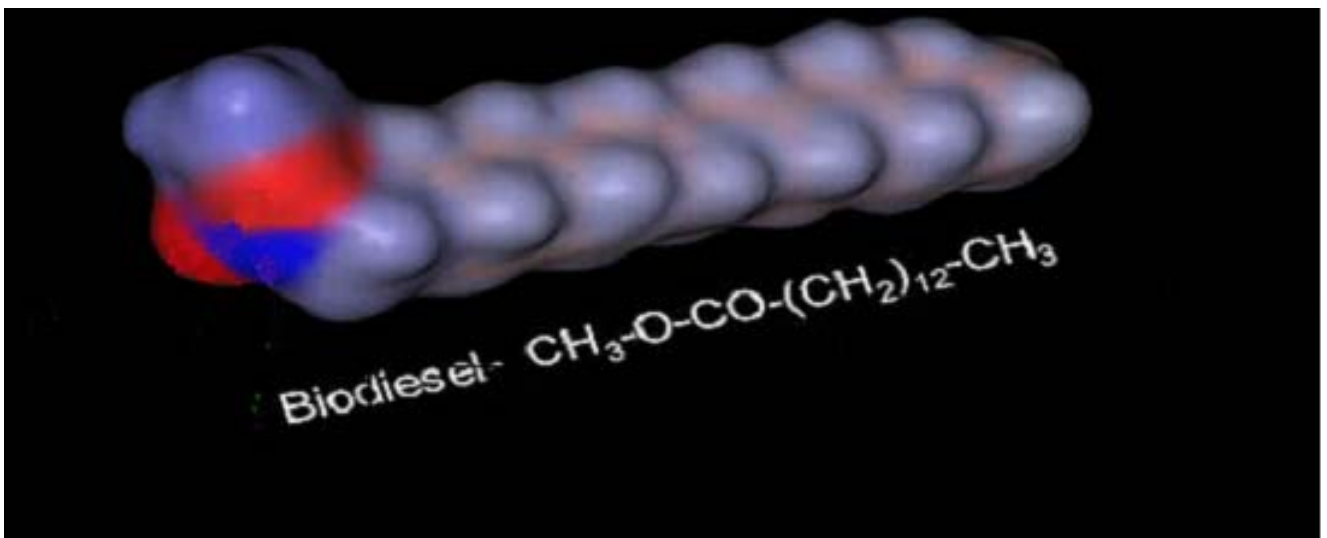


**INTI**

## **Área Generación Distribuida de Energías Renovables**

**Utilización de aceite de fritura usado para  
fabricación de biodiesel  
en plantas medianas para autoconsumo**



**Ing. Marcos Burín  
Consultor Desarrollo  
Diciembre 2009**

## **Biodiesel de aceite usado en plantas medianas para autoconsumo**

La recuperación de aceites vegetales usados (AVU) en la cocción de alimentos, evitando su desecho en las redes cloacales o su vertido en el suelo en áreas no servidas, se constituyó en una política activa y promocionada en todos los países. En la Argentina, prácticamente no hay ninguna localidad importante que no haya promulgado ordenanzas relativas a su recolección y su destino para "producir biodiesel", con pocos resultados efectivos hasta ahora y con riesgo de que las plantas que los procesan no sean habilitadas por la Secretaría de Energía.

Las normas básicas para definir "biodiesel", puro o destinado al corte con gasoil para uso en motores de vehículos, están contenidas en las siguientes normativas:

- en la comunidad Europea rige la EU 14214
- en EE.UU. la ASTM 6751
- en otros países una mezcla de ambas.

Estas normas difieren ligeramente, pero coinciden significativamente en el valor de índice de yodo. La norma europea estableció el valor 120, para proteger su industria que utiliza aceite de colza, mientras que, en Estados Unidos no se incluyó y en Argentina se fijó en 135. El motivo fue incluir al aceite de soja. Y en Australia se modificó el método de análisis para incluir el sebo vacuno como materia prima. Es decir que los valores no son sólo "técnicos", sino que también cuentan las políticas nacionales.

Las grandes plantas del complejo aceitero de Rosario, con inversiones millonarias cumplen con todas las normas, en cambio en la pequeña y mediana industria regional, los parámetros y procesos deben compatibilizarse con inversiones adecuadas a los pequeños volúmenes de producción. Esto se destaca dado que hay que tener en cuenta la situación particular de cada país; en nuestro caso, la existencia de pequeñas plantas para uso local, de transporte agrícola en la zona y de flotas municipales.

La fabricación de esteres metílicos de ácidos grasos a partir de sus triglicéridos implica, en el caso de aceites vegetales puros, una serie de reacciones que provocan impurezas, aportadas por la materia prima por dichas reacciones. Estas impurezas están puntualmente identificadas y sus contenidos son aceptados por las normas vigentes, inequívocamente especificados. Estos compuestos químicos indeseables, provenientes de los aceites, se potencian en el caso de aceites usados.

Pero no son sólo los desechos sólidos -restos de comida y agregados varios durante su recolección y almacenaje- los contaminantes a eliminar para producir combustibles de calidad aceptada, sino también los que se producen por degradación en las altas temperaturas al freír (oxidaciones, polimerizaciones, hidrólisis, etc.) y las reacciones entre ellos y con los productos que se cocinan.

El biodiesel producido con AVU de **buena calidad**, si está bien procesado en *batches* con separación intermedia de glicerina y adecuadamente lavado y filtrado, cumple con la mayoría de las especificaciones compatibles con los aceites originales y un buen proceso, excepto dos de las más importantes:

- contenido de esteres
- estabilidad frente a la oxidación

El procesado con AVU de **mala calidad** no cumple con muchas de las especificaciones, no sirve como combustible y constituye un riesgo de daños al motor.

Entonces, las cuestiones técnicas a resolver para hacer biodiesel con aceite vegetal usado son:

1. definir qué es AVU de “buena” calidad, apto para producir biodiesel.
2. cómo hacer para que se cumplan todas las especificaciones del biodiesel producido.

## 1. CALIDAD DEL ACEITE USADO

Con relación al primer punto que desarrollamos, la gran industria tiene perfectamente en claro los parámetros que deben cumplir los aceites vegetales puros como materia prima. Las tecnologías existentes, provenientes de la industria aceitera de extracción y purificación de aceites de los granos oleaginosos, hacen un tratamiento ajustado de esos aceites para que entren a los reactores continuos dentro de parámetros bien prefijados (1). No es el caso del aprovechamiento de los aceites usados, para los que se conocen los problemas pero no todas las soluciones.

Para decirlo en las palabras de una reciente investigación europea (2):

*“La degradación de aceites y grasas durante el freído profundo es un problema complejo. Hasta la fecha, las características de los AVU que claramente deciden que los FAME producidos cumplan con la EN14214 son desconocidas”.*

*“La tecnología de producción de FAME de AVU no difiere sustancialmente de la de aceites puros. La historia térmica y oxidativa del AVU pueden afectar significativamente la calidad de los FAME. A menudo no ofrecen suficiente contenido en esteres (menos del 96,5%), elevada viscosidad, baja estabilidad oxidativa, peores características de combustión, flojas propiedades a bajas temperaturas, etc”.*

A estos productos de degradación hay que sumarle los insaponificables contenidos en los aceites originales. En un trabajo mencionado al pie (2) se ofrece una buena caracterización de los productos que contaminan a los AVU.

Una buena descripción de los compuestos detectables por su polaridad y los instrumentos para su medición se describen en una patente registrada en EE.UU. (4).

La situación empeora drásticamente cuando se considera el proceso de recolección, excepto que se consiga una fuente conocida que cumpla con las recomendaciones para el uso de los aceites en la cocción, como los que enseña el INTI (3), y que obviamente son para muy pequeñas producciones. Los aceites vegetales usados recolectados a nivel municipal son de origen incontrolable.

**Luego, todos los AVU son de “mala” calidad.** Se trata de mezclas de varios orígenes y depósitos, que presentan inicialmente tres problemas conocidos: alta acidez, contenido en agua y material sólido en suspensión.

El tratamiento inicial es la filtración gruesa, decantación y eliminación del agua residual. Estas etapas deben ser realizadas con equipos adecuados, especialmente tanques de fondo cónico que faciliten las purgas y dándole suficiente tiempo de separación.

## Tratamientos previos

**Lo más importante es analizar cada partida recibida para determinar su contenido en ácidos grasos libres.** Este simple análisis determinara el tratamiento posterior del AVU:

1. Acidez mayor al 5%: no se puede usar, a menos que se cuente con equipos adicionales para la esterificación ácida. Esto representa mayores costos y una complicación operativa mayor para plantas medianas, por lo que no lo consideraremos una opción en el presente mensaje.

Operaciones a realizar:

Tamizado, decantación, depósito, mezclado, neutralización, decantado/lavado y secado.

2. Acidez del 2 al 5%, operaciones a realizar:

Tamizado, decantado, neutralización, decantado, lavado y secado.

3. Acidez menor al 2%, uso directo. Operaciones a realizar:

Tamizado, decantado, lavado y secado.

La **neutralización previa**, es decir fabricar jabón con los ácidos grasos, consume la misma cantidad de catalizador que si se hace dentro del reactor, pero permite su eliminación por lavado y/o centrifugado. De este modo no entorpecerá luego a la reacción de transesterificación. Es mejor hacerlo antes sabiendo que se deberá eliminar al final del biodiesel lo que no se haya separado con la glicerina.

**La eliminación del agua**, necesaria para evitar bajas conversiones en el reactor y formación de productos en solución o emulsionados difíciles de separar, se hace combinando una acción mecánica (decantación) y una térmica (evaporación). Se ha estudiado también una acción química, que consiste en agregar glicerina en la neutralización.

La forma más simple de secar el AVU es por decantación en tanques apropiados. Dándole el suficiente tiempo, el agua ira al fondo arrastrando barros y otras impurezas; además, se puede acelerar el proceso utilizando centrifugas.

Como la decantación deja siempre agua en el aceite, el secado debe completarse con su eliminación térmica, calentando -con o sin vacío- a la temperatura de ebullición del agua.

**Los remanentes de jabones y agua, luego de las separaciones primarias, pueden eliminarse por lavado con agua y también por el procedimiento denominado *dry-washing*, en columnas adsorbentes que también se usan para el producto final.**

Finalmente, se debe filtrar el AVU con malla máxima de 5 micrones.

**Estos tratamientos del aceite vegetal usado, y luego del biodiesel, garantizan un producto dentro de las especificaciones, salvo el contenido en esteres, como se vera en el punto siguiente.**

## 2. CUMPLIR CON LAS ESPECIFICACIONES

Se parte del supuesto que el **metanol** en exceso de la reacción de transesterificación fue eliminado hasta el máximo de 0,2 ml/ 100 mil aceptable, con un adecuado sistema de evaporación-recuperación. También se supone que el adecuado tratamiento previo deja al producto con otros residuos dentro de valores. Se cita análisis INTI de un biodiesel de AVU producido por la Cooperativa BIOCOP (5).

2.1. Queda por resolver el **contenido en esteres mínimo de 96,5%**.

Este valor, fijado por la EN14214 no esta previsto en la ASTM 6751 (si por la Secretaría de Energía de Argentina) y mide el grado de conversión del aceite en esteres metílicos, o sea el completamiento de la reacción. **Esta es una condición crítica.**

Las causas de una conversión menor pueden ser dos (o una combinación de ambas):

- reacción incompleta
- contenido no esterificable en el AVU

La primera causa: una conversión incompleta deja aceites (triglicéridos) y productos intermedios (mono y di glicéridos). Un valor alto de estos, medidos en glicerina ligada (total menos libre) mayor a 0,22 g / 100 g, afecta a otras propiedades físicas y es, juntamente con la glicerina libre, causante de comprobadas fallas en los motores.

La norma ASTM no especifica el 96,5%, pero sí su equivalente en contenido en glicerina libre y total.

Un completo estudio de las influencias de los contaminantes en las propiedades del biodiesel se puede ver en las citas (6) y (7).

La segunda causa: reacciones completas pero valores bajos de porcentajes de esteres es característica de procesar AVU. Generalmente se está en valores de 90 a 93%. Ya se señaló el contenido en componentes polares e insaponificables del aceite original y los producidos en el calentamiento a altas temperaturas en presencia de aire.

Los análisis cromatográficos, que determina la norma para calcular el contenido en esteres, también muestra tanto los compuestos de reacción incompleta como los "picos" de diferentes y no conocidos materiales presentes en la muestra.

El **INCAPE** (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la **Universidad Nacional del Litoral**) ha determinado que:

- a) metilando fuertemente un biodiesel de AVU para eliminar todos los glicéridos, aún queda debajo del 96,5% (8)
- b) la determinación volumétrica de glicerina libre y total da resultados de completamiento de reacción comparables y más consistentes que el método de C.G. (9)

La práctica de esos ensayos (EN 14103) ofrece dificultades (dispersión de resultados, influencia de reactivos y operadores), en cambio la determinación de glicerina libre y total -que es totalmente correlativa- es rápida y segura. Es relevante ver que expertos de la Universidad de Granz (Austria), que participaron en el establecimiento de las normas originales, señalan las limitaciones de este método (10).

**Resumiendo: se puede saber exactamente desde la planta si la reacción fue completa o no. Esto basta para las normas estadounidenses, pero no para las de Europa y las locales.**

No hay método para determinar si una conversión del 90% es mala para el motor, pero si hay estudios que muestran una mejoría del número de cetano causado por los insaponificables de los aceites (11).

Asimilando el caso al del índice de iodo, y observando también el caso de Australia que procesa mayoritariamente sebo vacuno, las autoridades nacionales deberían analizar este parámetro. Las normas no son inamovibles, están en continua revisión, la misma ASTM analiza este proceso (12).

La **solución tecnológica** es eliminar por destilación del AVU todas estas impurezas, solución que encarece la planta a valores que sacan del mercado a productores agropecuarios o cooperativas.

**La solución propuesta es la de discutir con la autoridad de aplicación de la Secretaría de Energía de la Nación la modificación de las especificaciones para el uso en vehículos de flota cautiva, sin uso para la mezcla B5.**

### **Estabilidad ante la oxidación**

Pero los problemas de calidad del biodiesel no terminan en la planta en la que se producen. Además de las propiedades ligadas al uso en climas fríos (que no se verán en este trabajo), el mayor inconveniente es que se oxida fácilmente, originando nuevas impurezas en los tanques de almacenamiento. También es altamente higroscópico, es decir que absorbe agua con rapidez. Ambos factores originan ácidos corrosivos, gomas y otros depósitos.

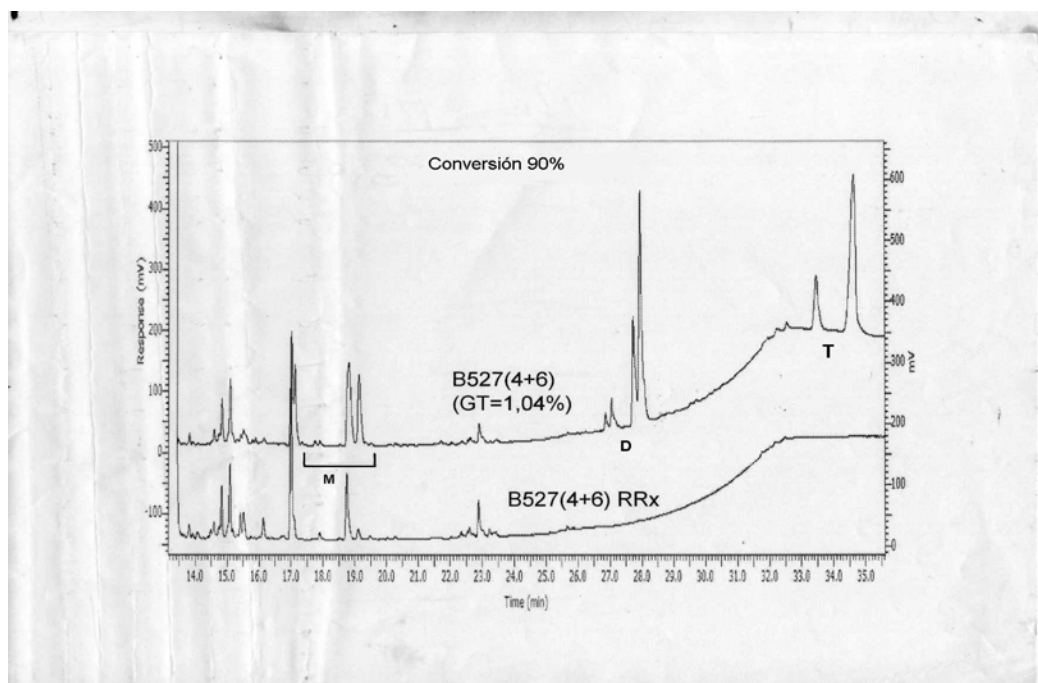
La resistencia a la oxidación puede ser medida empíricamente con métodos adoptados de la industria alimenticia (EN 14112, corrosión de lámina de cobre).

**Ningún biodiesel producido en base a aceite vegetal usado pasa esta prueba, por lo que requiere que se le agregue antioxidante en la planta.** Existen varios productos a este fin, también derivados de la industria alimenticia.

Para finalizar, hay que aclarar que esta presentación no es exhaustiva, aunque cubre los principales temas relacionados con el título y cubre algunos puntos de interés para un amplio público que continuamente consulta al INTI para sus proyectos o estudios. También esta destinada a fijar las condiciones mínimas de proceso que debe tener toda unidad mediana de producción de biodiesel con AVU.

## NOTAS

- (1) Información personal tecnología Crown: Insaponificables, 1,0%; FFA, 0,05%; impurezas, 0,01%; agua: 0,01%.
- (2) Utilization of used frying oils in FAME production. Kleinova 44. International Petroleum Conference, Bratislava, 21-9-2009.
- (3) [www.inti.gov.ar/sabercomo/sc68/inti3.php](http://www.inti.gov.ar/sabercomo/sc68/inti3.php)
- (4) <http://www.freshpatents.com/Methods-and-devices-for-measuring-total-polar-compounds-in-degrading-oils-dt20070301ptan20070048871.php?type=description>
- (5) Análisis INTI RUT 82-16131, 1/9/2009.
- (6) Determining the influence of contamination on biodiesel properties. Van Gerpen et. Al, Iowa State University, 31/07/1996.
- (7) ASTM Standarization news, abril 2007. Biodiesel y normas.



- (8) Cromatografía suministrada por el INCAPE-FIQ-UNL
- (9) Comunicación personal del Dr. Querini.
- (10) G.C. methods for the analysis of FAME. Mittelbach, Symposium biofuels Windsor, U K, 2008.
- (11) Cetane Number Testing Biodiesel, VanGerpen.
- (12) Metrology for a biodiesel future. [www.astm.org/snews/jf/ausural\\_jf.html](http://www.astm.org/snews/jf/ausural_jf.html)