

PERSPECTIVAS DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL PROVENIENTE DE MATERIA PRIMA RENOVABLE

PERSPECTIVES OF BIODIESEL PRODUCTION FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

**Reyes-Reyes, A.L.^{1*}; Zamarripa-Colmenero A.¹; Iracheta-Donjuan, L.¹;
Espinosa-Zaragoza, S.²; Wong-Villarreal, A.³.**

¹Programa de Bioenergía. INIFAP. Km 18 Carretera Tapachula-Cacahoatán, Tuxtla Chico, Chiapas, México. ²Universidad Autónoma de Chiapas. Facultad de Ciencias Agrícolas. Huehuetán, Chiapas, México. ³Universidad Tecnológica de la Selva. Ocosingo Chiapas.

***Autor responsable:** reyes.ana@inifap.gob.mx

RESUMEN

Las emisiones de gases ocasionadas por el uso de combustibles fósiles, generan la necesidad de buscar fuentes de energía renovable, para lo cual los biocombustibles son una valiosa alternativa. Actualmente, los métodos de producción de biodiesel son muy estudiados, sin embargo las técnicas todavía no son eficientes. En este trabajo, se analizan y discuten las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores, con énfasis en los enzimáticos, los cuáles a futuro podrían ser empleados en la transesterificación a nivel comercial para la producción de biodiesel.

Palabras claves: Aceites, catalizadores y enzimas.

ABSTRACT

Gas emissions caused by the use of fossil fuels generate the need to find renewable energy sources, for which biofuels are a valuable alternative. Currently, biodiesel production methods are often studied; however, the techniques are not efficient yet. In this study, the advantages and disadvantages of different types of catalyzers are analyzed and discussed, with an emphasis on enzymatic catalyzers which in the future could be used in trans-esterification at the commercial level, for biodiesel production.

Keywords: oils, catalyzers, enzymes.



INTRODUCCIÓN

La biomasa vegetal representa una de las mejores alternativas en la generación de combustibles como el biodiesel (Demirbas, 2007), denominado también biocombustible, el cual ha sido aceptado positivamente por varios países, particularmente porque es biodegradable, no tóxico, no emite sustancias nocivas y el dióxido de carbono generado durante la combustión es captado por las plantas mitigando hasta un 70% su impacto en el ambiente (Dufey, 2006). Investigaciones recientes, han contribuido a comprender el impacto de la actividades del hombre sobre el calentamiento global; y se espera que con la reducción de las emisiones sobre el ambiente, el futuro del cambio climático plante beneficios biológicos y sociales al integrar de manera equilibrada acciones tanto de la población como por los gestores políticos (Shove, 2009).

Producción de biodiesel

El biodiesel se produce a partir de aceites vegetales (Van Gerpen, 2005), pero también de aceites reciclados producidos por empresas alimentarias. El uso de los biocombustibles evitan la contaminación de aguas fluviales, subterráneas y marinas preservando a los organismos que en ellas habita (Strong et al., 2004). En México, recientemente, la extracción de aceites se ha realizado a partir de diferentes cultivos, tales como piñón e higuerrilla, entre otras (Cuadro 1), que ofrecen buenos rendimientos comparados con otros cultivos empleados en

la producción de bioenergéticos a nivel mundial (Zamarripa et al., 2010).

Como puede apreciarse en el Cuadro 2, los rendimientos de aceite de los cultivos de girasol y soya son superados por los de piñón e higuerrilla, siendo estos últimos potencialmente prometedores en la industria energética, agregando que presentan buenos rendimientos en la producción de biocombustibles (Zamarripa et al., 2010) y no compiten con los productos de consumo humano como el maíz y otras oleaginosas.

A nivel mundial, la producción de biodiesel (Figura 1) representa una necesidad, por tal motivo, algunos países están promoviendo leyes que fomentan el uso de Bioenergéticos (Flach et al., 2013).

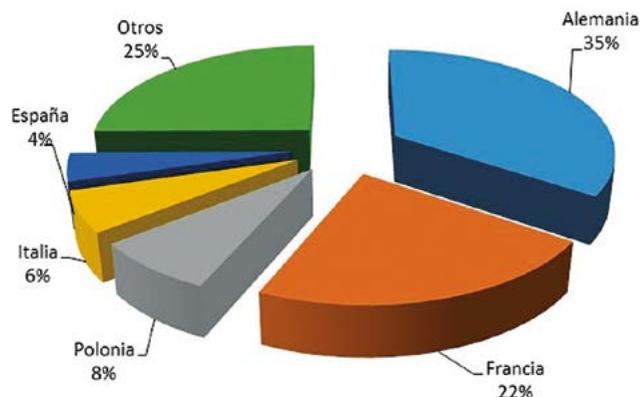


Figura 1. Países productores de biodiesel en la UE 2013 (Flach et al., 2013).

Fuente vegetal	Aceite (%)	Países productores
Piñón mexicano (<i>Jatropha curcas</i>)	20 – 60	India, Brasil, Ghana
Higuerrilla (<i>Ricinus communis</i>)	26 – 66	India, China, Brasil, Paraguay
Girasol (<i>Helianthus annuus</i>)	45 – 55	Ucrania, Argentina, China, Francia
Soya (<i>Glycine max</i>)	18 – 20	Estados Unidos, Brasil, Argentina, China, India
Canola (<i>Bassica napus</i> y <i>B. rapa</i>)	40 – 44	China, India, Alemania, Canadá, Francia
Cártamo (<i>Carthamus tinctorius</i>)	35 – 45	Estados Unidos, Argentina, Australia

Fuente vegetal	Rendimiento aceite (L ha ⁻¹)	Rendimiento biocombustible (L ha ⁻¹)
Piñón mexicano (<i>Jatropha curcas</i>)	1058	1015
Higuerrilla (<i>Ricinus communis</i>)	1211	1151
Girasol (<i>Helianthus annuus</i>)	610	586
Soya (<i>Glycine max</i>)	365	350

PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación (Figura 2), es un proceso en el que se emplea catalizador (alcalino, ácido o enzimático) y alcohol (metanol), para producir ésteres de metilo y glicerol (Van Gerpen y Dvorak, 2002; Meher *et al.*, 2006).

Durante la reacción, se forman di y monoglicéridos de manera consecutiva mediante reacciones reversibles. Normalmente, se emplea un exceso de alcohol para permitir una mayor formación de ésteres de metilo o etilo. Cuando el éster reacciona con un alcohol, el proceso de transesterificación se conoce como alcoholólisis (Figura 3).

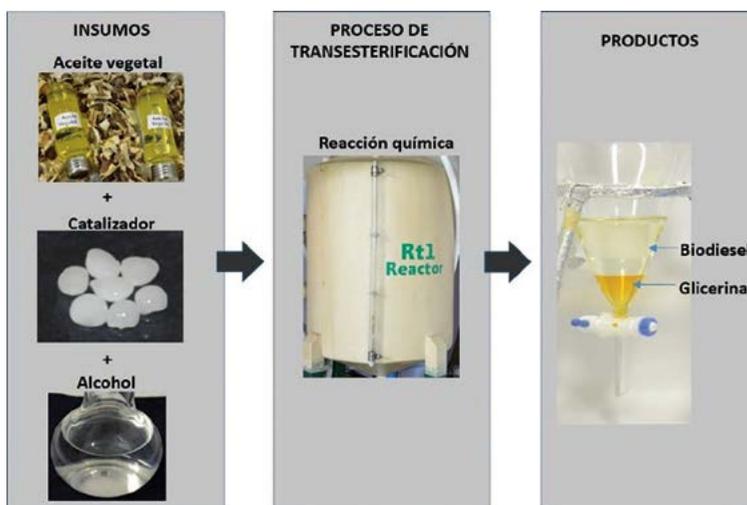


Figura 2. Diagrama de Producción de biodiesel (Fukuda *et al.*, 2001).



Figura 3. Ecuación general de una reacción de transesterificación (Meher *et al.*, 2006).

Durante la producción de biodiesel, hay que tomar en cuenta ciertas consideraciones que definen la calidad del producto; por ello, es importante elegir el catalizador, la relación molar del aceite vegetal, tipo de alcohol y temperatura de reacción (Dermibas, 1998). Derivado de esto, se han reportado varios problemas asociados al proceso de conversión de aceite a biodiesel (Di Serio *et al.*, 2007).

Catalizadores alcalinos

Los catalizadores alcalinos son los más empleados por ser económicos, reactivos en corto tiempo y de alto rendimiento (Maeda *et al.*, 2011). Normalmente se emplea NaOH e KOH con alcoholes como etanol (Vasudevan *et al.*, 2008). Sin embargo, se requiere de aceites vegetales de alta calidad, que contengan bajos niveles de ácidos grasos libres para evitar la saponificación, lo que podría dificultar la separación del biodiesel y el glicerol (Loterio *et al.*, 2004).

Catalizadores ácidos

A diferencia de los catalizadores básicos, durante la transesterificación del aceite se emplea HCl, BF₃, H₃PO₄ y principalmente H₂SO₄. Los alcoholes más empleados para la transesterificación vía ácida son el metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico (Loterio *et al.*, 2004). Los catalizadores ácidos son eficientes con mayor frecuencia en presencia de bajas cantidades de metanol y etanol, debido a que altas concentraciones pueden promover

la formación de éter, además, si durante el proceso de neutralización se agregan altas cantidades de catalizador ácido, se produce abundante CaO, aunado a altos volúmenes de agua para realizar los lavados al producto (Loterio *et al.*, 2004). Este tipo de catalizador, tiene un proceso de reacción demasiado lenta comparado con los catalizadores básicos. Sin embargo, resulta tener un mejor rendimiento, ya que a diferencia de los básicos, su actividad no se ve afectada por la presencia de ácidos grasos libres en los aceites, pero sí por la presencia de agua (Canakci y Van Gerpen, 1999). De hecho, pueden catalizar simultáneamente la esterificación y transesterificación. Por lo que, es posible producir biodiesel a partir de materia prima de baja calidad, donde el contenido de ácidos grasos libres sea alta, tal como los aceites vegetales de cocina, que presentan hasta 6% de ácidos grasos libres (Canakci y Van Gerpen, 1999).

Biocatalizadores

Los biocatalizadores empleados en la producción de biodiesel son las lipasas, las cuales hidrolizan triglicéridos y son clasificados como lipasas libres, lipasas inmovilizadas y whole-cell o cultivos celulares (Du *et al.*, 2008). Estas enzimas pueden ser usadas en medios con concentraciones bajas de agua, llevar a cabo la esterificación y transesterificación de los ácidos grasos (Jaeger y Eggert, 2002). En el Cuadro 3 se muestra una comparación de transesterificación con catalizador alcalino y transesterificación con catalizador enzimático.

Cuadro 3. Catalizadores de transesterificación alcalina y transesterificación con biocatalizadores (Fukuda *et al.*, 2001).

Factores	Transesterificación alcalina	Transesterificación por biocatálisis
Presencia de ácidos grasos libres	Formación de jabones	Conversión completa a biodiesel
Temperatura de reacción	60-80 °C	20-40 °C
Tasas de producción de biodiesel	Cercana al 100%	80-90%
Generación de agua residual	Agua salina e impurezas; requiere de tratamiento previo a la descarga	Ninguno
Alcohol: aceite	Agregar exceso de alcohol	Cantidad mínima de alcohol

Fuente de obtención de las enzimas

Las lipasas se encuentran en la mayoría de los organismos; en los animales se detectan cantidades significativas en el hígado y páncreas; mientras que en plantas, se encuentran principalmente en especies oleaginosas como la canola, cacahuete, soya y en el piñón mexicano (Moser, 2009). Actualmente se conocen especies de microorganismos capaces de producir lipasas; entre ellos, las levaduras *Rhizopus sp.*, *Mucor sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.* y *Acinetobacter sp.* (Tan *et al.*, 2003; Zhang y Guan, 2009). Así mismo, se han intensificado estudios, principalmente en la transformación de lipasas, temperatura de reacción, tiempo de reacción, relación molar (aceite: alcohol), dosificación de biocatalizador y efecto de los solventes entre otros (Salis *et al.* 2005). La comparación de algunos estudios sobre producción de biodiesel con lipasas ha demostrado que son eficientes como catalizadores para mejorar la calidad y tasa de producción del biocombustible (Cuadro 4).

Producción de biodiesel por biocatálisis

Utilizar lipasas como catalizadores para la producción de biodiesel presenta ventajas; tales como, reacción moderada, menor uso de alcohol para la reacción de transesterificación, baja concentración de agua, menor cantidad de energía y fácil separación entre productos. En cierta medida, utilizar este tipo de biocatalizadores puede reducir el costo de producción del biocombustible, eficiencia de transesterificación y reducción del

número de dispositivos necesarios (Li *et al.*, 2012). En el 2005, Salis *et al.* (2005) analizaron la producción de biodiesel por biocatálisis a partir de la síntesis de trioleína con butanol, con lipasas inmovilizadas comerciales, tales como, *C. antarctica* B., *R. miehei* y *P. cepacia*, y con esta última se logró una conversión de 100% a biodiesel en un tiempo de seis horas a 40 °C, con una relación molar trioleína:butanol (6:1) y una concentración de 04-0.6% de agua.

CONCLUSIONES

Aunque el biodiesel ofrece posibilidades técnicas, todavía enfrenta diversos factores que limitan la producción y su impacto en los mercados de combustibles. Hasta el momento, ha sido un tema importante la procedencia de la materia prima, pues los aceites usualmente empleados para la producción de biodiesel, compiten con su uso en la alimentación humana, por lo que se sugiere incentivar la investigación de nuevas fuentes de materia prima. Actualmente, el costo del diesel de fuentes fósiles sigue siendo más bajo comparado con los biocombustibles, derivado en parte por la falta de una técnica con la cual la producción del biodiesel sea más rentable, ya que los diversos tipos de catalizadores ofrecen ventajas que no pueden complementarse entre sí. Sin embargo, el uso de catalizadores de tipo enzimático, ofrecen mayores ventajas, aunado a su procedencia de fuentes renovables, por lo que a futuro podrían ser una alternativa eficiente en la producción de biodiesel.

Cuadro 4. Eficiencia de transesterificación enzimática y condiciones de catálisis.

Fuente de Lipasas	Eficiencia de conversión (%)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Referencia
<i>Candida antarctica</i>	90.4	30	50	Watanabe (2000)
<i>Pseudomonas sp.</i>	100	40	6	Salis <i>et al.</i> (2005)
Novozym 435	88	40	12	Halim y Kamaruddin (2008)
<i>Penicillium sp.</i>	92	35	7	Li <i>et al.</i> (2009)

LITERATURA CITADA

- Canakci M., VanGerpen, J. 1999. Biodiesel production via acid catalysis, Trans. ASAE 42 (5) 1203-1210.
- Demirbas A. 2007. Biodiesel Production Facilities from vegetable oils and animal fats. Department of Chemical Engineering, Energy Sources. Part A, 29:133-141. ISSN: 1556-7036.
- Du W., Li W., Sun T., Chen X., Liu D. 2008. Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts. Appl Microbiol Biotechnol 79: 331-337.
- Dufey A. 2006. Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas. Documento de Discusión Número 2 de Mercados Sustentables. Instituto Internacional para el Medio Ambiente y Desarrollo (IIED), Londres.
- Flach B., Bendz K., Krautgartner R., Lieberz S. 2013. EU Biofuels Annual 2013. Global Agricultural Information Network. NL3034.
- Fukuda H., Kondo A., Noda H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. J. Biosci. Bioeng 92: 405-416.
- Halim S., Kamaruddin A. 2008. Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system. Process Biochem 43: 1436-1439.
- Jaeger K., Eggert T. 2002. Lipases for biotechnology. Curr. Opin. Biotechnol. 13, 390-397.
- Li N., Zong M., Wu H. 2009. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. Process Biochem 44: 685-688.
- Li J., Li L., Tonga J., Wang, Y., Chenb S. 2012. Research Development on Lipase-catalyzed Biodiesel. Energy procedia. 16: 104-1021.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D., Suwannakarn K., Bruce D., Goodwin G. 2004. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Department of Chemical engineering, Clemson University, South Carolina. 10.1021/ie049157.
- Maeda Y., Thanh T., Imamura K. 2011. New technology for the production of biodiesel fuel. Green Chemistry, vol. 13, no. 5, pp. 1124-1128.
- Meher L., Sagar D., Naik N. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review. Renew Sustain Energy Rev 10(3): 248-268.
- Moser R. 2009. Biodiesel production, properties, feedstocks. In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant. 45: 229-266.
- Salis A., Pinna M., Monduzzi M., Vincenzo S. 2005. Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis. Journal of Biotechnology. 119: 291-299.
- Shove E. 2009. Beyond the ABC: climate change policy and theories of social change. Department of Sociology, Lancaster University, Lancaster LA1 4YT, England. Environment and Planning A 2010, volume 42, pages 1273-1285.
- Strong C., Erickson C., Shukla D. 2004. Evaluation of biodiesel Fuel: Literature review. Western Transportation Institute. College of Engineering. Montana State University. PO Box 174250. Bozeman MT 59717-4250.
- Tan T., Zhang M., Wang B. 2003. Screening of high lipase producing *Candida* sp. and production of lipase by fermentation. Process Biochem. 39: 459-465.
- Van Gerpen J. 2005. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology. 86(10): 1097-1107.
- Van Gerpen J., Dvorak B. 2002. The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiesel. Bioenergy. The 10th Biennial Bioenergy Conference, Boise, ID, Sept. 22-26.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y. 2000. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase. Journal of the American Oil Chemists' Society. 77: 355-360.
- Zamarripa A., Solís J., López L., Riegelhaupt E., Goyti M., Ruiz P., Martínez B. 2010. Comportamiento agroindustrial y energético del piñón mexicano (*Jatropha curcas* L.) REMBIO.
- Zhang Z., Guan Y. 2009. The screening and culture condition research on lipase producing microorganisms capable of catalyzing the reaction of biodiesel production China Fats. 34: 41-45.

