

# **Producción de biodiesel a partir de las grasas extraídas de la borra de café mediante un proceso en dos etapas: esterificación con $H_3PO_4$ y transesterificación con KOH**

**Andrés Camejo<sup>1</sup>, Elsy Arenas<sup>2</sup>, John Sánchez<sup>2</sup>, Zulay Mármol<sup>2</sup>, Cintia Chandler<sup>2</sup> y Cateryna Aiello Mazzarri<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratorios de Fermentaciones Industriales, Tecnología de Alimentos y Química Orgánica. Departamento de Ingeniería Bioquímica. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela

\*Autor de correspondencia: caiello@fing.luz.edu.ve

Recibido: 08-05-2017

Aceptado: 19-09-2017

## **Resumen**

Se estudió la producción de biodiesel a partir de las grasas extraídas de la borra del café, empleando un proceso en dos etapas. Primero, las grasas se sometieron a un proceso de esterificación para estudiar el efecto de la relación molar grasa/metanol, la concentración de catalizador ( $H_3PO_4$ ) y el tiempo de reacción sobre la conversión de los ácidos grasos libres (AGL) en ésteres metílicos. Se encontró que una doble esterificación en serie a 60°C y 100 rpm, a las mejores condiciones, relación molar grasa/metanol de 1:15, concentración de  $H_3PO_4$  de 2,5% durante 120 minutos, redujo la acidez de 30,72 hasta 1,99%, con una conversión de 93,55%. Luego, las grasas esterificadas se sometieron a un proceso de transesterificación catalizada con KOH en presencia de metanol a 60°C, separando la mezcla por decantación y purificando el biodiesel obtenido mediante lavados con agua acidulada. El biodiesel resultó ser una mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos linoleico (48,40%), palmítico (36,21%), esteárico (8,69%) y oleico (6,69%), con una concentración total de  $112,924 \pm 7,768$  g/L. Las propiedades del biodiesel obtenido cumplen con los requerimientos de las Normas ASTM D-6751 y EN 14214 en cuanto a densidad y punto de inflamación. Sin embargo, el índice de acidez y la viscosidad resultaron mayores, limitando el uso del biodiesel producido directamente en motores diésel, pudiendo mezclarse con diésel comercial de petróleo para ajustar estos valores.

**Palabras clave:** Borra de café, biodiesel, esterificación, transesterificación,  $H_3PO_4$ .

## **Biodiesel production from spent coffee grounds extracted oil using a two-stage process: esterification with $H_3PO_4$ and transesterification with KOH**

### **Abstract**

The production of biodiesel from spent coffee grounds extracted oil, using a two-step process was studied. First, the extracted oil was subjected to an esterification process studying the effect of oil-to-methanol molar ratio,

the catalyst ( $H_3PO_4$ ) concentration, and the reaction time on the conversion of FFA to methyl esters. It was found that a double esterification in series at 60 °C and 100 rpm, at the best conditions, oil-to-methanol molar ratio of 1:15, concentration of 2.5%  $H_3PO_4$  during 120 minutes, reduce the acidity from 30.72 to 1.99%, achieving a FFA conversion of 93.55%. The esterified oil were then subjected to a transesterification process catalyzed by KOH in the presence of methanol at 60 °C at different reaction times. The obtained mixture was decanted and the obtained biodiesel was purified by washing with acidified water. The produced biodiesel was a mixture of the methyl esters of linoleic (48.40%), palmitic (36.21%), stearic (8.69%), and oleic acids (6.69 %), with a total concentration of  $112.924 \pm 7.768$  g/L. The properties of the biodiesel obtained comply with the requirements of ASTM D-6751 and EN 14214 in terms of density and flash point. However, the acidity index and viscosity were higher; limiting the use of biodiesel directly in diesel engines, and could be mixed with commercial diesel to adjust these values.

**Keywords:** Spent coffee grounds, biodiesel, esterification, transesterification,

## Introducción

Los problemas ambientales, en especial las emisiones de gases de invernadero causantes del calentamiento global, han incrementado la necesidad de sustituir los combustibles fósiles por combustibles alternos que sean ecológicos, económicos y provenientes de fuentes renovables, tales como los recursos agrícolas, las plantas y los aceites vegetales. Estos combustibles, además del atractivo de ser renovables, no son tóxicos y no contribuyen con la acumulación de  $CO_2$  en la atmósfera. Su utilización no está asociada con efectos adversos sobre el medio ambiente porque se equilibran los procesos que generan gases que causan el llamado efecto invernadero [1].

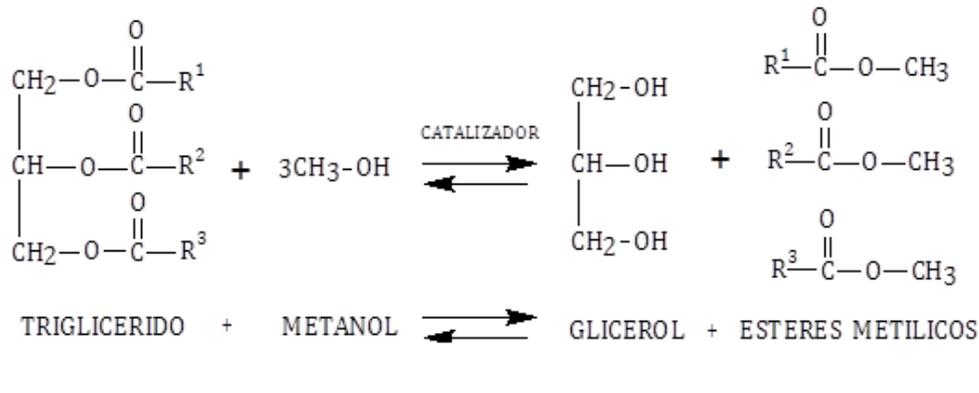
El uso de los aceites vegetales, no es nuevo, pues hace más de cien años el investigador alemán Rudolph Diésel inventó y diseñó el motor diésel de combustión interna que funcionó con aceite de maní como combustible. Sin embargo, al utilizar aceites vegetales como combustible en motores convencionales, no modificados, se presentan problemas de atomización y obstrucción de la boquilla de aspersión del combustible, así como formación de depósitos y oxidación de los inyectores, cámara de combustión y válvulas [2, 3]. Esto se debe a que los aceites vegetales contienen ácidos grasos libres, esteroides, agua y otras impurezas, que ocasionan alta viscosidad y baja volatilidad del aceite, siendo necesaria su modificación química para mejorar sus características carburantes.

El biodiesel es una mezcla de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenidos mediante la reacción entre un aceite vegetal, o grasas vegetales o animales en presencia de un catalizador [4]. Actualmente, en muchos países, tanto de América como de Europa, se produce biodiesel a partir de los excedentes de aceites comestibles de soja, girasol, y colza [5]. Sin embargo, existe una marcada controversia por el uso de fuentes que pueden estar destinadas a la alimentación de humanos y animales, por lo que la búsqueda de materias primas de bajo costo y fácil adquisición que puedan ser utilizados como sustratos biotransformables constituye uno de los retos más interesantes de la biotecnología actual.

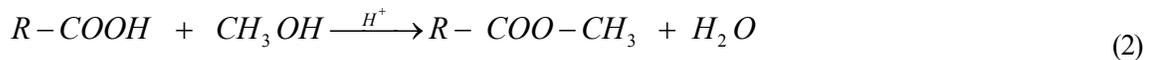
Actualmente, el café es una de las bebidas más consumidas en el mundo, es un hábito diario en muchas personas, bajo diferentes formas, expreso, con leche, capuchino e incluso instantáneo, generando grandes cantidades de sedimento o residuo de café molido, comúnmente llamado borra de café. Se ha estimado que anualmente se generan más de 6 millones de toneladas de borra de café [6, 7], por lo que es necesario buscar alternativas para su manejo y disposición. Previos estudios indican que la borra de café contiene entre 11 y 15% [8, 9, 10], lo cual les confiere un gran potencial para la producción de biodiesel. En este trabajo se estudió la producción de biodiesel en un proceso en dos etapas. En la primera, las grasas extraídas de la borra del café se sometieron a un proceso de esterificación con  $H_3PO_4$  como catalizador en presencia de metanol, estudiando el efecto de las condiciones de operación, sobre la acidez de grasas y la conversión de los ácidos grasos libres en ésteres metílicos. La segunda etapa consistió en la transesterificación alcalina de las grasas esterificadas para obtener el biodiesel.

## Fundamentos teóricos

La producción de biodiesel se inicia con la selección de las materias primas, que depende tanto de la química, como de la economía del proceso, siendo de gran importancia el contenido de ácidos grasos presente [11]. La transesterificación es la reacción química (Ecuación 1) entre los triglicéridos y las cadenas cortas de alcohol, etanol o metanol, en presencia de un catalizador, generando los ésteres metílicos de los ácidos grasos que componen el biodiesel y glicerina como subproducto. Se prefiere el uso de metanol dado su bajo costo y sus propiedades fisicoquímicas [12], disolviendo el catalizador más rápidamente que otros alcoholes.



El catalizador puede ser una base o un ácido, siendo más común el uso de los hidróxidos de sodio (NaOH) o de potasio (KOH) ya que la reacción es más rápida y menos costosa [13]. Sin embargo, la catálisis básica se ve afectada por la presencia de AGL, los cuales están directamente relacionados con el índice de acidez o valor ácido de la grasa o aceite. Contenidos de AGL por encima de 5% provocan la formación de jabón y agua, haciendo difícil la separación del producto del glicerol [14]. La adición de una etapa previa de esterificación ácida, en presencia de metanol (Ecuación 2) permite la conversión de estos ácidos en ésteres metílicos, evitando la saponificación y generación de agua y aumentando el rendimiento del proceso.



## Parte experimental

### Extracción de las grasas de la borra de café

La borra de café se recolectó de varias cafeterías en la ciudad de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela, se secó al sol para eliminar el exceso de humedad y luego se almacenó en envases plástico con tapa hermética hasta el momento de su uso. La extracción se llevó a cabo por ebullición a reflujo, en baño de María a temperatura constante de 80°C durante 3 horas, con hexano como agente extractor, colocando la borra de café en un filtro de tela de algodón que no traspasara a la fase extraída durante el proceso [10].

### Caracterización de las grasas extraídas

Las grasas extraídas de la borra de café se caracterizaron mediante la determinación del contenido de cenizas [15], índice de acidez [16], la viscosidad cinemática y dinámica [17], y la densidad [18], realizando todos los ensayos por triplicado.

### Esterificación de las grasas

Las grasas extraídas se sometieron a un proceso de esterificación para reducir los niveles de ácidos grasos libres. La reacción se llevó a cabo a 60°C y 100 rpm, utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Fisher, 85% pureza) como

catalizador en presencia de metanol (Fisher, 98% pureza), variando la relación molar grasa/metanol (RMG:MeOH), la concentración de catalizador y el tiempo de reacción. La conversión de los ácidos grasos libres a ésteres metílicos se calculó mediante la Ecuación 3, donde AGE es la acidez de las grasas esterificadas y AG es la acidez inicial de las grasas extraídas de la borra de café.

$$\text{Conversión (\%)} = \left( 1 - \frac{A_{GE}}{A_G} \right) \times 100 \quad (3)$$

Se seleccionaron las mejores condiciones con base al menor valor de acidez. Luego, la mezcla se dejó en reposo durante 12h a 40 °C, separando las fases formadas por decantación. La fase inferior formada por los esteres metílicos y las grasas sin reaccionar se sometió al proceso de transesterificación, mientras que la fase superior se sometió a un proceso de calentamiento a 65°C en un rotavapor para recuperar el metanol. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

#### **Transesterificación de las grasas esterificadas**

Las grasas esterificadas (grasa neutras y esteres metílicos) se sometieron a un proceso de transesterificación a 60°C con hidróxido de potasio (KOH) como catalizador al 1,5% p/v, en presencia de metanol (RMG:MeOH de 1:15), agitación de 100 rpm y diferentes tiempos de reacción. La mezcla obtenida se dejó en reposo hasta la formación de dos fases, las cuales se separaron por decantación. La fase superior contiene la mezcla de esteres metílicos y el exceso de catalizador (biodiesel crudo), mientras que la fase inferior contiene las impurezas y la glicerina formada como subproducto de la reacción. El biodiesel crudo se lavó con agua destilada acidulada (10% v/v) a 70°C para eliminar las trazas de catalizador [19] hasta alcanzar un pH similar al del agua destilada, indicativo de la eliminación del catalizador [20], se secó en una estufa a 110°C por 4 h y se almacenó en un envase de vidrio color ámbar hasta el momento de su análisis. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

#### **Caracterización del biodiesel**

El biodiesel producido se caracterizó determinado el índice de acidez [16], la viscosidad cinemática [17], la densidad [18] y el punto de inflamación [21]. El perfil de ésteres metílicos se determinó por cromatografía de gases en un equipo Agilent 6890N con sistema de inyección automático y detector de ionización a la llama (FID) y una columna Capilar HP-5 (30 m x 0,320 mm x 0,25 µm). Se utilizó helio como gas de arrastre y una mezcla de 37 ésteres metílicos (SUPELCO) como patrón estándar. La temperatura inicial del horno fue de 150°C aumentando hasta 260°C a una velocidad de 4°C min<sup>-1</sup>. Las temperaturas del inyector y del detector se fijaron en 220 y 250°C, respectivamente. Los espectros de infrarrojo se recolectaron con 10 scans desde 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> utilizando un espectrómetro FT-IR (Shimadzu Prestige 21) utilizando ventanas de KCl impregnadas con el líquido, analizando la información mediante el software IR solution, versión 2.0.

#### **Análisis Estadístico**

Se realizaron análisis de varianza y pruebas de media HDS de Tukey, con un nivel de significancia  $\alpha=0,05$ , utilizando el programa SPSS statistics 17.0.

## **Resultados y discusión**

#### **Caracterización de la grasa extraída de la borra de café**

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización de las grasas extraídas de la borra de café, las cuales son líquidas al momento de la extracción, pero solidas al alcanzar la temperatura ambiente, con un color marrón en ambos estados físicos. Se observa que presentan un bajo contenido de cenizas, parámetro que utiliza para determinar la presencia de impurezas o contaminantes que puedan afectar la pu-

reza del biodiesel obtenido. Además, presentan una elevada acidez,  $30,720 \pm 0,012$  % ( $67,275 \pm 0,025$  mg KOH/g grasa), valor este muy cercano al obtenido por Zabala [22], de 32,0 %, y por Urribarrí et al. [10] de 31,02%, así como dentro del rango reportado en otros estudios de 10-33% [23, 24].

**Tabla 1. Características de las grasas extraídas de la borra de café**

PARAMETRO	CONTENIDO
Cenizas (%)	$0,070 \pm 0,006^*$
Acidez (%)	$30,720 \pm 0,012^*$
Valor ácido (mg KOH/g grasa)	$67,275 \pm 0,025^*$
Punto de fusión (°C)	$29,1 \pm 0,5^*$
Densidad 40 °C (kg/m <sup>3</sup> )	896
Viscosidad dinámica 40 °C (Kg/m.s)	0.028
Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	31.20

Nota: \* Valores promedio de los resultados obtenidos de los análisis realizados por triplicado  $\pm 1$  desviación estándar

El elevado porcentaje de acidez indica que las grasas tienen un alto contenido de ácidos grasos libres. Si la acidez es mayor de 5% tendría un efecto negativo en la producción de biodiesel, debido a la pérdida de catalizador durante la reacción de neutralización, causando un aumento en los niveles de triglicéridos en la fase esterificada que resulta un menor contenido de ésteres metílicos (FAME) en el biodiesel y por ende un menor rendimiento en la reacción [25], siendo necesaria una etapa de esterificación previa para reducir los niveles de acidez. Tanto el punto de fusión ( $29,1$  °C) como la densidad ( $896$  kg/m<sup>3</sup>), la viscosidad cinemática ( $31.20$  mm<sup>2</sup>/s) y la viscosidad dinámica ( $0,028$  Kg/m.s) son similares a los valores reportados por Zabala [22] y Urribarrí et al. [10], pero menores a los valores reportados por Al-Hamamre et al. [26] de  $919,2$  Kg/m<sup>3</sup>,  $55,473$  mm<sup>2</sup>/s y  $0,051$  Kg/m.s, respectivamente.

#### **Esterificación de las grasas extraídas**

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para la acidez de las grasas durante la reacción de esterificación variando la RMG:MeOH (1:10, 1:11, 1:12, 1:13, 1:14, 1:15) y manteniendo fijas la concentración de catalizador (1,5% p/v H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), la temperatura (60°C), la agitación (100 rpm) y el tiempo de reacción (2h). A medida que aumenta la relación molar grasa/metanol, la acidez de las grasas disminuye, encontrándose que a la relación molar 1:15 se obtuvo el menor valor de acidez, 7,45%, la cual representa una conversión de 75,73%. Tomasevic y Marinkovick [27] indicaron que debido a la reversibilidad de la reacción se requiere un exceso de alcohol para que la reacción se desplace hacia la formación de ésteres. Si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá mono y di-glicéridos como productos intermedios de la transesterificación, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar taponamientos de los filtros y otros problemas en el motor [28].

En la Figura 2 presenta el efecto de la variación de la concentración de catalizador (1.5, 2.0 y 2.5 % v/vgrasas) sobre la acidez de las grasas sometidas a esterificación, manteniendo fijas la temperatura (60°C) y la agitación (100 rpm) durante 2 horas y utilizando la RM G:MeOH de 1:15 seleccionada previamente. A mayor concentración de catalizador, la acidez de las grasas disminuye, alcanzando el menor valor (3,76%) a una concentración de catalizador ácido fosfórico de 2,5% v/vgrasas y una conversión máxima de 87.77%, seleccionando esta para las experiencias posteriores.

En la Figura 3 se presenta la variación del porcentaje de acidez en función del tiempo de reacción durante la esterificación de las grasas extraídas de la borra de café a 60°C con agitación de 100 rpm, utilizando los valores antes seleccionados para la concentración de catalizador (2.5 % v/v grasas) y la RM G:MeOH (1:5). La acidez de las grasas disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción, alcanzando un valor de 3,83% a las 2 horas de reacción, con una conversión del 87,54%. Al aumentar el tiempo de reacción hasta 2,5 y 3 horas la acidez no disminuye, alcanzando un valor de 3,84% con una conversión de 87,50%.

Sin embargo, a pesar de alcanzar una alta conversión de los ácidos grasos libres en esteres metílicos, la acidez de las grasas aún está por encima del rango recomendado para evitar interferencias en la reacción de transesterificación (1-2%).

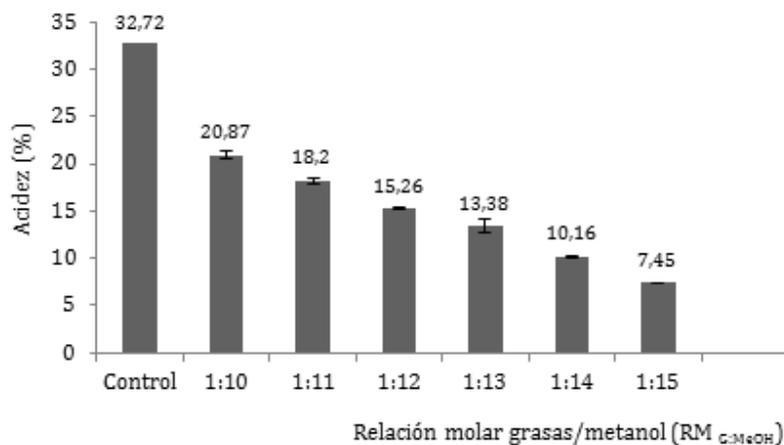


Figura 1. Efecto de la RM G:MeOH sobre la acidez de las grasas extraídas de la borra del café

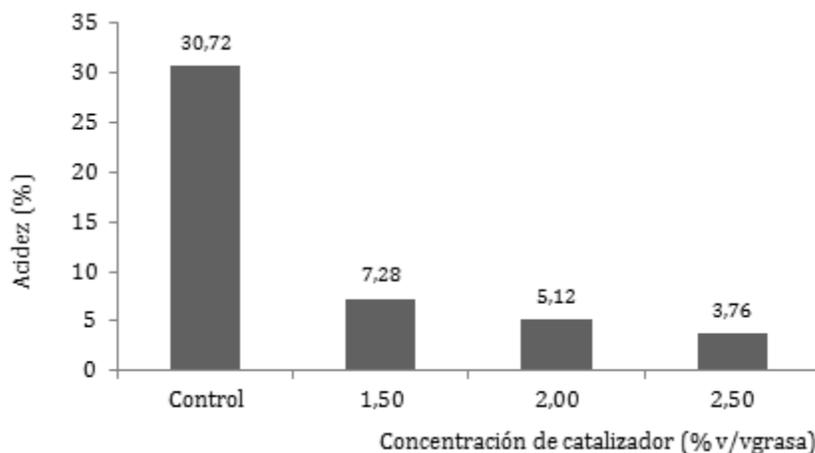


Figura 2. Efecto de la concentración de  $H_3PO_4$  sobre la acidez de las grasas extraídas de la borra del café

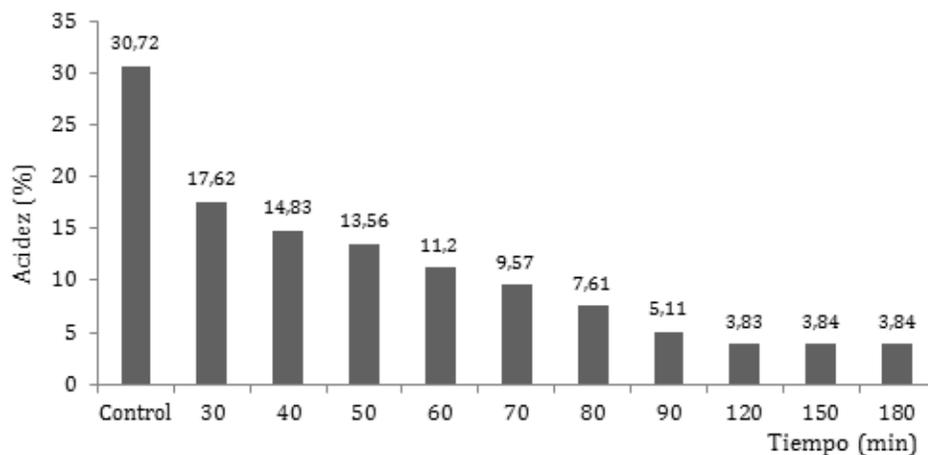


Figura 3. Efecto del tiempo de reacción sobre la acidez de las grasas extraídas de la borra del café

Con el fin de reducir la acidez, las grasas se sometieron a un proceso de esterificación en serie, aplicando un proceso de secado entre cada reacción ya que el agua producida durante reacción entre los ácidos grasos libres y el alcohol, afecta la reacción por lo que debe ser retirada previo a la siguiente fase [23, 29]. En la Tabla 2 se muestra el efecto de la aplicación de esterificaciones sucesivas sobre las de las grasas extraídas de la borra del café, utilizando en todas las reacciones las mejores condiciones seleccionadas previamente, relación molar grasa/metanol de 1:15, concentración de catalizador ( $H_3PO_4$ ) 2,5 % v/vaceite, a 60°C durante 2 horas.

Se observa que al realizar la primera esterificación, la acidez de las grasas disminuye de 30,72% hasta 3,84%, confirmándose los resultados obtenidos en las experiencias anteriores. Luego, producto de la segunda esterificación, el índice de acidez disminuye hasta 1.99%, sin embargo al someterlas de nuevo a la reacción de esterificación, la acidez permanece prácticamente constante, con un valor de 1.98%, no encontrándose diferencias significativas ( $p>0,05$ ). Estos resultados coinciden con lo reportado por Arteaga et al. [30], quienes reportaron la disminución de la acidez al realizar una serie de esterificaciones sucesivas sobre las grasas. Con base a estos resultados, se seleccionó la doble esterificación para disminuir los niveles de acidez de las grasas previo al proceso de transesterificación.

**Tabla 2. Efecto de la esterificación múltiple sobre la acidez de las grasas de la borra de café**

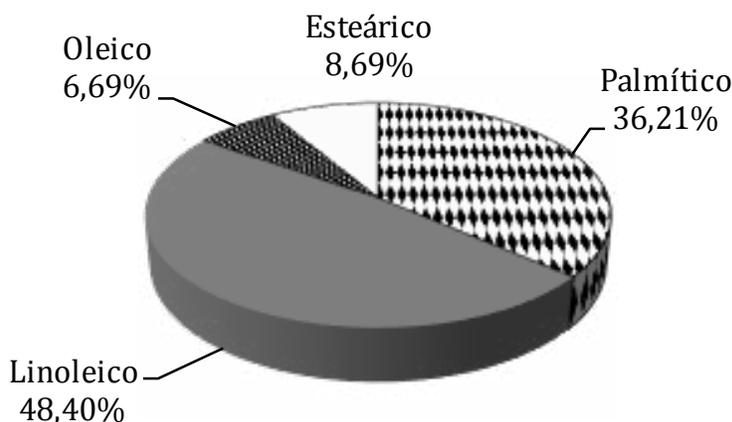
Esterificación	Acidez (%)	Conversión (%)
Sin esterificar	30,720 ± 0,012 <sup>a</sup>	-
Sencillo	3,840 ± 0,005 <sup>b</sup>	87,51 <sup>a</sup>
Doble	1,990 ± 0,003 <sup>c</sup>	93,53 <sup>b</sup>
Triple	1,980 ± 0,003 <sup>c</sup>	93,55 <sup>b</sup>

Nota: Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas ( $p>0,05$ )

#### **Transesterificación alcalina de las grasas esterificadas**

Las grasas esterificadas a las condiciones previamente seleccionadas, se sometieron al proceso de transesterificación alcalina a 60°C, utilizando una concentración de catalizador de 2 mg KOH/gaceite, RM G:MeOH de 1:15, con agitación de 100 rpm durante una hora. El producto obtenido es una mezcla de biodiesel crudo, agua, glicerol, metanol y catalizador sin reaccionar, distribuidos en dos fases. La mezcla se separó por decantación y el biodiesel crudo se purificó para eliminar las impurezas.

Las muestras de biodiesel se analizaron por cromatografía de gases, identificados por comparación con el cromatograma obtenido para el patrón estándar, encontrando que es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, cuya composición porcentual se muestra en la Figura 4. La concentración total de ésteres metílicos se calculó como la sumatoria de las concentraciones individuales de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, encontrando en promedio un valor de 112,924 ± 7,768 g/L.



**Figura 4. Composición de ésteres metílicos en el biodiesel producido por esterificación y transesterificación de las grasas extraídas de la borra de café**

En la Figura 5 se observan los espectros de infrarrojo (FTIR) para las grasas extraídas de la borra de café y el biodiesel producido obtenidos con el fin de identificar los grupos funcionales y verificar la conversión de las grasas en biodiesel. En la zona denominada “huella dactilar” se observa un pico a 721  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia de más de cuatro grupos  $-\text{CH}_2$ , característico de los espectros de compuestos que contienen ácidos grasos superiores de cadena larga, reflejada también en el biodiesel que contiene los ésteres metílicos correspondientes [31, 32]. En el espectro de las grasas se observan los picos en 1705 y 1724  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales corresponden al estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$  en ácidos carboxílicos, generados debido a la presencia de ácidos grasos libres y de triglicéridos. Los picos entre 1465 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a flexiones  $\text{C}-\text{H}$  y  $\text{CH}_2$  del grupo metileno, mientras que las señales entre 1300 y 930  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones asimétricas acopladas,  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  y  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  del grupo éster presente en la molécula de los triglicéridos.

1741  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) que identifica a los ésteres [31, 33, 34]. Este pico de absorción está conectado a la vibración de estiramiento de los grupos éster, y es conocido por su posición relativamente constante y libre de bandas de interferencia et [35]. Los picos a 1456 y 1435  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento asimétrico del enlace  $-\text{C}-\text{H}$  y flexiones asimétricas del grupo funcional. Además, en el espectro del biodiesel, se observan fuertes señales de absorción a 1244 y 1195  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la deformación axial de  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  atribuidas a enlaces éster, mientras que la señal a 1168  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación asimétrica de enlaces  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ . Estas tres bandas son características de los ésteres metílicos de cadena larga [35].

En el espectro del biodiesel, se observa que el pico a 1705  $\text{cm}^{-1}$  presente en las grasas, se desplaza hasta 1741  $\text{cm}^{-1}$  y que el pico a 1724  $\text{cm}^{-1}$  (ácidos carboxílicos) desaparece. Esta banda intensa centrada en

En los dos espectros, se pueden apreciar las bandas que indican la presencia de los enlaces simétricos y asimétricos  $\text{C}-\text{H}$  entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . El pico a 2916  $\text{cm}^{-1}$  en las grasas y a 2922  $\text{cm}^{-1}$  en el biodiesel, corresponden al estiramiento asimétrico de los grupos metilo, diferenciándose en su intensidad. Las cadenas alifáticas tienen sus bandas características entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y por debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  aparecen sus flexiones (Martínez y col., 2007). El pico a 3007  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento  $-\text{HC}=\text{CH}-$  del éster metílico y es una oscilación característica de los compuestos insaturados [32, 36]. La banda entre 3150 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo  $\text{O}-\text{H}$ . En el espectro de las grasas se deben a la presencia de ácidos grasos libres (ácidos carboxílicos) y de mono y di-glicéridos en la muestra. Esta banda disminuye en el espectro del biodiesel, sin embargo no desaparece completamente, indicando bajo contenido de residuos de metanol o humedad [38].

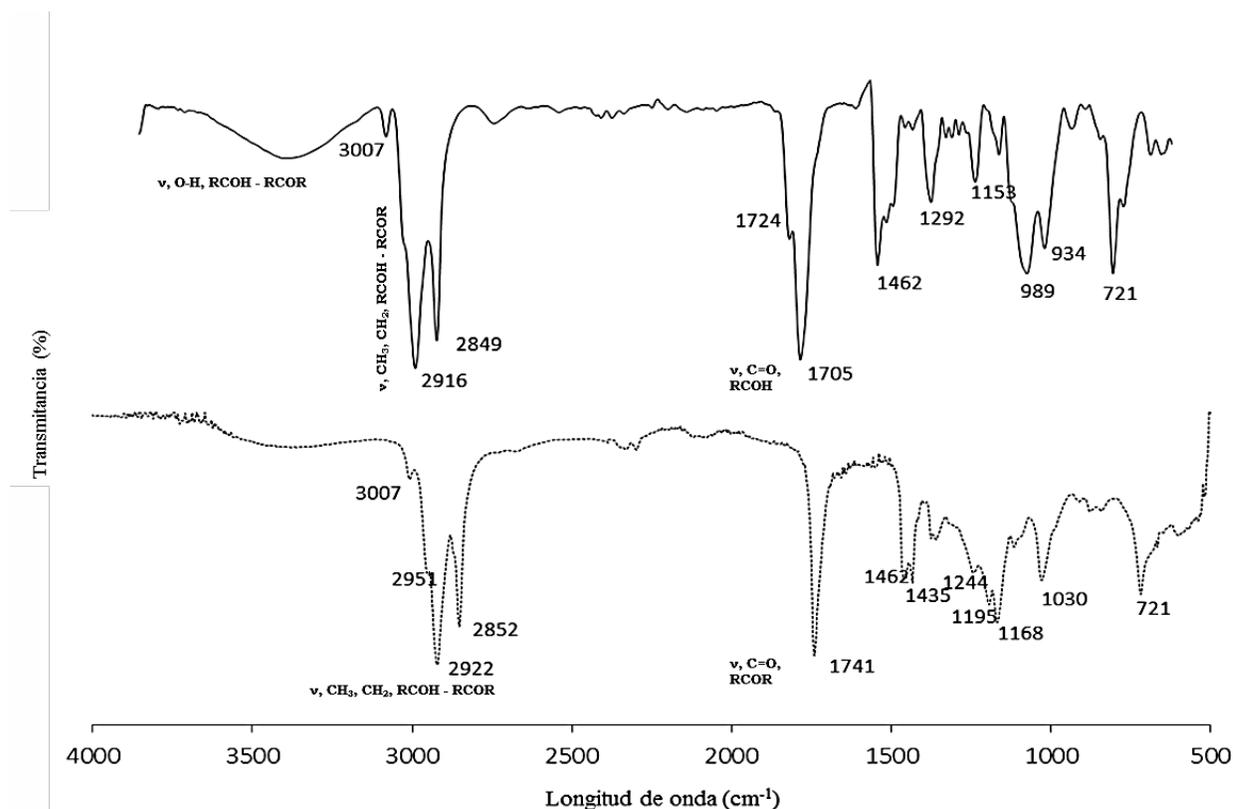


Figura 5. Espectro FTIR de las grasas extraídas de la borra de café y del biodiesel producido

### Características del biodiesel

La calidad del biodiesel está relacionada con los valores de sus propiedades fisicoquímicas en comparación con las especificaciones y estándares establecidos internacionalmente. En la Tabla 3 se presentan las propiedades fisicoquímicas del biodiesel producido a partir de las grasas extraídas de la borra de café. Se observa que la densidad del biodiesel obtenido (900 Kg/m<sup>3</sup>) se encuentra en el límite máximo del rango establecido por la Norma Europea EN 14214 [38] de 860-900 Kg/m<sup>3</sup>. La Norma ASTM D6751 [39] no establece valores para esta propiedad. Este valor es superior al reportado por Zabala [22] de 870 Kg/m<sup>3</sup> en biodiesel de grasas de borra de café obtenido por transesterificación con HCl como catalizador, así como por Mustafá et al. [40] de 890 Kg/m<sup>3</sup> en biodiesel de aceites vegetales usados y de aceite de *Jatropha*, respectivamente. Este parámetro es importante ya que afecta el rendimiento del motor, debido a que las bombas de inyección de combustible miden el combustible en volumen y no en masa, dependiendo de su densidad se inyecta una mayor o menor cantidad de combustible [41]. Por lo tanto, la relación aire-combustible y el contenido de energía dentro de la cámara de combustión están influenciados por la densidad del combustible. El punto de inflamación del biodiesel obtenido de 177 °C cumple lo requerido por las Normas ASTM D-6751 y EN 14214, que establecen valores mínimos de 130 y 120 °C, respectivamente. Este parámetro está relacionado la pureza del biodiesel producido y es indicativo de la eficiencia en la remoción del metanol.

El índice de acidez ( $4,28 \pm 0,04$  mg KOH/g biodiesel) es superior al valor mínimo establecido tanto por las Normas ASTM (0,8 mg KOH/g) como por la Norma EN 14124 (0,5 mg KOH/g). Este elevado valor es causado por la presencia de ácidos grasos libres que no fueron convertidos en ésteres durante la etapa de esterificación a las condiciones ensayadas (relación molar grasa/metanol de 1:15, concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

de 2,5 % p/v, 60 °C y 100 rpm durante 120 minutos). En esta etapa, a pesar de realizar tres esterificaciones en serie, no se consiguió disminuir la acidez por debajo de 1.98%. Una elevada concentración de ácidos grasos libres puede afectar la lubricidad del biodiesel [42] y tener influencia sobre el envejecimiento del combustible [43].

La viscosidad cinemática a 40°C fue de 11.11 mm<sup>2</sup>/s, superior a los límites establecidos en las Normas ASTM D-6751 y EN 14214 de 1.9 - 6 y 3.5 – 5 mm<sup>2</sup>/s para el biodiesel puro, respectivamente. Este valor es similar al reportado por Valente et al [44] para biodiesel de aceite de ricino de 11.5 mm<sup>2</sup>/s, pero es mayor al reportado por Kondamundi et al [8] de 5,84 mm<sup>2</sup>/s para biodiesel de grasas de borra de café y por Oliveira et al [45] de 4,90 mm<sup>2</sup>/s para biodiesel de grasas de granos de café defectuosos. La viscosidad cinemática del biodiesel es mucho menor que la de las grasas de la borra de café (31,25 mm<sup>2</sup>/s), por lo que podría ser usado en motores diésel, asegurando que puede ser atomizado en las cámaras de combustión. La viscosidad cinemática afecta la lubricación del sistema de inyección y la atomización del combustible. Viscosidades muy elevadas reducen la cantidad de combustible vaporizado antes de la combustión [44], causando una pobre atomización debido a la formación de gotas de gran tamaño [41].

**Tabla 3. Propiedades del biodiesel obtenido a partir de las grasas extraídas de la borra de café**

PROPIEDAD	BIODIESEL			Petrodiesel ASTM D975
	Borra de Café	ASTM D6751	EN 14214	
Densidad a 25°C (kg/m <sup>3</sup> )	900	860-900	860-900	850
Flash Point (°C)	177	>130	>120	68
Acidez (%)	1,95 ± 0,02	-	-	-
Índice Acido (mg KOH/g biodiesel)	4,28 ± 0,04	<0,8	<0,5	0,35
Viscosidad Dinámica a 40°C (Kg/m. s)	0,0100	0,0016-0,0035	-	0,0013-0,0041
Viscosidad Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	11,11 ± 0.07	1,9-6,5	3,5-5,0	2,6

El biodiesel se puede mezclar y utilizar en muchas diferentes concentraciones, por ejemplo B100 (biodiesel puro), B20 (20% biodiesel, 80% diésel de petróleo), B5 (5% biodiesel, 95% diésel de petróleo), entre otras. La preparación de este tipo de mezclas sería una forma de compensar los elevados valores de viscosidad e índice de acidez y ajustar el biodiesel obtenido a los estándares internacionales, para lo cual se recomiendan estudios más detallados.

## Conclusiones

Se produjo biodiesel a partir de las grasas extraídas de la borra de café mediante un proceso en dos etapas. En la primera una doble esterificación en serie permitió reducir la acidez desde 30,72 hasta 1,99%, alcanzando una conversión de los ácidos grasos libres presentes en esteres metílicos del 93,55%. En la segunda etapa, transesterificación alcalina de los aceites esterificados, el biodiesel obtenido consistió de una mezcla de los esteres metílicos de los ácidos linoleico (48,40%), palmítico (36,21%), esteárico (8,69%) y oleico (6,69%), con una concentración total de esteres metílicos de 112,924 ± 7,768 g/L. Los espectros FTIR confirmaron la conversión de los ácidos grasos a esteres metílicos. Las propiedades del biodiesel obtenido se ajustan a lo requerido por las Normas ASTM D-6751 y EN 14214 en cuanto a densidad y punto de inflamación. Sin embargo, el índice de acidez y la viscosidad son mayores a los requeridos por las normas, limitando el uso del biodiesel producido directamente en motores diésel, pudiendo mezclarse con diésel comercial de petróleo para ajustar estos valores.

## Referencias bibliográficas

1. Sinha, S., Agarwal, A. K., y Garg, S., Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy conversion and management*, Vol. 49, N°5, (2008), 1248-1257.
2. Diya'uddeen, B. H., Aziz, A. A., Daud, W. M. A. W., & Chakrabarti, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(3), (2012), 164-179.
3. Ortiz Laurel, H., Kipling, D. R., & Schumann, U. (2012). Potencial para el uso directo de los aceites vegetales en los motores de combustión. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, (4), 650-658.
4. Rojas G., Girón T., Torres A., Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión-catálisis química. *Revista Ingeniería e Investigación*, 29:17-22.
5. Keera, S. T., El Sabagh, S. M., & Taman, A. R. (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, 90(1), 42-47.
6. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., & Tanada, S. (2005). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloid and interface Science*, 281(1), 56-61.
7. Zuorro, A., y Lavecchia, R. (2012). Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, 34, 49-56.
8. Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., & Misra, M. (2008). Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(24), 11757-11760.
9. Cruz, R., Cardoso, M. M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Baptista, P. y Casal, S. (2012). Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(32), 7777-7784.
10. Urribarrí, A., Zabala, A., Sánchez, J., Arenas, E., Chandler, C., Rincón, M., y Aiello Mazzarri, C. (2015). Evaluación del potencial de la borra de café como materia prima para la producción de biodiesel. *Multiciencias*, 14(2):129-139
11. Karmakar, A., Karmakar, S., & Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource technology*, 101(19), 7201-7210.
12. Demirbas, A. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(4), 923-927.
13. Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.
14. Meher, L.C., Vidya Sagar, V., Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10: 248-268.
15. ASTM D482-13, Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2013), [www.astm.org](http://www.astm.org)
16. ASTM D664-11a1, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org)
17. ASTM D445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity) ASTM International, West Conshohocken, PA, (2015), [www.astm.org](http://www.astm.org)

18. ASTM D1298-12b, Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2012), [www.astm.org](http://www.astm.org)
19. Patil, P. D., & Deng, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, 88(7), (2009), 1302-1306.
20. Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200-216.
21. ASTM D93-16a, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2016), [www.astm.org](http://www.astm.org)
22. Zabala, Albert. Producción de biodiesel de residuos de café utilizando diferentes catalizadores. Trabajo de grado. Programa de Maestría en Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Venezuela. (2012) 71p.
23. Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, 44(6), 1429.
24. Oliveira, L. S., Franca, A. S., Mendonça, J. C., & Barros-Júnior, M. C. (2006). Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *LWT-Food Science and Technology*, 39(3), 235-239.
25. Bautista L. F., Vicente G., Rodríguez R., and Pacheco M. (2009) Optimization of FAME production from waste cooking oil. *Biomass and Bioenergy*, 33: 862 – 872.
26. Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., & Kaltschmitt, M. (2012). Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, 96, 70-76.
27. Tomasevic V., Marinkovic, S., (2002) “Methanolysis of used frying oil”. *Fuel Process Technol.*, 81:1–6.
28. Wang Y., Ou S., Liu T., Zhang Z., (2007) “Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process”. *Energy and Management*, 48: 184-188.
29. Vilas, Sh.G., Raheman, H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*. 28: 601 – 605.
30. Arteaga, H. Siche, R., Pagador, S., Cáceres, H., (2010). Efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel a partir de grasa refinada de pollo. *Revista Scientia Agropecuaria*, 1, 37-45.
31. Martínez Ávila, O. M., Sánchez Castellanos, F. J., & Suárez Palacios, O. Y. (2007). Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD. *Ingeniería e Investigación*; Vol. 27, N°2 (2007); 34-43
32. Yordanov, D. I., Tsonev, Z. B., Palichev, T. V., & Mustafa, Z. A., A new approach for production of coffee oil from waste coffee residue as a feedstock for biodiesel. *Petroleum & Coal*, Vol. 55, N° 2, (2013), 74-81.
33. Lafont, J. J., Páez, M. S., & Torres, Y. C., Análisis químico de mezclas biodiesel de aceite de cocina usado y diesel por espectroscopia infrarroja. *Información tecnológica*, Vol. 22, N°4, (2011), 35-42.
34. Ortiz Tapia, M. del C., García Alamilla, P., Lagunes Gálvez, L. M., Arregoitia Quezada, M. I., García Alamilla, R., & León Chávez, M. A., Obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.). Aplicación del método de ruta ascendente. *Acta Universitaria*, Vol. 26, N°5, (2016), 3-10.

35. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L., Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. (2014).
36. Meena Devi, R., Subadevi, R., Paul Raj, S., & Sivakumar, M., Comparative Studies on Biodiesel from Rubber Seed Oil Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. *International Journal of Green Energy*, 12(12), (2015), 1215-1221.
- 37 Anguebes, F.; Rangel, M.; Castelan, M.; Guerrero, A.; Cervantes, J. M.; Aguilar, M. & Herrera, W. A., Evaluación de la transesterificación del aceite de canola. *Biocombustibles*, 498, (2011), 238-242.
38. EN 14214 Automotive fuels–Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines–Requirements and test methods. Standard, Biodiesel. European Standard Organization (2003).
39. ASTM D6751-15ce1, (2015) Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org)
40. Mustafa, T., Soomro, S. A., Najam, M. N., Amin, M., & Ahmad, I. (2016). Production of Biodiesel through Catalytic Transesterification of Jatropha Oil. *Journal of Applied and Emerging Sciences*, 6(1), pp9-13.
41. Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 143-169.
42. Sharma, Y. C., Singh, B., & Korstad, J. (2010). Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil. *Energy & Fuels*, 24(5), 3223-3231.
43. Felizardo, P., Correia, M. J. N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., & Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste management*, 26(5), 487-494.
44. Valente, O. S., Pasa, V. M. D., Belchior, C. R. P., & Sodr e, J. R. (2011). Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. *Fuel*, 90(4), 1700-1702.
45. Oliveira, L. S., Franca, A. S., Camargos, R. R., & Ferraz, V. P. (2008). Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 99(8), 3244-3250.

