

CONAMA 2024

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Disolventes verdes obtenidos a partir de aceites residuales

Key words: biodiesel, decapado, aceites usados

CONAMA 2024

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

Autor Principal: Francisco J. Rey Losada (EEI, Universidade de Vigo, frey@uvigo.gal)

Otros autores: Estrella Álvarez da Costa (EEI, Universidade de Vigo); Ángel M. Sánchez Bermúdez (EEI, Universidade de Vigo); Paola Rey-Dubra; Javier González Pérez

CONAMA 2024

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

ÍNDICE

1. Resumen	2
2. Introducción	3
3. Usos del biodiésel	3
4. Obtención de biodiésel	3
5. Decapado en pinturas	5
6. Conclusiones	6
7. Bibliografía	6

CONAMA 2024

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

RESUMEN

En la sociedad actual es muy necesario necesario potenciar y desarrollar alternativas ecológicas. De acuerdo con las directivas europeas, los disolventes deben ser respetuosos con el medio ambiente y tener bajos costos ambientales, baja toxicidad, alta estabilidad y temperaturas de ebullición bastante altas, así como ser biodegradables. En un mundo en el que el respeto medioambiental debe ser fundamental aun sigue siendo normal el uso generalizado y masivo de disolventes orgánicos tóxicos o contaminantes. Su elevada volatilidad, origina no solo grandes riesgos de salud y seguridad, sino una contaminación ambiental a gran escala. ¿Puede ofrecer la tecnología alguna alternativa?

Cumplir las normas existentes implica buscar alternativas ecológicas a disolventes ya existentes en el mercado. Los destinados a ser reemplazados son especialmente algunos hidrocarburos aromáticos tales como xileno o tolueno, que no pueden sintetizarse de forma bio. Además, y para acrecentar la sostenibilidad de los productos formulados, interesa partir de residuos (i.e. aceites), proceso también aplicable a detergentes y/o lubricantes, o disolventes reductores de emisividad de COV's.

En esta comunicación se presentan nuevas formulaciones de algunos disolventes orgánicos usados en la industria actual (mayoritariamente derivados del petróleo) a partir de recursos y procesos más acordes con los estándares de la química verde, utilizando fundamentalmente biomasa. Estos disolventes se usan en ámbitos industriales diferentes, como industrias de automoción, naval, limpieza, etc. tanto en formulaciones monofásicas, como en disoluciones multifásicas.

CONAMA 2024

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

INTRODUCCIÓN

El biodiésel, que se define como un compuesto formado por mezclas de ésteres monoalquílicos (principalmente metílicos (EM) y ácidos grasos de cadena larga derivados de fuentes biológicas renovables, como aceites vegetales o grasas animales), está considerado un posible sustituto o extensor del combustible diésel convencional, pero también usos como no combustible (principalmente el soyato de metilo [1]). Una de las aplicaciones más prometedoras resulta de su uso como disolvente, para la limpieza y desengrasado industriales, resinas [2], y derrames de petróleo [3].

Aunque el biodiésel, sobre todo el obtenido utilizando como base EM, se ha utilizado como disolvente industrial, no se ha realizado una investigación sistemática sobre sus capacidades de disolución, y no es sencillo encontrar publicaciones sobre el tema. La composición y el perfil de ácidos grasos de diferentes aceites como girasol, soja, colza e incluso aceites usados (residuos) no son los mismos, sin olvidar que sus ésteres pueden sintetizarse a partir de alcoholes distintos del metanol, como son el etanol, propanol, butanol, etc. Esas diferencias de composición pueden tener efectos en las propiedades del producto, incluyendo su capacidad de disolución.

En la presente investigación, se ha evaluado el poder disolvente del biodiésel derivado de aceite residual de fritura, y comparando su efectividad frente a una mezcla comercial de aplicación universal en pinturas industriales.

USOS DEL BIODIESEL

A raíz del *dieseltgate* y, dada la capacidad de producción de biodiésel en el mundo, está aumentado el uso que se le da a este producto *natural*: combustible en motores y vehículos diésel, fuente de calor, generación energía eléctrica, recarga de equipos electrónicos, lubricante, y remover adhesivos y pinturas de uso doméstico [4]. Es este último el objeto particular de este trabajo: la posibilidad de usar biodiésel o, más bien un alquiléster de un aceite natural o residual como disolvente industrial.

OBTENCION DE BIODIESEL

Existen diversas publicaciones relacionadas con la producción del biodiésel propiamente dicha tanto desde un punto de vista de materia prima como de la reacción de transesterificación [5]. Aquí se ha recurrido al uso de un aceite residual de fritura para, mediante transesterificación, producir el disolvente. De las diversas alternativas se ha recurrido a un método de síntesis catalizado por KOH en disolución de metanol [6,7]. La proporción de metanol - aceite fue de 6 : 1 moles, siendo el catalizador equivalente a un 1% en peso del aceite usado. La temperatura reacción fue de 60 °C, fijando el tiempo de reacción en dos horas. En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo del proceso empleado.

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

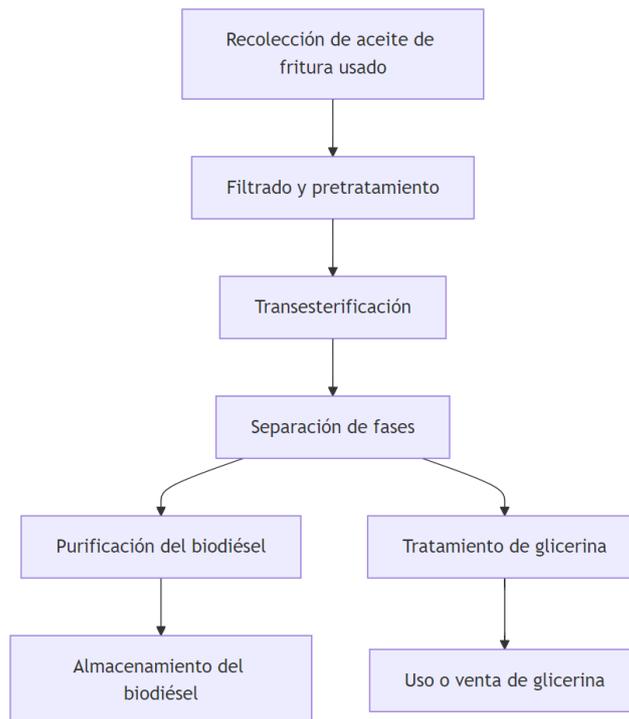


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso empleado.

Los biodiésels (ésteres alquílicos), presentan unos valores de solubilidad que permiten utilizarlos como disolventes, con la ventaja de ser productos biodegradables en origen, incluyendo residuos (como es nuestro caso).

Las características as importantes desde un punto de vista ambiental del biodiésel de acuerdo con la European Chemical Agency (ECHA) son las que figuran en la tabla 1 [8].

Tabla 1. Características ambientales del biodiésel.

Título columna	Título columna
Punto de fusión	30°C
Punto de ebullición	185°C a 13 hPa
Densidad	0.85 g/cm ³
Punto de inflamabilidad	113°C
Presión de vapor	0.00008 hPa a 25°C (no VOC)

Fuente: Entidad

El EM del aceite usado aquí, está incluido en el Reglamento CLP (Clasificación, Etiquetado y Empaque) de la Unión Europea. Los pictogramas CLP relevantes en el caso del palmitato de metilo incluyen:

- Peligro para la salud: la sustancia puede causar efectos adversos para la salud.
- Peligro para el medio ambiente: la sustancia puede ser perjudicial para el medio ambiente.

Ambos son de mucho menor impacto que los de otros disolventes industriales que puede reemplazar como tolueno, utilizado en pinturas y adhesivos, la N-metil-2-pirrolidona (NMP),

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

usada en la industria farmacéutica y de polímeros o el acetato de etilo, de uso común en la industria de recubrimientos y tintas.

Parámetros de Solubilidad de Hansen del Biodiésel e Índice Kaributanol

El biodiésel tiene índices de Kaributanol (capacidad de un disolvente para disolver ciertos tipos de resinas y polímeros) comparable al de otros disolventes industriales como el tolueno y el xileno, conocidos por su alta capacidad de disolución [9].

Los parámetros de solubilidad de Hansen (HSP) son una forma de predecir la solubilidad de materiales basándose en tres componentes, dispersión (δD), polaridad (δP) y enlaces de hidrógeno (δH). Para el biodiésel, los valores típicos de HSP son aproximadamente [10]:

- δD (dispersión): 16.0 MPa^{1/2}
- δP (polaridad): 4.0 MPa^{1/2}
- δH (enlaces de hidrógeno): 6.0 MPa^{1/2}

Estos valores también son similares a los disolventes industriales como los acetatos de etilo y de butilo, ampliamente utilizados para la disolución de polímeros y resinas [2].

Teniendo en cuenta los resultados, los biodiésel (y otros disolventes verdes derivados de aceites naturales) pueden sustituir a disolventes industriales tradicionales, con el añadido de sus propiedades ecológicas y de baja toxicidad. Más abajo se resumen algunos de dichos disolventes susceptibles de ser reemplazados por biodiésel:

- Tolueno: pinturas, adhesivos y productos de limpieza.
- Xileno: industria de pinturas y recubrimientos.
- NMP: industria farmacéutica y de polímeros.
- Acetato de etilo: Común en la industria de recubrimientos, tintas y adhesivos.
- Acetato de butilo: fabricación de lacas y pinturas.
- MEK: resinas y adhesivos.
- Diclorometano DCM: Empleado en la industria de la limpieza y desengrasado.
- Tetrahidrofurano (THF): síntesis de polímeros y productos farmacéuticos.
- Cloruro de metileno: limpieza y disolvente en procesos de extracción.
- Hexano: de aceites vegetales y en la industria de adhesivos.

Todos los citados son disolventes tradicionales conocidos por su toxicidad y potencial impacto ambiental. El biodiésel ofrecen una alternativa más segura y sostenible, ayudando a reducir la huella ambiental de los procesos industriales [7].

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

DECAPADO EN PINTURAS

En este apartado se analiza el poder de decapado de diversas formulaciones sobre pintura aplicada en vidrio. Se entiende por decapado la operación de eliminación de pintura vieja, proceso que suele ser caro, difícil y lento recurriendo a los medios mecánicos normalmente utilizados, tanto debido a la forma de las superficies o bien debido a las innumerables capas y la dureza de la tinta vieja. La utilización de un decapante facilita la tarea de eliminación, ya que actúa sobre la pintura, amollándola y separándola del soporte.

Para estudiar este comportamiento se dispuso una serie de soportes que se limpiaron con acetona o xileno. En horizontal, haciendo uso de un aplicador cuadrangular, se extendió sobre los mismos una capa de pintura de formulación sintética 30 micras de espesor usada en la industria del automóvil, dejando secar al tacto. Con una pipeta Pasteur desechable se depositaron 5 gotas de la fórmula ensayada, levantando lentamente después de 10 segundos el soporte hasta 45° dejándolo en esta posición. El resultado es una apreciación visual del efecto decapante de la mezcla (Fig. 2, de izquierda a derecha, biodiésel, mezcla de biodiésel con dimetilsulfóxido vs. disolvente comercial).

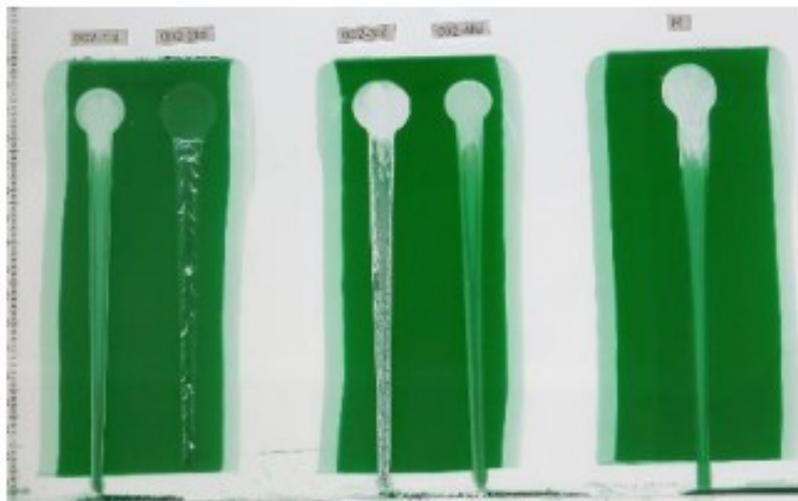


Figura 2. Test de prueba del biodiésel enfrente a un disolvente comercial en una prueba de decapado (ver texto)

Asimismo (Fig. 3) se han preparado mezclas del biodiésel con otros disolventes verdes, para adecuar los parámetros de solubilidad de Hansen a la mezcla comercial industrial que se usa en la actualidad. Es particularmente satisfactoria la capacidad de la mezcla metilato de aceite usado / lactato de etilo, que supera en prestaciones al disolvente actual.

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

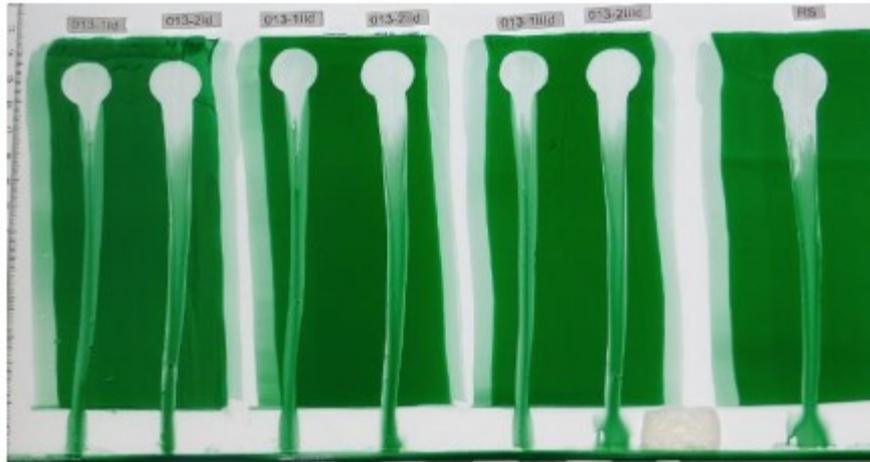


Figura 2. Resultado del test de decapado de pintura metil éster de aceite usado con lactato de etilo (las tres de la izquierda), frente al disolvente comercial derivado del petróleo (derecha)..

CONCLUSIONES

Después de haber realizado diversos ensayos de decapado de pintura sintética usada en la industria del automóvil, de diversas mezclas de EM de aceite de fritura usado con lactato de etilo, se ha demostrado la alta eficacia en este tipo de test, habitual en la industria del automóvil, de los disolventes verdes, por lo que, sin entrar en discusiones sobre precios, que podrían llegar a duplicar el de la mezcla derivada del petróleo, en cuanto la efectividad y la viabilidad de cambiar a disolventes verdes bioderivados está más que justificada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Byrne, F. P., Jin, S., Paggiola, G., Petchey, T. H. M., Clark, J. H., Farmer, T. J., Hunt, A. J., McElroy, C. R., & Sherwood, J. (2016). Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes*, 4(1).
- [2] Costa, M. J., Silva, M. R., Ferreira, E. E., Carvalho, A. K. F., Basso, R. C., Pereira, E. B., De Castro, H. F., Mendes, A. A., & Hirata, D. B. (2020). Enzymatic biodiesel production by hydroesterification using waste cooking oil as feedstock. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 157, 108131..
- [3] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. a. S., & Mazaheri, H. (2012). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 104, 683–710.
- [4] M, G. K., Sundararajan, R., & T, D. (2024). The sustainable prospect of biodiesel production: Transformative technologies, catalysts from bio-wastes, and techno-economic assessment. *Materials Today: Proceedings*.
- [5] Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendi, A., Sindhu, R., Pandey, A., & Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, 794(794), 148751.

CONAMA 2024

DISOLVENTES VERDES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES

- [6] None Monika, Banga, S., & Pathak, V. V. (2023). Biodiesel production from waste cooking oil: a comprehensive review on the application of heterogenous catalysts. *Energy Nexus*, 10, 100209–100209.
- [7] Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendi, A., Sindhu, R., Pandey, A., & Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, 794(794), 148751.
- [8] Biodiesel Properties and Specifications by Hilal Ezgi Toraman , licensed CC BY-NC-SA 4.0. Original source: <https://www.e-education.psu.edu/egee439>. Última visita 2024-10-22.
- [9] Nicolás Figueroa Semorile, Alviso, D., & Silvia Daniela Romano. (2022). Flash point and refractive index measurements of diesel and biodiesel, and their binary blends with n-butanol and n-pentanol. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 45(1).
- [10] Batista, M. M., Guirardello, R., & Krähenbühl, M. A. (2014). Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(1), 95–109.