

Determinación de la calidad del biodiesel procedente de aceite de oliva

MARÍA DEL PILAR DORADO¹

RAFAEL FONT²

¹EUP de Linares, Universidad de Jaén, Linares (Jaén), España;

²Instituto de Agricultura Sostenible, CSIC, Córdoba, España

RESUMEN

La calidad del biodiesel es de gran importancia ya que sus características repercuten directamente sobre el comportamiento del motor diesel alimentado con este combustible. En el presente estudio se presenta un método basado en la espectroscopía, en el infrarrojo cercano (NIRS) para determinar la calidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de oliva. Para llevar a cabo el estudio, en el registro espectral se contemplaron las regiones del visible e infrarrojo cercano. En él se analizaron distintas muestras de biodiesel contaminadas con diversas concentraciones conocidas de glicerina, que es uno de los parámetros que más repercuten en la calidad del biodiesel. Los espectros obtenidos fueron transformados matemáticamente a su primera y segunda derivadas espectrales, y correlacionados con los valores de referencia de los contaminantes de cada muestra mediante una regresión de mínimos cuadrados parciales modificados (PLSm). La primera derivada de la ecuación, corregida para desplazamientos de la línea base espectral mediante los algo-

ABSTRACT

To avoid problems during engine performance, biodiesel quality must be carefully determined. In this sense, in the present work, a new method to control the quality of biodiesel from olive oil has been developed. This new method is based on visible and NIRS technology. In this work, several samples of biodiesel from olive oil were contaminated with different concentrations of glycerol, and then scanned by NIRS. Glycerol was chosen due to its significant influence on engine performance. To carry out this study, the spectral information were mathematically transformed into its first and second spectral derivatives, and then correlated to their reference values using modified partial least square (PLSm). First derivative transformation equation, previously standardized by standard normal variate (SNV) and De-trending (DT) transformations, resulted in a coefficient of determination in the cross validation of 0.98. The standard deviation to standard error of prediction ratio for the first derivative equation was 6.73. These coeffi-

ritmos SNV y DT, mostró un coeficiente de determinación en la validación cruzada de 0,98, y un cociente entre la desviación estándar de la población y el error estándar de la calibración de 6,73. Estos estadísticos revelan la alta capacidad de predicción de la ecuación desarrollada, permitiendo determinar la presencia de este contaminante en cualquier otra muestra de biodiesel. A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que el método propuesto para determinar la calidad del biodiesel de aceite de oliva proporciona un método fiable, rápido y de bajo coste económico.

cients indicate that equations can be used for a correct prediction of glycerol presence in new biodiesel from olive oil samples. According to the results, it can be concluded that the proposed methodology can successfully be used to determine the quality of biodiesel from olive oil, related to glycerol content, thus providing an efficient, fast and cheap method.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible obtenido a partir de la transesterificación de los ácidos grasos de aceites vegetales o grasas animales, con el atractivo de que estas materias primas son fuentes energéticas renovables (Dorado et al., 2004a; Karaosmanoglu et al., 1996; McDonnell et al., 1999; Mittelbach et al., 1992; Moreno et al., 1999). Entre las principales ventajas de su uso destacan que la mayoría de los ensayos efectuados con el biodiesel muestran una reducción en las emisiones contaminantes, mientras que las prestaciones del motor no varían o lo hacen en porcentajes muy reducidos en comparación con las del gasoil, combustible de origen fósil (de Souza and Santa Catarina, 1999; Dorado et al., 2003a; Dorado et al., 2003b; Fuls et al., 1984; Mittelbach et al., 1985; Peterson, 1986).

Hasta el momento, las principales materias primas usadas para producir biodiesel han provenido de aquellos cultivos oleaginosos que más abundan en los países líderes en esta investigación. Así, destacan el aceite de colza (centro de Europa), aceite de soja (EE.UU.), aceite de girasol (sur de Europa), uniéndose al grupo los aceites procedentes de fritura de origen indeterminado (Adams et al., 1983; Dorado et al., 2002; Isigigür et al., 1994; Peterson et al., 1983). Según se aprecia, los estudios sobre el uso de aceite de oliva para producir biodiesel son inexistentes, estando limitados a aquellos en que el citado aceite procede de fritura (Dorado et al., 2004b; Dorado et al., 2003a; Dorado et al., 2003b). Este hecho parece deberse a que el uso alimentario del aceite de oliva le confiere un elevado valor que

hace innecesario diseñar mercados alternativos para los excedentes. A pesar de ello, este aceite puede tener muy diversas calidades, desde el virgen extra hasta el de orujo. Recientemente se ha asociado la existencia de benzopirenos al aceite de orujo de oliva, que lo convierten en inadecuado para el consumo humano. Por ello, el biodiesel abre nuevas posibilidades para estos aceites de difícil comercialización. En este sentido, el biodiesel podría ser desarrollado en el mismo olivar, proporcionando al agricultor un valor añadido a su producción.

La calidad del biodiesel ha de ser controlada con mucho rigor, ya que la presencia de determinados contaminantes puede provocar diversos problemas en lo que respecta tanto a su obtención como a su uso como combustible en los motores diesel. Así, la glicerina en exceso presente en el mismo puede causar problemas durante el almacenamiento o en el sistema de alimentación, pudiendo conducir a ensuciar inyectores o a la formación de mayores emisiones de aldehídos, así como a la corrosión del sistema de inyección (Mittelbach, 1996). Por estos motivos, la normativa europea sobre biodiesel EN 14214 ha establecido unos valores máximos para limitar la presencia de determinados contaminantes, entre los que se encuentra la glicerina.

El análisis de los contaminantes del biodiesel se suele llevar a cabo mediante cromatografía de gases y HPLC. En este sentido, se ha diseñado un método para analizar mono-, di- y triacilglicéridos a la par que ésteres metílicos mediante cromatografía de gases (Cvengros and Cvengrosova, 1994; Freedman et al., 1986; Mittelbach et al., 1996). Por otro lado, los métodos espectroscópicos han ido aumentando su utilización para control de calidad de procesos. La espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS) se encuentra entre los métodos de creciente aplicación. Entre los principales motivos de su desarrollo se encuentran su facilidad de uso, rapidez en la medida y ser un procedimiento no destructivo, junto a su fiabilidad y precisión. Actualmente se usa como método rutinario para analizar la composición de ácidos grasos de semillas oleaginosas, además de otras aplicaciones en el campo de las grasas y aceites (Daun and Williams, 1997; Font et al., 2002; Font et al., 2003; Font et al., 2004). En este sentido, se dispone de los espectros NIR de numerosos compuestos de ácidos grasos desde hace más de 40 años (Holman and Edmondson, 1956; McManis and Gat, 1961; Ozaki and Liu, 1995).

En este sentido, en el presente artículo se pretende comprobar la fiabilidad de la metodología NIRS para determinar la calidad del biodiesel de aceite de oliva, en lo que respecta a la contaminación con glicerina.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Biodiesel

El biodiesel utilizado para el estudio fue suministrado por la empresa Stocks del Vallés S.A. "BDP –BioDiesel Peninsular (Llerona, España). La caracterización de este biodiesel, de acuerdo con la normativa europea de biodiesel EN 14214, se presenta en la Tabla 1. La materia prima usada para producirlo procedía de aceite de fritura, con base mayoritaria en aceite de oliva.

Tabla 1. Propiedades del biocombustible

Parámetro	Biodiesel en estudio	EN 14214
Densidad a 15 °C	883.9	860-999
Viscosidad a 40 °C	4.46	3.5-5.0
Punto de inflamación	176	>120
Número de cetano	57	>51
Contenido en agua	7	<500
Contenido en metanol	0.003	<0.2
Glicerina libre	0.005	<0.02
Glicerina total	0.04	<0.25
Índice de yodo	100	<120

2. Glicerina

Un total de 25 muestras de biodiesel fueron contaminadas con glicerina, adquirida en la empresa PANREAC QUÍMICA SA (Barcelona, España). El rango de contaminación de la glicerina estuvo comprendido entre 0.005 y 0.05 % m/m. Este rango de contaminación fue seleccionado con el criterio de incluir en dicho intervalo el valor máximo autorizado según la EN 14214 para dicho la glicerina libre en biodiesel.

3. Análisis NIRS

Las muestras de biodiesel contaminadas con glicerina (alícuotas de 10 µl de volumen) fueron depositadas sobre un soporte de material reflectante (oro) con soporte en una cápsula de aluminio anodizado con cristal

de cuarzo. A continuación, cada una de las muestras fue escaneada por doble transmitancia en un espectrofotómetro NIR modelo 6500 (Foss-NIR-Systems, Inc., Silver Spring, MD), equipado con un módulo de transporte. Se registraron las absorbancias de cada muestra a intervalos de 2 nm en la forma de $\log 1/R$, donde R es reflectancia, en un rango de longitud de onda de 400 a 2500 nm (regiones visible y NIR).

Mediante el uso de la aplicación quimiométrica GLOBAL v. 1.5 (WINISI II, Infrasoft International, LLC, Port Matilda, PA, USA) se desarrollaron distintas ecuaciones de calibración para el contenido de glicerina en el conjunto de muestras destinado a calibración. Para ello, a cada espectro NIR se le hizo corresponder su valor de glicerina en la muestra, generándose una matriz que tenía como variable independiente los valores espectrales, y como variable dependiente los valores de glicerina en las muestras. Las ecuaciones de calibración fueron procesadas usando los datos ópticos originales ($\log 1/R$), o primera o segunda derivadas de los datos espectrales originales, con distintas combinaciones del tamaño de las derivadas y «suavizado de datos». El haber usado espectros derivados en lugar de los datos ópticos originales para efectuar la calibración se realizó para solucionar los problemas asociados al solapado de picos y corrección de los desplazamientos de la línea de base (Giese and French, 1955).

Para correlacionar la información espectral de las muestras (datos ópticos de la materia prima o derivadas de los espectros) y el contenido de glicerina en las muestras, se empleó el método de regresión de mínimos cuadrados parciales modificado, usando longitudes de onda entre 400 y 2500 nm, cada 8 nm. Este método de regresión reduce el gran número de variables espectrales inter-correlacionadas y concentra la mayor parte de la información contenida en ellas en unas pocas nuevas variables no correlacionadas (Shenk and Westerhaus, 1991).

Las ecuaciones así obtenidas fueron validadas mediante validación-cruzada. Los estadísticos usados para evaluar la capacidad de predicción de las ecuaciones obtenidas fueron el cociente entre la desviación estándar (DE) de los valores de glicerina de la población y el error estándar de la predicción obtenido en la validación cruzada (EEVC) (Williams and Sobering, 1996), así como el coeficiente de determinación en la validación cruzada (CDvc).

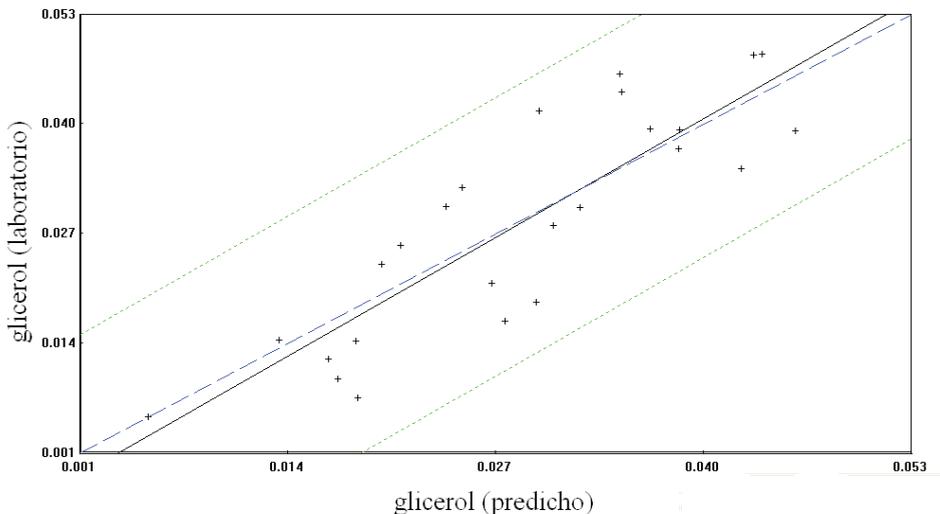
La validación cruzada se basa en ejecutar un algoritmo iterativo que selecciona una parte de la población total para desarrollar la ecuación de calibración, y después utilizar esta ecuación para predecir el contenido de glicerina en las muestras no seleccionadas. El proceso se repite hasta que

todas las muestras hayan sido predichas. Este estadístico es una estimación del error estándar de predicción definido en una validación externa y, al igual que él, se calcula como la raíz cuadrada de los cuadrados medios de los residuos, con N-1 grados de libertad, siendo los residuos equivalentes a los valores reales menos los predichos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La transformación de los datos espectrales originales en su primera derivada (1, 4, 4, 1) y aplicación de los algoritmos SNV y DT dieron lugar a la ecuación de calibración de mayor capacidad de predicción entre los distintos tratamientos matemáticos empleados. Dicha ecuación mostró un coeficiente de determinación en la calibración de 0,98 (el 98% de la variabilidad contenida en los datos de referencia, queda explicada por el modelo de calibración), y un error estándar de 0,010 % m/m. El CD_{vc} y el DE/EEVC obtenidos en la validación cruzada (Figura 1) fueron 0,98 y 6,73, respectivamente. Estos estadísticos caracterizan a la ecuación desarrollada sobre la primera derivada espectral para la determinación del contenido de glicerina en biodiesel como de alta capacidad de predicción (Shenk and Westerhaus, 1996; Williams and Sobering, 1996).

Figura 1. Gráfico de validación cruzada correspondiente a la ecuación de mayor capacidad de predicción (1, 4, 4, 1; SNV+DT) de glicerina en muestras de biodiesel. Eje x: valores de predicción usando la ecuación desarrollada; Eje y: valores de referencia de glicerina en el biodiesel.



CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la calibración NIRS y la validación mostrados en este estudio se puede concluir que la técnica NIRS es capaz de predecir la concentración de glicerina en las muestras de biodiesel obtenidas a partir de aceite de oliva con gran exactitud. La ecuación con mayor capacidad de predicción obtenida tras el proceso de calibración, predijo el contenido en glicerina de las muestras del conjunto de validación con exactitud alta. La técnica NIRS permite un considerable ahorro de tiempo (2 min/análisis) y dinero en comparación a las técnicas estándares de análisis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este estudio desean agradecer a la empresa Stocks del Vallés S.A. «BDP – BioDiesel Peninsular» (Llerona, España), y muy especialmente a Miquel Vila, por proveer el biodiesel certificado para el análisis.

REFERENCIAS

- ADAMS, C., J.F. Peters, M.C. Rand, B.J. Schroer, and M.C. Ziemke. 1983. Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: endurance tests. *JAOCS* 60:1574-1579.
- CVENGROS, J., and Z. CVENGROSOVA. 1994. Quality control of rapeseed oil methyl esters by determination of acyl conversion. *Journal of American oil chemist society* 71:1349-1352.
- DAUN, J.K., and P. WILLIAMS. 1997. Near infrared analysis of oilseeds: current status and future directions, p. 266-282, In R. E. McDonald and M. M. Mossoba, eds. *New techniques and applications in lipid analysis*, Champaign.
- DE SOUZA, E.G., and A. SANTA CATARINA. 1999. Optimum working curve for diesel engines. *Transactions of the ASAE* 42:559-563.
- DORADO, M.P., E. BALLESTEROS, F.J. LÓPEZ, and M. Mittelbach. 2004a. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. *Energy & Fuels* 18:77-83.

- DORADO, M.P., E. BALLESTEROS, M. MITTELBACH, and F.J. LÓPEZ. 2004b. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy & Fuels* 18:1457-1462.
- DORADO, M.P., E. BALLESTEROS, J.M. ARNAL, J. GÓMEZ, and F.J. LÓPEZ. 2003a. Exhaust emissions of a diesel engine fueled with transesterified waste vegetable oil. *Fuel* 82:1311-1315.
- DORADO, M.P., E. BALLESTEROS, J.M. ARNAL, J. GÓMEZ, and F.J. LÓPEZ. 2003b. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. *Energy & Fuels* 17:1560-1565.
- DORADO, M.P., J.A. DE ALMEIDA, C. SCHELLERT, E. BALLESTEROS, H.-P. LÖHRLEIN, and R. KRAUSE. 2002. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid feedstocks. *Transactions of ASAE* 45:525-529.
- FONT, R., M. DEL RIO, and A. DE HARO. 2002. Use of near infrared spectroscopy to evaluate heavy metal content in Brassica juncea cultivated on the polluted soils of the Guadamar River area. *Fresenius environmental bulletin* 11:777-781.
- FONT, R., M. DEL RIO, J.M. FERNANDEZ, and A. DE HARO. 2003. Acide detergent fiber analysis in oilseed Brassicas by near-infrared spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry* 51.
- FONT, R., M. DEL RIO, D. VELEZ, R. MONTORO, and A. DE HARO. 2004. Use of near-infrared spectroscopy for determining the total arsenic content in prostrate amaranth. *Science of the total environment* 327:93-104.
- FREEDMAN, B., W.F. KWOLEK, and E.H. PRYDE. 1986. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. *Journal of American oil chemist society* 63:1370-1375.
- FULS, J., C.S. HAWKINS, and F.J.C. HUGO. 1984. Tractor engine performance on sunflower oil fuel. *Journal of Agricultural Engineering Research* 30:29-35.
- GIESE, A.T., and C.S. FRENCH. 1955. The analysis of overlapping spectral absorption bands by derivative spectrophotometry. *Appl. Spectrophotometry* 9:78-96.
- HOLMAN, R.T., and P.R. EDMONDSON. 1956. Near-infrared spectra of fatty acids and some related substances. *Anal. Chem.* 28:1533-1538.
- ISIGIGÜR, A., F. KARAOSMANOĞLU, and H.A. AKSOY. 1994. Methyl ester from safflower seed oil of turkish origin as a biofuel for diesel engines. *Applied biochemistry and biotechnology* 45:103-112.
- KARAOSMANOĞLU, F., A. AKDAG, and K.B. CIGIZOĞLU. 1996. Biodiesel from rapeseed oil of turkish origin as an alternative fuel. *Applied biochemistry and biotechnology* 61:251-265.
- MCDONNELL, K., S. WARD, J.J. LEAHY, and P. McNULTY. 1999. Properties of rapeseed oil for use as a diesel fuel extender. *JAOCS* 76:539-543.

- MCMANIS, G.E., and L.E. GAT. 1961. Near IR spectra of long chain vinyl derivatives. *Journal of American oil chemist society* 48:310-313.
- MITTELBACH, M. 1996. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* 56:7-11.
- MITTELBACH, M., P. TRITTHART, and H. JUNEK. 1985. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: Emission tests using rape oil methyl ester. *Energy in Agriculture* 4:207-215.
- ASAE (ed.) 1992. *Liquid Fuels from Renewable Resources. Proceedings of an Alternative Energy Conference, Nashville, Tennessee (USA). 14-15 December.*
- MITTELBACH, M., G. ROTH, and A. BERGMAN. 1996. Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel. *Chromatographia* 42:431-434.
- MORENO, F., M. MUÑOZ, and J. MOREA-ROY. 1999. Sunflower methyl ester as a fuel for automobile diesel engines. *Transactions of the ASAE* 42:1181-1185.
- OZAKI, Y., and Y. LIU. 1995. FT-NIR spectroscopy of some long-chain fatty acids and alcohols. *Macromol. Symp.* 94.
- PETERSON, C.L. 1986. Vegetable oil as a diesel fuel: status and research priorities. *Transactions of the ASAE* 29:1413-1422.
- PETERSON, C.L., D.L. AULD, and R.A. KORUS. 1983. Winter rape oil fuel for diesel engines: recovery and utilization. *JAOCs* 60:1579-1587.
- SHENK, J.S., and M.O. WESTERHAUS. 1991. Population structuring of near infrared spectra and modified partial least squares regression. *Crop Sci.*:1548-1555.
- SHENK, J.S., and M.O. WESTERHAUS. 1996. Calibration the ISI way, p. 198-202, In A. M. C. Davies and P. C. Williams, eds. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*. NIR Publications, Chichester.
- WILLIAMS, P.C., and D.C. SOBERING. 1996. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations, p. 185-188, In A. M. C. Davies and P. C. Williams, eds. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*. NIR Publications, Chichester.