

Análisis del residuo seco generado en la purificación del biodiesel

SARRACINO-ORTIZ, Ana†, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, Verónica, ANDRADE-DURÁN, Juan*, y SARRACINO-MARTÍNEZ, Omar.

Instituto de Energías Renovables UNAM, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Universidad Autónoma de Campeche F.I., Universidad Autónoma de la Chontalpa

Recibido Febrero 15, 2017; Aceptado Agosto 29, 2017

Resumen

Objetivo: Evaluar la toxicidad aguda en lombriz de tierra *Eisenia foetida* del residuo proveniente de la etapa de lavado en seco del biodiesel.

Metodo: Se evaluó toxicidad aguda mediante el método de contacto en papel filtro de acuerdo a la Guía para Pruebas de Sustancias Químicas, No. 207 de la OCDE y se determinó la Concentración Letal 50 (CL₅₀) por la ecuación de regresión lineal mediante el software estadístico R® a las 24 y 48 h. La composición química elemental del residuo se determinó mediante Espectrometría de Energía Dispersa.

Resultados: El residuo presenta alto contenido de carbono con más del 50% en su composición, presenta Concentraciones Letales 50 de 112.59 mg.mL⁻¹ para las 24 h y 81.64 mg.mL⁻¹ a las 48 h, se observaron efectos toxicológicos en los organismos a partir de concentraciones mayores a 91.6 mg.mL⁻¹.

Conclusion: De acuerdo con los resultados obtenidos, se recomienda evaluar la disposición alternativa de este residuo como mejorador de suelo debido a su alto contenido orgánico.

Gusano de tierra, biodiesel, purificación en seco, residuos, silicato de magnesio

Abstract

Purpose: To assess the acute toxicity to *Eisenia foetida* earthworm by the residue generated in the dry-purification stage of biodiesel.

Methods: Acute toxicity was assessed by the filter paper contact method according to the OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 207; Lethal Concentration 50 (LC₅₀) was determined by the linear regression equation using the statistical software R® after 24 and 48 h; and the elemental chemical composition of the residue was examined with Energy-Dispersive Spectrometry.

Results: The residue has high carbon content with more than 50% in its composition, the median Lethal Concentration 50 is of 112.59 mg.mL⁻¹ after 24 h, and of 81.64 mg.mL⁻¹ after 48 h, toxicological effects were observed in the organisms starting at concentrations higher than 91.6 mg.mL⁻¹.

Conclusion: According to the results, it is recommended to study an alternative disposal of this residue as a soil improver due to its high organic content.

Earthworm, biodiesel, dry-purification, residue, magnesium silicate

Citación: SARRACINO-ORTIZ, Ana, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, Verónica, ANDRADE-DURÁN, Juan, y SARRACINO-MARTÍNEZ, Omar. Análisis del residuo seco generado en la purificación del biodiesel. *Revista de Sistemas Experimentales*. 2017. 4-12: 47-53.

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: jeandrad@uacam.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

La no adecuada utilización de las reservas de combustibles fósiles, los altos costos de producción que representan las fuentes no renovables de energía, así como el impacto ambiental han impulsado la búsqueda de fuentes alternativas que ayuden a satisfacer la demanda energética mundial y cumplan con los principios del desarrollo sustentable.

Una de las fuentes de energía alternativa más utilizadas desde la antigüedad y que ha sido objeto de intensas investigaciones en los últimos años es la biomasa, término que se refiere a cualquier material orgánico proveniente de las plantas (incluyendo vegetación arbórea, algas y cultivos), siendo considerada una fuente importante al liberar energía química almacenada cuando los enlaces entre sus moléculas adyacentes de carbono, hidrógeno y oxígeno se rompen por digestión, combustión o descomposición (McKendry, 2002).

Los lípidos vegetales como el aceite de soya, canola, girasol, jatropha o la combinación de éstos inclusive como residuos del sector alimentario, son materia prima para la obtención de biodiesel, un combustible alternativo al diésel derivado del petróleo; biodegradable, de baja toxicidad y libre de sulfuros o compuestos aromáticos que puede ser utilizado en máquinas de ignición con poca o ninguna modificación (Dahiya A, 2015).

Las investigaciones en esta área se enfocan principalmente a la calidad y eficiencia del producto final, mas no en las sustancias desconocidas que se liberan durante el proceso, por lo que son necesarios estudios que provean una mejor base para procesos de obtención de biocombustibles con bajo impacto ambiental negativo (Bluhm K & Seiler Thomas-Benjamin, 2012).

Dentro del proceso de obtención de biodiesel, se realiza una etapa de lavado del producto crudo proveniente de la etapa de transesterificación, la finalidad es retirar los contaminantes que pudieron quedar de dicha etapa, tales como trazas de catalizador, glicerol, metanol, metales, humedad, entre otros, que pueden alterar la calidad del producto (Bryan T, 2005). Existen dos métodos de purificación, el método tradicional es el “húmedo” que consiste en un lavado de los metilésteres con agua hasta arrastrar la mayor cantidad de contaminantes presentes, este método puede ser reemplazado por un lavado en seco, utilizando absorbentes o resinas de intercambio iónico (Duran E & Sebastián P, 2014), evitando la generación y el tratamiento de aguas residuales, reduciendo costos y tiempo de proceso (Bryan T, 2005).

Al final de la etapa de lavado, se obtiene un residuo sólido que necesita ser dispuesto o dirigido a otras aplicaciones como composta, alimento para animales o combustible, (Schmitt C, & Espinosa M, 2011), de tal forma que en el presente trabajo se evaluaron las características de composición y toxicidad del residuo derivado de la etapa de purificación del biodiesel con silicato de magnesio sintético comercial (Magnesol®), considerando también que no existe antecedente para el manejo de este material después de cumplir su función, se caracterizó dicho residuo mediante análisis químico semicuantitativo y se determinó la toxicidad aguda en lombriz de tierra *Eisenia foetida*, organismo indicador de la matriz suelo.

El residuo presenta propiedades tóxicas sobre la lombriz de tierra a partir de concentraciones de $91.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en solución acuosa y alto contenido de carbono con más del 50% en su composición por lo que podría ser evaluado como fertilizante o mejorador de suelo debido a su alto contenido orgánico.

Experimental

Para la obtención del residuo se procesaron 25 litros de aceite comestible residual en un prototipo de planta piloto con capacidad de proceso de 40 litros por lote y eficiencia del 94%, para la obtención de metilésteres de ácidos grasos se empleó el método de transesterificación alcalina utilizando metóxido de sodio como catalizador (Duran E & Sebastián P, 2014). La purificación del biodiesel crudo se realizó mediante un lavado en seco, para ello se adicionó 2% p/v de absorbente sintético (Magnesol®) manteniendo la recirculación durante 5 min (Bryan T, 2005), finalmente se extrajo el residuo de la etapa de purificación seca mediante un filtro comercial marca Rotoplas®.

Análisis químico semicuantitativo y potencial hidrógeno

Se realizó un análisis químico semicuantitativo para conocer la proporción de elementos presentes en el residuo mediante Espectrometría de Energía Dispersa, en un Microscopio Electrónico de Barrido marca Hitachi modelo SUI510, EDS Marca Oxford Instruments X-ACT. Además, se midió el potencial hidrógeno del residuo en solución acuosa en proporción 1:2, basado en el método 9040C: Medición electrométrica del pH para la evaluación de residuos sólidos de características desconocidas, (Environmental Protection Agency. 2004).

Determinación de la Concentración Letal 50

La toxicidad se evaluó mediante el método de contacto con papel filtro establecido por la Prueba de Toxicidad Aguda con Lombriz de Tierra No. 207 de la OECD. Se realizaron soluciones del residuo en agua destilada a diferentes concentraciones (Tabla 1.), éstas se determinaron mediante una prueba preliminar donde se establecieron las cantidades de aplicación respecto al área del papel filtro.

Cantidad aplicada al papel filtro	Concentración de la solución aplicada
1 mg cm ⁻²	45.8 mg mL ⁻¹
2 mg cm ⁻²	91.6 mg mL ⁻¹
2.5 mg cm ⁻²	114.5 mg mL ⁻¹
3 mg cm ⁻²	137.4 mg mL ⁻¹

Tabla 1 Concentraciones aplicadas en la prueba

Fuente: *Elaboración propia*

Los organismos de prueba fueron lombrices de tierra de la especie *Eisenia foetida* en etapa adulta, con peso en el rango de 300–350 mg y clitelio desarrollado, fueron obtenidas de un cultivo establecido en el Laboratorio de Remediación de Suelos en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, antes del inicio de la prueba se colocaron en inanición durante tres horas sobre papel filtro humectado sin permitir el paso de la luz para la evacuación del material contenido en los intestinos (OECD, 1984).

El papel filtro con área de 22.9 cm² se colocó en el fondo de viales de 7 cm de ancho por 9 cm de alto cubiertos con papel para evitar la exposición del organismo a la luz, se adicionaron 500 µL de la solución prueba procurando cubrir el área total del papel y se agregó 1 mL de agua destilada para mantener la humedad. Posteriormente se colocó un organismo en cada vial y se cubrió con una tela que permitiera el paso del aire, por cada concentración se realizaron 10 réplicas.

Análisis estadístico

Los resultados se procesaron mediante el software estadístico R®, calculando la CL₅₀ mediante la ecuación de regresión lineal, para ello se seleccionaron los conjuntos de datos que presentaban un comportamiento lineal y mostraban representatividad estadística con $p < 0.05$, para las 24 h se consideró la mortalidad a los 91.6, 114.5, 137.4 mg.mL⁻¹ y 45.8, 91.6, 114.5 mg.mL⁻¹ para las 48 h.

Resultados

En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis EDS, el mayor contenido elemental en la composición del residuo corresponde al carbono y oxígeno con 54.07 y 38.47 % en peso respectivamente, en menor proporción se encuentran el silicio, sodio y magnesio con porcentajes menores al 3%. El pH del residuo se mostró alcalino con valor de 9.58.

C	O	Na	Mg	Si
54.07 ± 1.59	38.47 ± 2.46	2.82 ± 0.53	1.69 ± 0.26	1.63 ± 0.48

Tabla 2 Porcentaje en peso de los elementos presentes en el residuo.

Fuente: Elaboración propia

En la Fig. 1 y 2 se presentan los cambios morfológicos de los organismos durante el bioensayo en las diferentes concentraciones. En cantidad de 1 mg.cm⁻² el 100% de los organismos mostraron movimientos ligeramente lentos en comparación con los testigos. Se presentaron cambios morfológicos como constricción en la parte posterior del cuerpo en el 40% de las lombrices a las 24 h de exposición en la aplicación de 2 mgcm⁻² y la fragmentación *in vivo* del 10% a las 48 h (Fig. 1c y 2c).

Los mayores porcentajes de organismos muertos se observaron en las unidades de 2.5 y 3 mgcm⁻² a las 24 h con el 60 y 100% de mortalidad respectivamente, donde las lombrices expuestas presentaron rompimiento de la pared corporal desarrollando /heridas sangrantes (Fig. 1d y 1e), expulsión de fluido celómico al contacto con la solución prueba, mientras que en el porcentaje /sobreviviente se notó disminución en el movimiento de los organismos ante el estímulo llegando a ser casi nulo.



Figura 1 Efectos toxicológicos en los organismos durante el bioensayo, de a) a e) las respuestas observadas en cantidades de 0, 1, 2, 2.5 y 3 mg.cm⁻² a las 24 h

Fuente: Imágenes Propias

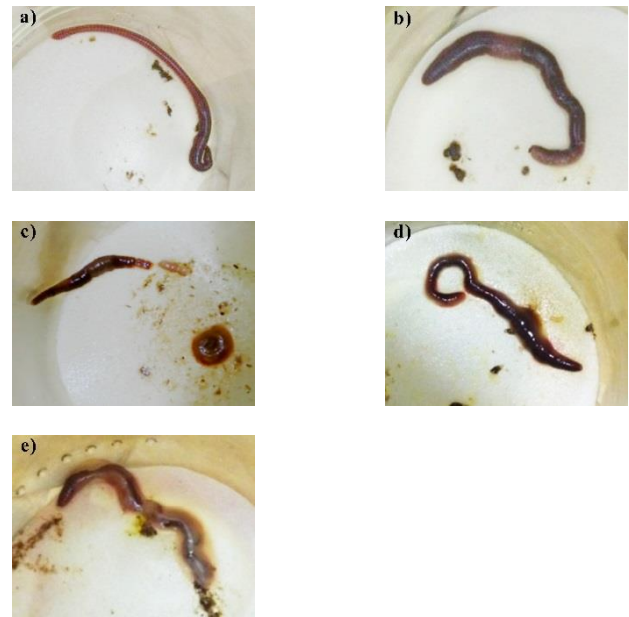


Figura 2 Efectos toxicológicos en los organismos durante el bioensayo, de a) a e) las respuestas observadas en cantidades de 0, 1, 2, 2.5 y 3 mg.cm⁻² a las 48 h

Fuente: Elaboración propia

Los Graficos. 1 y 2 muestran la mortalidad a las 24 y 48 h en las diferentes cantidades de aplicación. El efecto del residuo sobre los organismos resultó en la disminución de la sobrevivencia conforme aumentó la concentración. La mortalidad mostró un comportamiento lineal a partir de 91.6 mg.mL⁻¹ (24 h) y 45.8 (48 h) mg.mL⁻¹, se calcularon las CL₅₀ obteniendo valores de 112.59 mg.mL⁻¹ para las 24 h y 81.64 mg.mL⁻¹ a las 48 h.

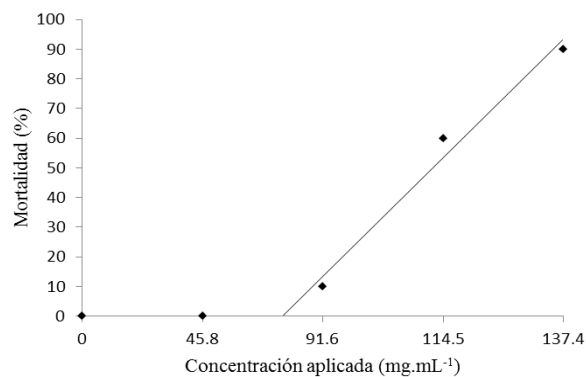


Gráfico 1 Porcentaje de mortalidad a las 24 h de exposición.

Fuente: Elaboración propia

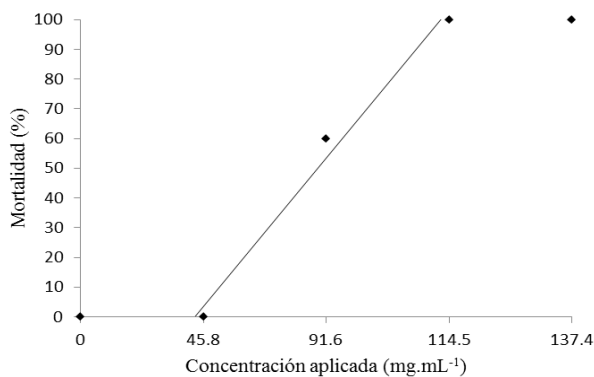


Gráfico 2 Porcentaje de mortalidad a las 48 h de exposición

Fuente: Elaboración propia

Discusion

El silicato de magnesio es un compuesto formado por SiO₂ y MgO (Rashid *et al.*, 2011), ambas especies fueron identificadas mediante el análisis EDS como posibles compuestos cristalinos que contienen magnesio y silicio en su composición química elemental, además se observó la presencia del catalizador (NaOH) en el residuo, con un contenido del 1.68% de sodio.

La presencia de carbono y oxígeno en el residuo en porcentajes altos, se relaciona con la fracción orgánica que ha sido removida del biodiesel crudo por el absorbente, la superficie del silicato de magnesio (Magnesol[®]) se compone de grupos hidroxilo libres, los grupos más reactivos en la superficie que proporcionan los sitios para la adsorción física de partículas orgánicas (Rashid *et al.*, 2011), permitiendo así la remoción de metanol, jabones y glicerol en un 67–92% , 98% y 15%-55% respectivamente en aplicaciones de 1% p/v (Berrios *et al.*, 2011).

Dichos compuestos podrían estar directamente relacionados con los comportamientos presentes en el bioensayo, debido a que el glicerol es considerado un solvente capaz de disolver una gran variedad de compuestos orgánicos (Díaz-Álvarez, 2013), posiblemente esta propiedad sea la causante de la degeneración de la epidermis y los signos y síntomas de toxicidad observados; liberación de fluido celómico al contacto con la solución prueba a partir de 2, 2.5 y 3 mg.cm⁻² en respuesta ante la irritación química (Edwards & Bolhen, 1996), éste comportamiento no fue observado en las lombrices testigo. A dichas concentraciones se observó también la constricción en la parte posterior del cuerpo (Fig. 1c) lo que indica un mecanismo de defensa conocido como autólisis, el cual consiste en mantener las reservas energéticas necesarias para la sobrevivencia del organismo (Chakra & Venkateswara, 2008).

Este proceso se confirmó a las 48 h con la fragmentación total de los organismos (Fig. 2c). Reacciones similares han sido observadas en estudios realizados con otras sustancias prueba como insecticidas organofosforados, donde las lombrices expuestas a cantidades de 0.46 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Venkateswara, 2004), carbamatos a concentraciones de 1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (carbaryl) y 0.09 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (carbofuran) presentaron cambios degenerativos indicativos de autólisis a las 48 h, sin fragmentación de los organismos (Saxena *et al.*, 2013).

Se apreció una disminución considerable en el movimiento de los organismos ante el estímulo, llegando a ser casi nulo en el porcentaje sobreviviente. Los organismos presentaron heridas sangrantes o laceraciones probablemente ocasionadas por el contenido de hidróxido de sodio en la solución prueba (Fig. 1e), el cual produce daños en membranas mucosas, ya que disuelve las grasas y proteínas en la superficie de las células, desencadenando la desintegración de tejidos (Harte *et al.*, 1995).

El efecto del residuo sobre los organismos mostró una dependencia directa de la mortalidad respecto al incremento la concentración, se registró mortalidad a las 24 y 48 h en cantidades de aplicación de 2, 2.5 y 3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el año 2012 Tamada *et al.* evaluaron la toxicidad del biodiesel, del aceite de soya refinado y residual sobre la lombriz de tierra *Eisenia andrei*, observaron la mortalidad del 100% de los organismos entre los 0 y 60 días de exposición, siendo el biodiesel el único compuesto tóxico entre los tratamientos, esta propiedad tóxica del biodiesel podría ser un factor influyente en la mortalidad observada durante el bioensayo, ya que es uno de los componentes presentes en el residuo posiblemente en mayores proporciones.

Conclusión

El residuo del proceso de purificación base seca del biodiesel, presenta propiedades tóxicas sobre la lombriz de tierra *Eisenia foetida* a partir de concentraciones mayores a 91.6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en solución acuosa, probablemente debido a las propiedades corrosivas de los componentes presentes como el glicerol y catalizador.

Esta propiedad se puede ver modificada dependiendo de las características del proceso que se emplee para la obtención de metilésteres, así como de la calidad del aceite empleado en el proceso. De acuerdo con () los resultados obtenidos, se recomienda evaluar la disposición alternativa de este residuo como fertilizante debido a su alto contenido orgánico, procurando mantener concentraciones de aplicación por debajo de la CL_{50} reportada en este trabajo. 112.59 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para las 24 h y 81.64 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Centro del Cambio Global y la Sustentabilidad en el Sureste S. A. (CCGSS) por el financiamiento de esta investigación, al Laboratorio de Remediación de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por las instalaciones prestadas para el desarrollo de este proyecto, y al Instituto de Energías renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por las facilidades para la realización de pruebas EDS.

Referencias

Alba E. Díaz-Álvarez † and Victorio Cadierno Glycerol. (2013). A promising Green Solvent and Reducing Agent for Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions and Nanoparticles Formation.

Berrios M, Martín M, Chica A, Martín A. (2011). Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*. 88:3625–3631.

Bluhm K, Heger S, Seiler Thomas-Benjamin, V. Hallare A, Schäffer A, Hollert H. (2012). Toxicological and ecotoxicological potencies of biofuels used for the transport sector: A literature review. *Energy Environ. Science*. 5:7381.

Bryan T. (2005). Absorbing It All. *Biodiesel Magazine*. 3:40-43.

Dahiya A. (2015). Introduction to biodiesel and glossary of terms. *Bioenergy*. 37-40.

Duran E, Tinoco R, Pérez A, Berrones R, Eapen D, Sebastián P. (2014). A Comparative Study of Biodiesel Purification with Magnesium Silicate and Water. *J. New Mat. Electrochem. Systems.*;17:1-7.

Environmental Protection Agency. (2004). SW-846 Test Method 9040C: pH Electrometric Measurement. 5 pp.

Edwards, C. A.; Bohlen P. J. (1996). *Biology and Ecology of earthworms*. 3th. Ed. E.E.U.U.: Chapman & Hall.

McKendry P. *Energy* (2002). Production from biomass: Overview of biomass. *Bioresource Technology* 83 (Pt 1):37–46.

Magnesium Silicate. *Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology*. 36:241-284.

OECD. *Guideline for Testing of Chemicals*. (1984). No. 207, Earthworm Acute Toxicity. Paris, France. 9 pp.

Rashid I, Daraghme N, Al Omari M, Chowdhry B, Leharne S, Hodali H, Badwan. (2011). A.

Saxena P, Gupta S, Murthy R. (2014). Comparative toxicity of carbaryl, carbofuran, cypermethrin and fenvalerate in *Metaphire posthuma* and *Eisenia fetida*: A possible mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 100:218–225.

Schmitt C, Espinosa M, Aranda M, Krause L, Manique M, Rodrigues M, Benvenuti E, Caramão E. (2011). Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. *J. Braz. Chem. Soc.*;22(3):558-563.

Tamada I, Montagnolli R, Lopes R, Bidoia E. (2012). Toxicological evaluation of vegetable oils and biodiesel in soil during the biodegradation process. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2012;1576-1581

Venkateswara J, Kavitha P. (2004). Toxicity of azodrin on the morphology and acetylcholinesterase activity of the earthworm *Eisenia foetida*. *Environmental Research*. 96:323–327.