

Optimization and physical characterization of biodiesel obtained from *Annona cherimola* waste oil

Roberto Chuquilín-Goicochea, Msc¹, Pedro Cuicapusa, Bs¹, Pedro Arteaga-Llacza Eng¹, Henry Alcibiades Obregón Tinoco, Msc²

¹Universidad Nacional de Huancavelica, Escuela de Ingeniería Agroindustrial, Perú, roberto.chuquilin@unh.edu.pe, pecuquil@gmail.com, pedro01arteaga@hotmail.com

²Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, hobregon@puccp.pe

Abstract— *The effect of temperature, catalyst concentration (sodium hydroxide), alcohol molar ratio: oil and transesterification time on the yield of biodiesel obtained from cherimoya residue oil (Annona cherimola) was evaluated. A rotatable composite central design (DCCR) with 30 runs was used. The concentration of the catalyst and the molar ratio alcohol: transesterification oil were the variables that had a significant effect ($p < 0.05$) on the biodiesel yield. The highest yield biodiesel (90%) was obtained with a catalyst concentration of 0.4%, at a temperature of 50 ° C, molar ratio methyl alcohol: oil of 3: 1 and time of 39 minutes of transesterification process. Its physical characteristics were: caloric power 9477 cal.g⁻¹, kinematic viscosity 7.53 mm².s⁻¹, carbon residue 0.0817% and sulphated ash 0.005%. Thus, it was determined that it is feasible to obtain biodiesel using waste cherimoya.*

Keywords— *Transesterification, biodiesel, Annona cherimola, biofuel, cherimoya.*

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.208>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Optimización y caracterización física del biodiesel obtenido del aceite de residuos de *Annona cherimola*

Roberto Chuquilín-Goicochea, Msc¹, Pedro Cuicapusa, Bs¹, Pedro Arteaga-Llacza Eng¹, Henry Alcibiades Obregón Tinoco, Msc²

¹Universidad Nacional de Huancavelica, Escuela de Ingeniería Agroindustrial, Perú, roberto.chuquilin@unh.edu.pe, pecuquil@gmail.com, pedro01arteaga@hotmail.com

²Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú, hobregon@pucp.pe

Abstract— *The effect of temperature, catalyst concentration (sodium hydroxide), alcohol molar ratio: oil and transesterification time on the yield of biodiesel obtained from cherimoya residue oil (Annona cherimola) was evaluated. A rotatable composite central design (DCCR) with 30 runs was used. The concentration of the catalyst and the molar ratio alcohol: transesterification oil were the variables that had a significant effect ($p < 0.05$) on the biodiesel yield. The highest yield biodiesel (90%) was obtained with a catalyst concentration of 0.4%, at a temperature of 50 ° C, molar ratio methyl alcohol: oil of 3: 1 and time of 39 minutes of transesterification process. Its physical characteristics were: calorific power 9477 cal.g⁻¹, kinematic viscosity 7.53 mm².s⁻¹, carbon residue 0.0817% and sulphated ash 0.005%. Thus, it was determined that it is feasible to obtain biodiesel using waste cherimoya.*

Keywords— *Transesterification, biodiesel, Annona cherimola, biofuel, cherimoya.*

I. INTRODUCCIÓN

Annona cherimola es una planta considerada como originaria del norte de Perú en áreas comprendidas entre los 1500 y 2200 m.s.n.m. [1], y que actualmente es muy apreciada por las propiedades funcionales, halladas en su pulpa principalmente [2]. Sin embargo, su aprovechamiento en la región San Martín, Perú; genera residuos como la semilla, que puede ser aprovechada como fuente de aceite para obtención de biodiesel [3].

En el año 2019, el Perú exportó US \$ 280 340 FOB, siendo el principal destino Chile, con una variación del 65% con respecto al año 2018 [4]. En el mercado americano la tasa anual promedio de importaciones de chirimoya es del 15 %, mientras que el volumen de viene creciendo a 6 % [5]. Por esta, razón se debe implementar medidas que reduzcan el impacto de la generación de residuos por esta actividad, cada vez con mayor demanda anual.

Actualmente, las necesidades de combustibles se han incrementado considerablemente, así como la dependencia del uso de combustibles fósiles, que conlleva a problemas políticos y medio ambientales [6]. Por lo tanto, la conciencia general sobre las energías renovables, con un menor impacto ambiental, ha aumentado y el biodiesel de primera generación es la alternativa actualmente disponible al diésel fósil [7]. De hecho, el biodiesel tiene similares propiedades al diésel fósil

convencional y su uso conduce a la reducción de gases de efecto invernadero, partículas y emisiones de azufre [8].

El biodiesel es obtenido por la reacción de transesterificación de triglicéridos y la esterificación de ácidos grasos libres (FFA) con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador adecuado. Los aceites comestibles son la principal materia prima, y esto eleva los costos de producción [9] y pone en riesgo la seguridad alimentaria [10]. Una solución propuesta a estos problemas es el aceite recuperado de residuos agroindustriales [11]. La utilización de aceites de residuos es ambiental amigable, de manera muy especial, ya que reduce la descarga y eliminación de los residuos [9], [12], [13].

Una investigación de biodiesel de aceite de semilla de dátiles de tres variedades (Zahidi, Basra y Khazravi) usó ácido (HCl), base (KOH), enzima inmovilizada (lipasa), enzima / ácido inmovilizado (lipasa / HCl) y enzima inmovilizada / procesos catalizados por base (lipasa / KOH). La catálisis mixta (enzima inmovilizada + ácido o enzima inmovilizada + base) mostró mejores rendimientos en comparación con la catálisis de ácido o base. Se encontró que el biodiesel producido tenía un alto índice de cetano (55 – 60,3), bajo índice de yodo (44 – 50) y un buen punto de inflamación (135 – 140 °C), lo peculiar fue la presencia de cantidades considerables de ácidos grasos de cadena baja [14].

En otro trabajo, se investigó la mezcla de aceite de semilla de ricino con aceite de pescado, siendo la mezcla óptima de 50 – 50 %. Los parámetros óptimos fueron: 0,5 % de KOH, relación molar metanol – aceite 8 a 1, temperatura y tiempo de reacción de 32 ° y 30 min, con agitación de 600 rpm. El rendimiento de biodiesel fue de 97,74 % [9]. Estos resultados demuestran, que los aceites de semillas de residuos podrían ser mezclados con aceites más abundantes y lograr buenos resultados. También se ha observado que el monóxido de carbono, los hidrocarburos no quemados y las emisiones de hollín se reducen en mezclas con diésel, en comparación con el combustible diésel, mientras que se observa que las emisiones de NOx son ligeramente más altas [15].

Para poder maximizar el rendimiento del biodiesel se hacen estudios en la optimización del proceso transesterificación, en el cual interfieren variables que se evalúan y las más relevantes se toman en cuenta. Estas variables son las siguientes: 1. Materia prima, 2. Temperatura de la reacción, 3. Relación molar alcohol: aceite vegetal, 4. Tipo y cantidad de catalizador, 5. Velocidad de agitación.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.208>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Además, la reacción de transesterificación se puede optimizar también con la elección del alcohol a utilizar y la relación molar alcohol aceite, la elección del catalizador más adecuado, la temperatura y presión de la reacción y, por último, el tiempo de reacción [16]. Por ello, se propuso en este trabajo evaluar el efecto de las variables en el proceso de transesterificación: temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol aceite y tiempo, para maximizar el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de residuos de *Annona cherimola*.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Diseño experimental

TABLA I
DISEÑO EXPERIMENTAL DCCR

Variables de estudio	-2	-1	0	1	2
Concentración de catalizador	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Temperatura	50	54	58	62	65
Relación molar alcohol aceite (RMAA)	16	17	18	19	20
Tiempo	40	52	65	78	90

Se utilizó el Diseño Compuesto Central Rotacional (DCCR) para lograr optimizar el rendimiento de biodiesel; del siguiente tipo DCCR $2^n + 2 \cdot n + pc$; analizado por Metodología Superficie Respuesta (MRS) para determinar los niveles óptimos de las variables de estudio en la operación de transesterificación (Tabla I).

B. Obtención del aceite

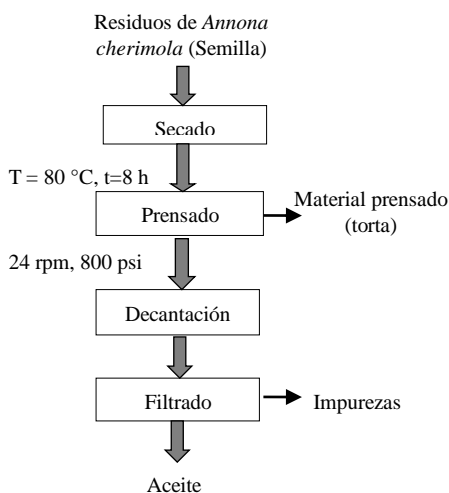


Fig. 1 Diagrama de flujo de obtención de aceite de residuos de *Annona cherimola*.

Las semillas de chirimoya se sometieron a la operación de deshidratado en estufa hasta un porcentaje de humedad de $< 7\%$. El aceite se extrajo por presión a una velocidad de 24 rpm, con una prensa KEK – Poo20. Se dejó sedimentar por 1 día, hasta observar la separación de fases. En un filtro prensa se eliminó las impurezas y finalmente se secó en estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

C. Obtención de biodiesel

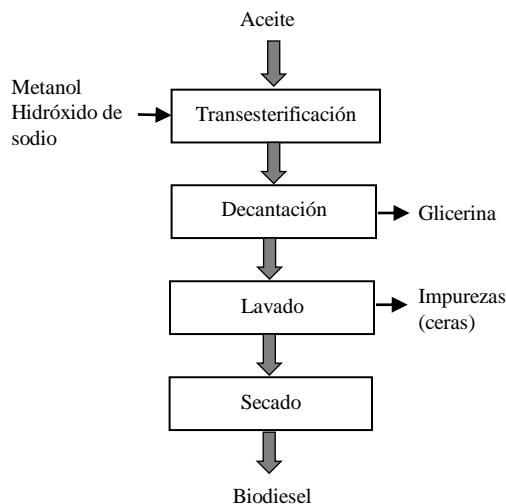


Fig. 2 Diagrama de flujo de obtención de biodiesel a partir de aceite de residuos de *Annona cherimola*.

El aceite ingresó al proceso de transesterificación en un reactor, de acuerdo a la relación molar alcohol aceite, pre establecida en el diseño experimental, donde previamente se mezcla de hidróxido de sodio (concentración de catalizador establecido) con metanol. Estos se sometieron a agitación constante, mientras se controlaban las otras dos variables de estudio: tiempo y temperatura de transesterificación. Se separaron las fases en un tanque, quedando en la parte inferior la glicerina y en la superior el biodiesel. Se lavó con agua, para remover partículas groseras (ceras). Finalmente se secó en un tanque a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

D. Propiedades físicas del biodiesel

El biodiesel de mejor rendimiento se analizó de acuerdo a la norma peruana NTP 321.125-2008: Poder calórico medio (ASTM D-240), Viscosidad cinemática a $40\text{ }^\circ\text{C}$ (ASTM D-445), Residuo de carbón Conradson (ASTM D-189) y Cenizas sulfatadas (ASTM D-874).

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Optimización del rendimiento de biodiesel

TABLE I
RESUMEN DE VALORES TEÓRICOS QUE MAXIMIZAN EL RENDIMIENTO
TEÓRICO DE BIODIESEL

Variables de estudio	Rendimiento de biodiesel			
	90 %	92 %	95 %	98 %
Catalizador	0,4	0,4	0,46	0,51
Temperatura	50	55,33	50	50
RMAA	3	3	3	3
Tiempo	39	39	79,6	91

Se tabularon cuatro resultados teóricos de rendimiento de biodiesel, con valores de las variables de estudio que lo maximizan (Tabla I). Si bien es cierto, se busca el máximo rendimiento, la huella de carbono del proceso debe mantenerse en niveles aceptables y amigables con el ambiente. Al analizar los resultados, se descartan los rendimientos de 95% y 98%, puesto que, demanda mayor tiempo de transesterificación (104% y 133% más, respectivamente), lo que implica un aumento de recursos energéticos consumidos. De la misma forma, se descarta el rendimiento de 92%, porque requiere 5 °C más para aumentar 2% el rendimiento; por ello, se optó por el tratamiento que proporciona 90% de rendimiento, es el más óptimo, de menor costo y amigable con el ambiente [17]. En las secciones posteriores se mostrarán los resultados específicos de optimización a 90% de rendimiento de biodiesel.

B. Análisis estadístico

TABLE II
ANÁLISIS DE VARIANZA DEL MODELO CUADRÁTICO POR MSR

Fuente	GL	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A: Catalizador	1	19,60	19,60	4,84	0,046
B: Temperatura	1	0,07	0,07	0,02	0,898
C: RMAA	1	83,29	83,29	20,58	0,001
D: Tiempo	1	5,75	5,75	1,42	0,255
A*A	1	1,19	1,19	0,29	0,597
B*B	1	2,32	2,32	0,57	0,463
C*C	1	4,76	4,76	1,18	0,298
D*D	1	10,87	10,87	2,68	0,125
A*B	1	0,51	0,51	0,13	0,729
A*C	1	44,79	44,79	11,07	0,005
A*D	1	2,29	2,29	0,57	0,466
B*C	1	0,41	0,41	0,10	0,755
B*D	1	1,63	1,63	0,40	0,536
C*D	1	28,22	28,22	6,97	0,020
Error residual	13	52,62	4,05		
Falta de ajuste	10	44,67	4,47	1,69	0,366
Error puro	3	7,95	2,65		
Total	29	288,24			

El análisis de varianza del modelo cuadrático con 90% de rendimiento teórico (Tabla II) muestra que, los componentes del modelo que tienen efecto significativo ($p < 0,05$) sobre el rendimiento de biodiesel son: concentración de catalizador (A), relación molar aceite alcohol (C), la interacción de ambos (A*C) y la interacción del tiempo con la relación molar aceite alcohol (C*D). Por otro lado, la falta de ajuste no significativa ($p > 0,05$) (15,50 % del error residual), indica que, la data se ajusta al modelo. El error puro es bajo (2,76 % del error residual), lo que significa que, el experimento es replicable.

TABLE III
VALORES DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO CUADRÁTICO

Término	Coficiente
Constante	44,2140
A: Catalizador	-94,0281
B: Temperatura	2,62549
C: RMAA	-2,83729
D: Tiempo	0,143806
A*A	20,8229
B*B	-0,0181576
C*C	-0,185231
D*D	0,00372473
A*B	-0,445312
A*C	11,1542
A*D	0,290865
B*C	0,0267708
B*D	-0,00614183
C*D	-0,0681090
$R^2 = 81,74\%$	$s = 2,011$

El modelo cuadrático para un rendimiento de 90% de biodiesel (Tabla III), muestra los coeficientes cuyo signo indica una proporcionalidad inversa (-) o positiva (+) con respecto al rendimiento, y tiene $R^2 = 81,74\%$ y desviación estándar 2,011%. Es resaltable el hecho de que, la temperatura (B) y el tiempo (D) no afecten significativamente a la catálisis, pues podrían mantenerse constantes y a valores bajos, permitiendo un ahorro significativo en los costes de producción.

TABLE III
CARACTERÍSTICAS FÍSICA DEL BIODIESEL

Análisis físico	Valor
Poder calórico medio	9477,167 cal/g
Viscosidad cinemática a 40 °C	7,5250 mm ² /s
Residuo de Carbón Conradson	0,0817%
Cenizas sulfatadas	0,0050%

El biodiesel de residuos de *Annona cherimola* tiene un poder calórico muy similar al obtenido del aceite de Palma, Piñón e Higuera [18]. El diésel de petróleo es superior en poder calorífico (10166 cal/g) al biodiesel obtenido en un 18,51% [18]. De acuerdo con el National Renewable Energy Laboratory [18], la energía contenida en un combustible se caracteriza por la cantidad de calor que se genera cuando el combustible se quema bajo condiciones ambientales (poder calorífico).

La viscosidad cinemática del biodiesel (7,525 mm²/s) es superior al biodiesel de aceite de semilla de algodón (4,07 mm²/s) [19] y de palma (5,70 mm²/s)[20]. De acuerdo con las normas ASTM y EN, la cantidad estándar de viscosidad para BD es 1,9 – 6 mm²/s y 3,5 – 5 mm²/s, respectivamente [9], lo que indica que, el biodiesel obtenido está por encima del rango. Una de las características cruciales del combustible en el rendimiento de un motor es la viscosidad del combustible, debido a que, juega un papel importante en el proceso de pulverización de combustible, formación de mezclas y combustión. En adición, una alta viscosidad impide el proceso de inyección, dando como resultado una atomización inadecuada del combustible [20].

Por último, el residuo de Carbón Conradson (0,0817%) y el contenido de cenizas sulfatadas (0,005%) son menores a los límites máximos de la norma EN (0,30% y 0,02%, respectivamente) [9]. En estudios posteriores, se pueden probar mezclas de aceite de semilla de chirimoya con otros aceites más abundantes en el mercado, y así mejorar los resultados, del mismo modo, podría evaluarse con inmovilización de enzimas los que reduciría la demanda de temperatura a 32 °C como hallaron otros autores [9], [14], [15].

IV. CONCLUSIONES

El aceite de residuo agroindustrial de *Annona cherimola* se puede convertir en materia prima adecuada y barata para producir biodiesel de buen rendimiento y amigable con el ambiente. Las ventajas más importantes de este biodiesel de son su alto poder calórico, bajo contenido en cenizas sulfatadas y residuo carbonoso. El único defecto del biodiesel obtenido es la viscosidad cinemática elevada, pues puede afectar la performance del motor, por lo tanto, es necesario investigar pre tratamientos del aceite que ayuden a superar este inconveniente.

REFERENCES

[1] M. Van Zonneveld *et al.*, "Mapping genetic diversity of cherimoya (*Annona cherimola* mill.): Application of spatial analysis for conservation and use of plant genetic resources," *PLoS One*, vol. 7, no. 1, Jan. 2012.

[2] T. G. Albuquerque, F. Santos, A. Sanches-Silva, M. Beatriz Oliveira, A. C. Bento, and H. S. Costa, "Nutritional and phytochemical composition of *Annona cherimola* Mill. fruits and by-products: Potential health benefits," *Food Chem.*, vol. 193, pp. 187–195, Feb. 2016.

[3] P. C. Branco, A. M. Dionísio, I. Torrado, F. Carvalheiro, P. C. Castilho, and L. C. Duarte, "Autohydrolysis of *Annona cherimola* Mill. seeds: Optimization, modeling and products characterization," *Biochem. Eng. J.*, vol. 104, pp. 2–9, Dec. 2015.

[4] SIICEX, "Ficha Comercial de Chirimoya," 2020. [Online]. Available: http://www.siicex.gob.pe/siicex/portal5ES.asp?_page_=172.17100&_portletid_=sfichaproductoinit&scriptdo=cc_fp_init&pproducto=0810902000. [Accessed: 20-Jun-2020].

[5] PromPerú, "Perfil de producto mercado: Chirimoya en Estados Unidos," Lima, 2017.

[6] N. Canha, P. Felizardo, and M. J. N. Correia, "Controlling the

oxidative stability of biodiesel using oils or biodiesel blending or antioxidants addition," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 1031–1040, May 2018.

[7] A. Demirbas, "Progress and recent trends in biofuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, no. 1. Pergamon, pp. 1–18, 01-Feb-2007.

[8] P. Felizardo, M. J. Neiva Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier, and J. M. Bordado, "Production of biodiesel from waste frying oils," *Waste Manag.*, vol. 26, no. 5, pp. 487–494, 2006.

[9] A. B. Fadhil, E. T. B. Al-Tikrity, and M. A. Albadree, "Biodiesel production from mixed non-edible oils, castor seed oil and waste fish oil," *Fuel*, vol. 210, pp. 721–728, 2017.

[10] A. M. A. Attia and A. E. Hassaneen, "Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance," *Fuel*, vol. 167, pp. 316–328, Mar. 2016.

[11] R. Nihom, C. Mueanmas, K. Suppalakpanya, and C. Tongurai, "Utilization of oil recovered from biodiesel wastewater as an alternative feedstock for biodiesel production," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, Nov. 2019.

[12] Y. Liu, Q. Tu, G. Knothe, and M. Lu, "Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production," *Fuel*, vol. 199, pp. 157–161, 2017.

[13] M. Maghami, S. M. Sadrameli, and B. Ghobadian, "Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 75, pp. 575–579, Jan. 2015.

[14] M. W. Azeem, M. A. Hanif, J. N. Al-Sabahi, A. A. Khan, S. Naz, and A. Ijaz, "Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil," *Renew. Energy*, vol. 86, pp. 124–132, Feb. 2016.

[15] B. Kathirvelu, S. Subramanian, N. Govindan, and S. Santhanam, "Emission characteristics of biodiesel obtained from jatropa seeds and fish wastes in a diesel engine," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 6, pp. 283–290, Nov. 2017.

[16] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, Oct. 1999.

[17] D. S. Kim, M. Hanifzadeh, and A. Kumar, "Trend of biodiesel feedstock and its impact on biodiesel emission characteristics," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 37, no. 1. John Wiley and Sons Inc., pp. 7–19, 01-Jan-2018.

[18] J. Carlos Quezada Rivera Zamorano, "Evaluación de la energía de combustión y otros parámetros físico-químicos del biodiesel obtenido a partir de cinco aceites vegetales."

[19] U. Rashid and F. Anwar, "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil," *Fuel*, vol. 87, no. 3, pp. 265–273, Mar. 2008.

[20] M. A. Amani, M. S. Davoudi, K. Tahvildari, S. M. Nabavi, and M. S. Davoudi, "Biodiesel production from *Phoenix dactylifera* as a new feedstock," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 40–43, May 2013.