

Evaluación del potencial de la borra de café como materia prima para la producción de biodiesel

Aidin Urribarrí¹, Albert Zabala¹, John Sánchez¹, Elsy Arenas¹, Cintia Chandler¹, Marisela Rincón¹, Eduardo González² y Cateryna Aiello Mazzarri^{1*}

¹Laboratorios de Fermentaciones Industriales, Tecnología de Alimentos y Química Orgánica, Departamento de Ingeniería Bioquímica, Escuela de Ingeniería Química,

²Instituto de Superficies y Catálisis.

Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

*caiello@fing.luz.edu.ve

Resumen

Se evaluó la borra de café como materia prima para la producción de biodiesel. La borra de café recolectada se secó al sol para eliminar el exceso de humedad y se sometió a un proceso de extracción de grasas utilizando hexano y metanol. El hexano resultó mejor solvente extractor, permitiendo extraer $13,51 \pm 0,25\%$ de grasas, con una acidez de $31,02\%$. El biodiesel se obtuvo mediante transesterificación clásica con KOH catalizador en presencia de metanol, variando las condiciones de la reacción. El biodiesel obtenido es una mezcla de ésteres metílicos de ácido palmítico ($41,60 \pm 0,57\%$), linoleico ($41,11 \pm 0,51\%$), oleico ($12,06 \pm 0,57\%$) y esteárico ($5,18 \pm 0,21\%$). Se encontró que las mejores condiciones de reacción fueron relación molar grasas/metanol de 1:6, concentración de KOH de $1,5\%$, agitación de 400 rpm, a 70°C durante 1 h, a las cuales las máximas concentraciones de ésteres de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, obtenidas por cromatografía de gases, fueron 7,516; 6,821; 1,710 y 0,196 g/L, respectivamente. Estos resultados indican que las grasas de la borra de café tienen gran potencial como materia prima para la producción de biodiesel. Además, la cantidad de nitrógeno, azúcares y minerales presentes en la borra de café no se ven afectados por el proceso de extracción de las grasas, indicando que el residuo puede ser aprovechado en procesos biotecnológicos o utilizado como combustible sólido por calcinación, o bien como fertilizante orgánico para las plantas, lo cual le daría mayor valor agregado al proceso.

Palabras clave: borra de café, biodiesel, transesterificación, biocombustible.

Evaluation of the Potential for Used Coffee Grounds as Raw Material for Biodiesel Production

Abstract

Spent coffee grounds were evaluated as a feedstock for biodiesel production. The collected spent coffee grounds were dried to remove the excess moisture, and subjected to an oil extraction process using hexane and methanol as solvents. The hexane was better solvent allowing to recover $13.51 \pm 0.25\%$ w/w oil after 3.5 h, with an acid value of 31.02 %. Biodiesel was obtained by a classical transesterification process using KOH as catalyst in presence of methanol, varying the reaction conditions. The obtained biodiesel is a mixture of methyl esters of palmitic acid ($41.60 \pm 0.57\%$), linoleic acid ($41.11 \pm 0.51\%$), oleic acid ($12.06 \pm 0.57\%$) and stearic acid ($5.18 \pm 0.21\%$). The best reaction conditions were molar ratio oil/methanol of 1:6, KOH concentration of 1.5%, agitation of 400 rpm, 70 °C for 1 h. The maximum concentrations determined by gas chromatography were found to be 7.516; 6.821; 1.710; and 0.196 g/L of methyl esters of palmitic, linoleic, oleic and stearic acid, respectively. These results indicate that the spent coffee ground extracted oil have great potential as a feedstock for biodiesel production. Furthermore, the amount of nitrogen, sugars and minerals present in the coffee grounds were not affected by the oil extraction process, indicating that the residue can be used in biotechnological processes or as a solid fuel by calcination, or as organic fertilizer for plants, which would give added value to the process.

Keywords: spent coffee grounds, biodiesel, transesterification, biofuels.

Introducción

El biodiesel es un combustible renovable, biodegradable y no tóxico que consiste en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, obtenidos por transesterificación de los triglicéridos, catalizada por ácidos o bases en presencia de alcoholes de cadena corta como metanol y etanol [18]. El biodiesel es más costoso que los combustibles fósiles [29], lo cual ha limitado su utilización. El costo de producción de biodiesel se deriva principalmente del costo de la materia prima, el cual puede representar entre el 70-95% del costo total [21, 26, 29, 30], principalmente por que se utilizan aceites vegetales de grado alimentario como materia prima [34]. Sin embargo, el costo puede ser reducido usando materia prima de bajo costo, que no compiten con la producción de alimentos.

El café es uno de los productos agrícolas cultivado en gran extensión en el mundo. Es utilizado principalmente para la preparación del café como bebida (infusión), a partir de granos molidos, siendo la borra de café el principal

desecho de la industria y comercios dedicados a esta actividad. Para el año 2010, según reportes de la Organización Internacional del café [27], la producción mundial de granos de café sobrepasó los 8 millones de toneladas, lo cual indica que se generan grandes cantidades de borra de café, que podrían ser utilizadas para la extracción de grasas y posterior producción de biodiesel.

El contenido de grasa de los granos de café tostado varía entre 11 y 20% dependiendo de la variedad [32, 36]. Este contenido no se altera significativamente tras la preparación de la bebida, reportándose que la borra de café contiene entre 10 y 15% [13, 24, 29]. Además, el café tiene un alto contenido de antioxidantes, lo que proporcionaría alta estabilidad a las grasas extraídas [9, 36] evitando su descomposición [1].

En este trabajo se evaluó el potencial de la borra de café para la producción de biodiesel, mediante la extracción de las grasas con dos solventes (hexano y metanol) y usando un proceso de transesterificación clásica utilizando KOH como catalizador en presencia de metanol a diferentes condiciones de reacción.

Metodología experimental

Materia prima

La borra de café se recolectó durante cuatro meses de las cafeterías Bambi Café y la Panadería City Pan, ubicadas en Maracaibo, estado Zulia, Venezuela, con un promedio de 2,5 Kg de borra de café húmeda por día. Cada día, se limpió eliminando los desechos que pudieran estar presentes y se colocó al sol para eliminar el exceso de humedad presente y evitar la descomposición de la borra de café por el crecimiento de hongos sobre la superficie [28]. Se almacenó en un envase plástico con tapa de cierre hermético, mezclando bien, en forma manual, cada vez que se agregaba una nueva cantidad, para asegurar uniformidad al momento de su uso. Todos los ensayos se realizaron a partir de la borra de café del mismo lote.

Caracterización de la borra de café antes y después de la extracción de las grasas

La borra de café se caracterizó determinando el contenido de humedad [17], cenizas [16], grasas totales [15], nitrógeno [14], minerales [3], azúcares reductores por el método del ácido 3, 5 dinitrosalicílico (DNS) recomendado por Miller [35], utilizando glucosa como estándar a 550 nm, azúcares totales por el método del Dubois *et al.* [19] con sacarosa como estándar a 490 nm y el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina siguiendo la metodología de Goering y Van Soest [23].

Extracción de las grasas

La extracción de las grasas de la borra de café se llevó a cabo utilizando un equipo de extracción bajo condiciones de

reflujo (Figura 1a). La borra de café se colocó en un filtro de tela de algodón para asegurar que no se mezclara con la fase grasa extraída y para facilitar la separación. La temperatura de extracción se mantuvo a 70°C, asegurando que la temperatura estuviera por encima del punto de ebullición del hexano (69°C) y del metanol (65°C) durante un periodo de 0,5 - 6 h, tomando muestras a intervalos de 0,5 h. Luego se separaron las grasas, evaporando y recuperando el solvente (Figura 1b) y finalmente para eliminar cualquier rastro de solvente, las grasas se colocaron en una estufa a $100 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 h. Se evaluó el porcentaje y tiempo de extracción, así como el porcentaje de recuperación para cada solvente.

Caracterización de las grasas extraídas

Las grasas extraídas se caracterizaron determinando el índice de acidez (ASTM D664), la viscosidad cinemática y dinámica (ASTM D445), la densidad y gravedad específica (ASTM D1298), el contenido de cenizas (ASTM D482) y espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Producción de biodiesel

Las grasas extraídas de la borra de café se sometieron a un proceso de transesterificación usando KOH como catalizador en presencia de metanol (Fisher, 98% pureza), variando la relación molar grasa/metanol, G:AOH, (1:3 y 1:6) la concentración de catalizador (1 y 1,5%, g KOH/g grasa), la temperatura (50, 65, 70°C), la agitación (0, 100 y 400 rpm) y el tiempo de reacción (0,5-6,0 h). Una vez finalizada la transesterificación, la mezcla se centrifugó a 2500 rpm (FISHER Scientific Modelo 225) durante 5 min y se dejó en reposo durante 12 h a temperatura ambiente para luego separar las fases por decantación.

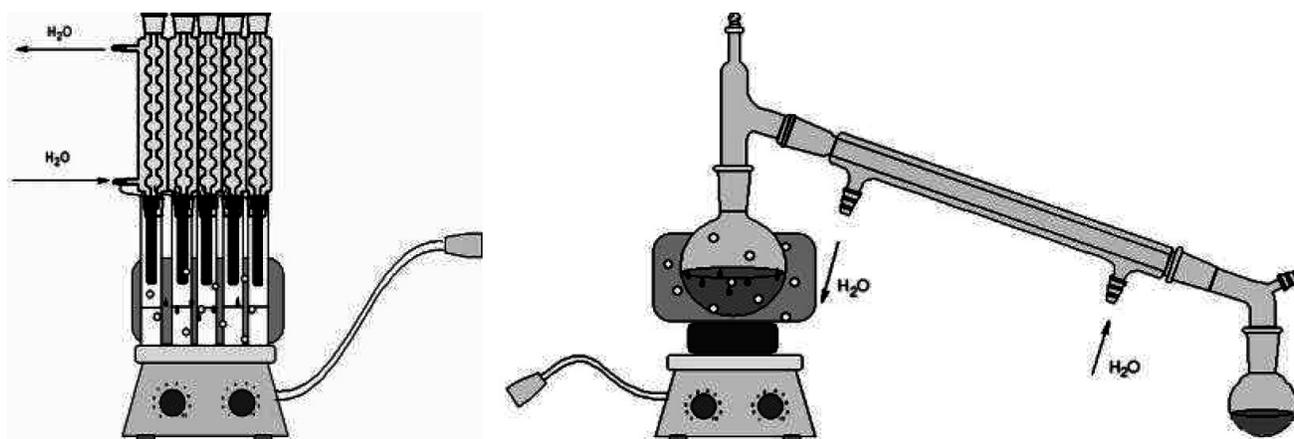


Figura 1. Sistemas de a) extracción de grasas y b) recuperación de solvente utilizados.

Perfil y concentración de ésteres metílicos en el biodiesel

El perfil y concentración de ésteres metílicos del biodiesel (fase superior) se determinó por cromatografía de gases, utilizando un equipo Agilent 6890N, provisto de sistema de inyección de muestras automático y detector de ionización a la llama (FID) con helio como gas de arrastre y una columna Capilar HP-5 (30 m × 0,32 mm; 0,25 μm film). La temperatura del horno fue de 150°C (4 min) con una rampa de calentamiento de 4°C/min hasta 260°C (4 min). La temperatura del inyector fue de 230°C y la temperatura del FID de 250°C, con un split de 25:1 y volumen de inyección de 1 μL. Se utilizó una mezcla de ésteres metílicos estándar de 37 componentes (Supelco FAME mix 47885-U) y todas las muestras se analizaron por triplicado.

Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las grasas y el biodiesel

Para identificar los grupos funcionales y verificar la conversión de las grasas en biodiesel, se obtuvieron los espectros de infrarrojo utilizando un espectrómetro FT-IR (Shimadzu Prestige 21) utilizando ventanas de KCl impregnadas con el líquido. Los espectros se recolectaron con 10 scans desde 400 a 4000 cm⁻¹ y la información se analizó utilizando el software IR solution, versión 2.0.

Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos se realizaron análisis de varianza y pruebas de media HDS de Tukey, con un nivel de significación de 0.05, utilizando el programa *SPSS statistics* 17.0.

Resultados y Discusión

Caracterización de la borra de café

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del análisis de las muestras de borra de café antes y después de la extracción de las grasas. Se observa que a pesar de que la borra de café fue secada al sol, conserva una humedad de 10,47%. Los valores obtenidos para el contenido de cenizas (1,81%), nitrógeno (1,88%), proteína cruda (11,72%) y minerales, son similares a los reportados por Ramos [40].

El porcentaje de grasas obtenido (13,41%) es similar al reportado para borra de café por Kondamudi *et al.* [29] de 13,4% pero menor al reportado por Al-Hamamre *et al.* [1] de 15,28%. Sin embargo, es superior a los valores reporta-

dos de 9,44% por López Fontal y Castaño [31] y de 10-12% por Oliveira *et al.* [36] para granos de café tostados. Estas diferencias pueden atribuirse a que las características del café y por ende de la borra de café, dependen de factores como las condiciones climático-ambientales y a la variedad y especie de la planta [22].

La composición de la borra de café después de la extracción de las grasas presenta pocas variaciones. Se puede apreciar un ligero aumento en el contenido de minerales, así como en el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, debido a que la materia orgánica es menor ya que se extrajo un 13,41% de grasa, por ende los valores porcentuales de la materia inorgánica se verán directamente afectados. El contenido de azúcares, polisacáridos, proteínas y minerales le confieren valor biotecnológico, que pudiera ser aprovechable en procesos fermentativos o para la extracción de compuestos de interés comercial. También pudiera utilizarse como combustible sólido por calcinación o como fertilizante orgánico para las plantas. Esto le daría mayor valor agregado al proceso de producción de biodiesel, eliminando los problemas que pudieran ser causados por su disposición como residuos sólidos.

Extracción de grasas de la borra de café

En la Figura 2 se muestra la cantidad de grasas extraídas de la borra de café en función del tiempo, utilizando hexano y metanol como solventes de extracción. Se observa que durante las primeras 3,5 h, la cantidad de grasas extraídas es mayor al utilizar hexano que al utilizar metanol. En este punto, tiempo en el cual las dos curvas se cruzan, la cantidad de grasas extraída es la misma para los dos solventes, 13,64 y 13,62%, para hexano y metanol, respectivamente, no existiendo diferencias significativas ($p > 0,05$) entre estos valores. Con hexano, al aumentar el tiempo de extracción, no se observa un aumento significativo ($p > 0,05$) en la cantidad de grasas extraídas indicando que se alcanzó el punto de saturación. Al utilizar metanol, la cantidad de grasas extraídas aumenta con el tiempo de extracción ($p > 0,05$), alcanzando un valor máximo a las 5 horas (17,79%), no existiendo diferencias significativas entre este valor y los obtenidos a las 6 y 6,5 horas, por lo que se infiere que se alcanzó el punto de saturación.

De acuerdo al contenido de grasas obtenido para la borra de café (Tabla 1), así como con los valores reportados en la literatura, el contenido de grasas de los granos y la borra de café oscila entre 10-15% [8, 29, 31, 37], se puede entender que tanto con hexano como con metanol, a las 3,5 h todas las grasas presentes fueron extraídas.

Tabla 1. Composición de la borra de café antes y después de la extracción.

Parámetro	Antes de la Extracción ¹	Después de la Extracción ²
Humedad (%)	10,49±0,09	2,57±0,10
Materia seca (%)	89,51±0,09	97,43±0,10
Cenizas (%)	1,81±0,05	1,67±0,12
Nitrógeno (%)	1,88±0,05	2,02±0,04
Proteína Cruda	11,72±0,28	10,71±0,23
Grasas (%)	13,41±0,25	ND
Azúcares totales (g/g)	39,62±0,69	30,03±0,45
Azúcares reductores (mg/g)	11,35±0,27	7,85±0,38
Celulosa (%)	28,05	30,16
Hemicelulosa (%)	18,83	19,61
Lignina (%)	16,21	17,51
Solubles (%)	35,29	30,86
Contenido de Minerales ³		
Calcio (% Ca)	0,174	0,181
Magnesio (% Mg)	0,138	0,135
Fósforo (% P)	0,132	0,118
Sodio (% Na)	0,036	0,013
Potasio (% K)	0,339	0,355
Zinc (ppm Zn)	96,09	96,218
Manganeso (ppm Mn)	43,266	43,506
Cobre (ppm Cu)	8,879	18,423
Hierro (ppm Fe)	75,419	90,075

¹Valores promedios (base seca) del análisis de tres muestras de borra de café \pm 1 desviación estándar. ² La extracción de las grasas se realizó por el método indicado en la Norma COVENIN 1785-81 utilizando hexano como solvente extractor, los valores corresponden a promedios del análisis de tres muestras \pm 1 desviación. ³Análisis de minerales realizados en la Facultad de Agronomía, de la Universidad del Zulia. ND: no detectable por el método utilizado.

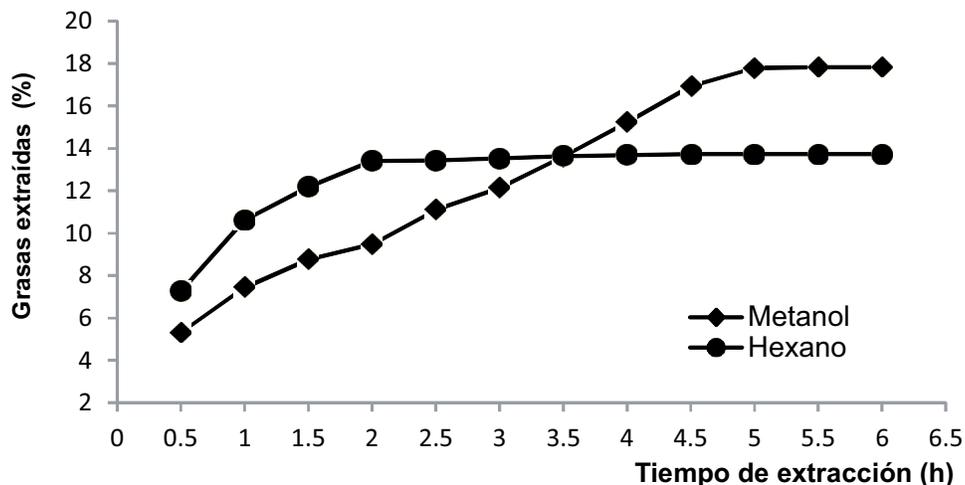


Figura 2. Cantidad de grasas extraídas en función del tiempo, utilizando hexano y metanol como solventes de extracción.

Se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos con los solventes estudiados, siendo mayor al utilizar metanol ($p < 0,05$). Sin embargo, con este solvente se pudieran estar solubilizando y extrayendo otros compuestos, además de las grasas, como pigmentos y azúcares presentes en la borra de café [25], lo cual podría afectar las condiciones de la reacción de transesterificación y presentando una serie de contaminantes o productos no deseados en el biodiesel producido. Esta situación no ocurriría en el caso del hexano debido a su carácter no polar.

Brossard-González *et al.* [11] realizaron extracciones de grasas de semillas de *Jatropha curcas* L., utilizando hexano y metanol. Reportaron que los extractos obtenidos con hexano y metanol presentaban marcadas diferencias en composición debido a las distintas polaridades y constantes dieléctricas de los solventes. Indicaron que los valores de lípidos extraídos por el metanol no son confiables debido a que la parte hidrofílica del metanol extrae compuestos no lipídicos y polares. De modo que el mayor tiempo de extracción observado para el metanol se debe a que éste es mucho más polar que el hexano, por lo que puede interactuar directamente con componentes polares presentes en la borra de café [25].

La recuperación del hexano fue mayor ($81,58 \pm 1,02\%$) que la del metanol ($78,89 \pm 0,98\%$), lo cual coincide con lo reportado por Brossard-González *et al.* [11] quienes indicaron que el hexano al ser mucho menos volátil que el metanol, arroja menos pérdidas por volatilización lo que se traduce en un porcentaje de recuperación mayor ($p < 0,05$) al del metanol. De acuerdo a estos resultados se seleccionó el hexano como el solvente más apropiado para la extracción de las grasas de la borra de café.

Caracterización de las grasas extraídas

Las grasas de la borra de café, extraídas tanto con hexano como con metanol, son sólidas a temperatura ambiente, con una coloración marrón intenso y presentan un elevado porcentaje de acidez, $31,02 \pm 0,00$ y $31,49 \pm 0,81\%$, respectivamente, no encontrándose diferencias significativas ($p > 0,05$) entre estos valores. Estos valores son superiores a los reportados por Oliveira *et al.* [37] para grasas de granos defectuosos de café, de $10,04\%$, así como por Al-Hamamre *et al.* [1] y Berthe *et al.* [9] para grasas de borra de café de $3,66$ y $14,65\%$ respectivamente, pero son comparables con los reportados por Canakci y Gerpen [12] para grasas amarillas y marrones que oscilan entre 12 y 33% de ácidos grasos libres.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización de las grasas extraídas de la borra de café utilizando hexano como agente de extracción. Se puede observar que los valores de densidad, viscosidad dinámica y cinemática

Tabla 2. Resultados de la caracterización de las grasas extraídas de la borra de café.

Parámetro	Contenido
Densidad 40°C (kg/m ³)	896,00
Viscosidad dinámica 40°C (Pa.s)	0,028
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	31,25
Punto de fusión (°C)	29 ± 0,5
Cenizas (%)	0,06 ± 0,03
Acidez (%)	31,02 ± 0,00
Valor Ácido (mg KOH/g grasa)	61,70 ± 0,00

son menores a los reportados por Al-Hamamre *et al.* [1] de $919,2 \text{ Kg/m}^3$, $0,051 \text{ Pa.s}$, $55,47 \text{ mm}^2/\text{s}$ y respectivamente. La densidad de los aceites vegetales varía entre $900 - 950 \text{ Kg/m}^3$, mientras que la viscosidad cinemática se encuentra en el rango de $30-40 \text{ mm}^2/\text{s}$ Singh y Singh [43]. Debido a la elevada viscosidad, los aceites y grasas no pueden utilizarse directamente como combustible en motores ya que causan problemas operacionales en los sistemas de inyección.

Producción de biodiesel

En la Figura 3 se muestra un cromatograma típico obtenido del análisis de una de las muestras de biodiesel producido a partir de las grasas extraídas de la borra de café. Se observan cuatro picos bien definidos, los cuales por comparación con los obtenidos para la mezcla estándar correspondieron a los ésteres metílicos de los ácidos A) palmítico, B) linoleico, C) oleico y D) esteárico.

Las proporciones de los ésteres individuales corresponden a $41,6\%$ de palmítico, $39,9\%$ de linoleico, $12,1\%$ de oleico y $5,2\%$ de esteárico, para $98,8$ de la composición total. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Kondamudi *et al.* [29] y Berthe *et al.* [9] quienes encontraron que el biodiesel obtenido a partir de las grasas de la borra de café, está compuesto por ésteres metílicos saturados e insaturados, donde más del 97% corresponde a ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico.

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos, por cromatografía de gases, para la concentración de ésteres metílicos presentes en el biodiesel producido. En la Figura 4a, se observa que la concentración de ésteres metílicos se incrementa al incrementar la relación molar G:AOH, alcanzando la mayor concentración ($p < 0,05$) para la relación molar 1:6 con valores de $5,413$; $4,709$; $1,659$ y $0,069 \text{ g/L}$ para los ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, respectivamente.

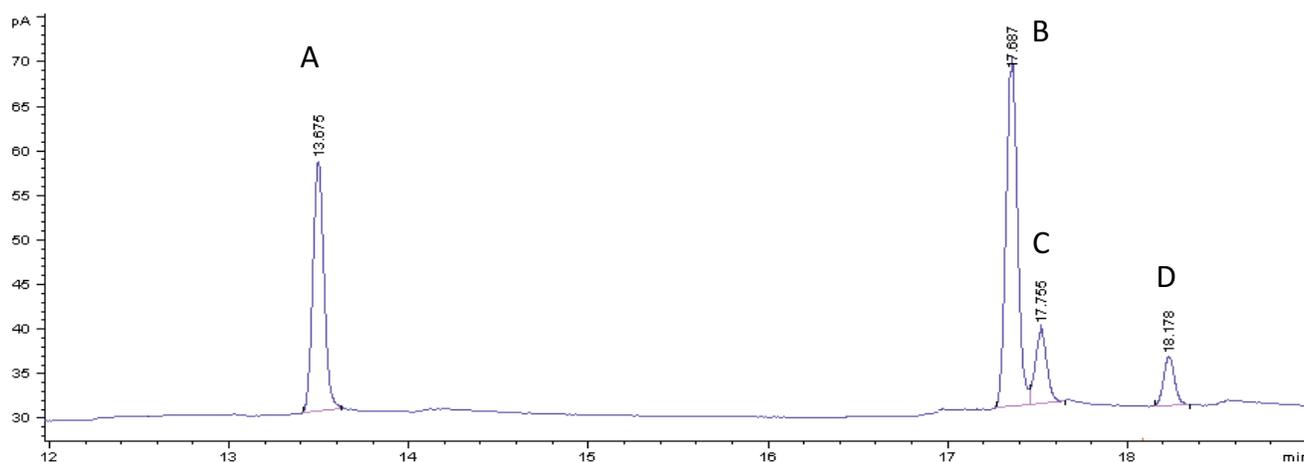


Figura 3. Cromatograma típico del biodiesel producido mediante transesterificación alcalina de la grasa de la borra del café. Los picos corresponden a los ésteres metílicos de los ácidos A) palmítico (13,675), B) linoleico (17,687), C) oleico (17,755) y D) esteárico (18,178).

Estos resultados coinciden con lo reportado por Rashid *et al.* [42] quienes encontraron que el incremento en la relación molar grasas/alcohol tiene marcados efectos sobre la formación de ésteres.

En la Figura 4b se observa que al aumentar la concentración de KOH, aumenta la concentración de ésteres metílicos en el biodiesel obtenido. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores obtenidos a las diferentes concentraciones de catalizador, alcanzándose la mayor concentración cuando se utilizó 1,5% de KOH con valores de 5,403; 4,550; 1,589 y 0,083 g/L, de ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, respectivamente. Estos resultados concuerdan con los reportados por Fang-Xia *et al.* [20] quienes obtuvieron mayor conversión a mayor concentración de catalizador.

En la Figura 4c se observa que a medida que se incrementa la temperatura aumenta la concentración de ésteres metílicos, alcanzándose concentraciones máximas a 70°C, con 6,019; 5,904; 0,504 y 0,837 g/L de los ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, respectivamente. Se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores obtenidos a las diferentes temperaturas. A 25°C no hay presencia de ésteres metílicos, esto puede ser debido a que las grasas son sólidas a temperatura ambiente y al no disolverse en el alcohol, la reacción no tuvo lugar. De modo que la selección de la temperatura de reacción dependerá del tipo y estado de las grasas a utilizar [45]. Rashid y Anwar [41] reportaron que a mayor temperatura se incrementa la concentración de ésteres producida, sin embargo, indicaron que no debe de ser mucho mayor al punto de ebullición del alcohol (metanol) ya que se aceleraría la reacción de saponificación.

En la Figura 2d se observa que al incrementar la velocidad de agitación, se incrementa la concentración de ésteres metílicos en el biodiesel producido ($p < 0,05$) obteniendo los máximos valores durante la reacción con agitación de 400 rpm, con 3,010 g/L de palmítico, 2,952 g/L de linoleico, 0,252 g/L de oleico y 0,418 g/L de esteárico. Estos resultados concuerdan con otros estudios que mostraron que al aumentar la velocidad de agitación durante la transesterificación, se promueve la homogeneización de los reactivos, obteniendo mayor contenido de ésteres metílicos [38, 42].

En la Figura 5 se muestra la concentración de ésteres metílicos en el biodiesel obtenido mediante la reacción de transesterificación a las mejores condiciones encontradas de concentración de KOH de 1,5%, relación molar G:AOH de 1:6, 400 rpm a 70°C, variando el tiempo de reacción. Se observa que el máximo de concentración para cada éster metílico se encontró a la hora de reacción, con valores de 7,516; 6,821, 1,710 y 0,196 g/L para los ésteres de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, respectivamente.

En la Figura 6 se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos para las grasas extraídas de la borra de café y el biodiesel obtenido por el proceso de transesterificación de las grasas tratadas por esterificación ácida. Los espectros de FT-IR en la región del infrarrojo medio se han utilizado para identificar los grupos funcionales y las bandas correspondientes a los estiramientos y flexiones por vibración en las muestras de aceites y grasas y de biodiesel [44]. La posición del grupo carbonilo de la FT-IR es sensible a efectos sustituyentes y a la estructura de la molécula [10]. Los ésteres tienen dos fuertes bandas de absorción características

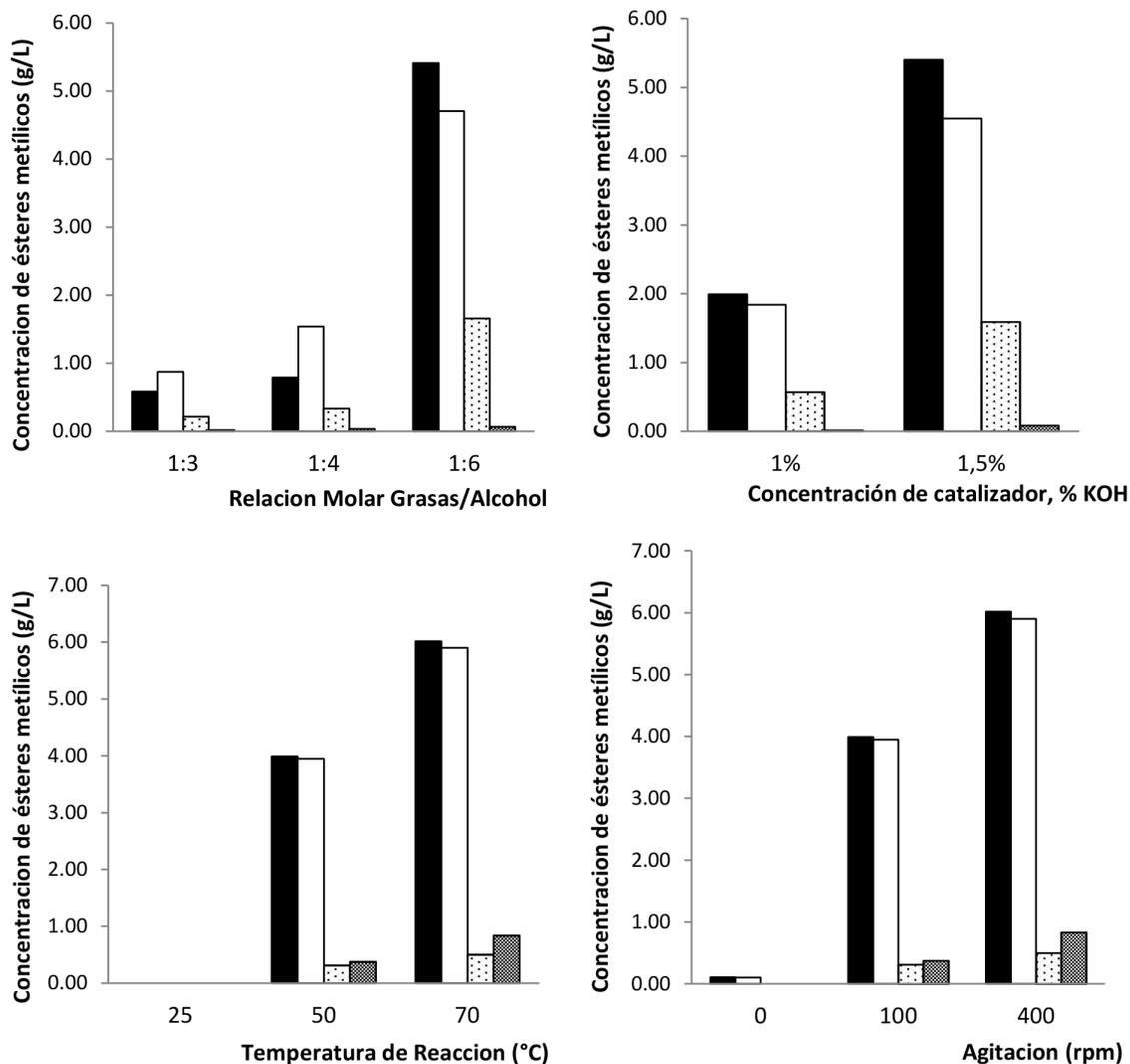


Figura 4. Efecto de la variación de las condiciones de reacción sobre la concentración de ésteres metílicos en el biodiesel obtenido por transesterificación de las grasas extraídas de la borra de café, a) concentración de KOH de 1,5%, 70°C durante 2 horas, b) Relación molar G:AOH de 1:6, 70°C durante 120 min, c) concentración de KOH de 1,5%, relación molar G:AOH de 1:6, durante 2 horas y d) concentración de KOH de 1,5%, relación molar G:AOH de 1:6, a 70°C durante 2 horas.

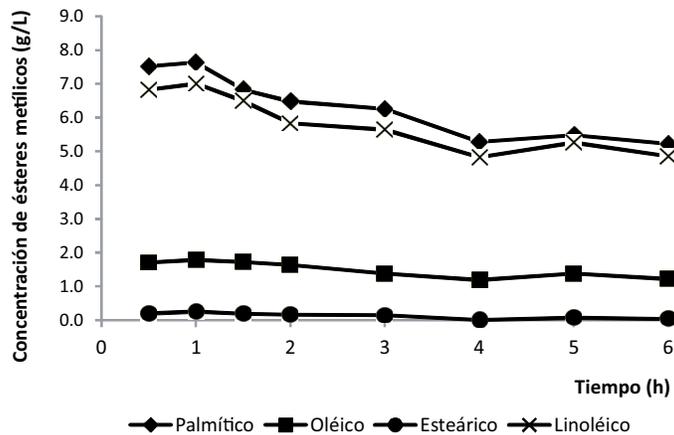


Figura 5. Concentración de ésteres metílicos en el biodiesel obtenido por transesterificación de las grasas extraídas de la borra de café variando el tiempo de reacción, a 70°C, con agitación de 400 rpm, concentración de KOH de 1,5% y relación molar G:AOH de 1:6).

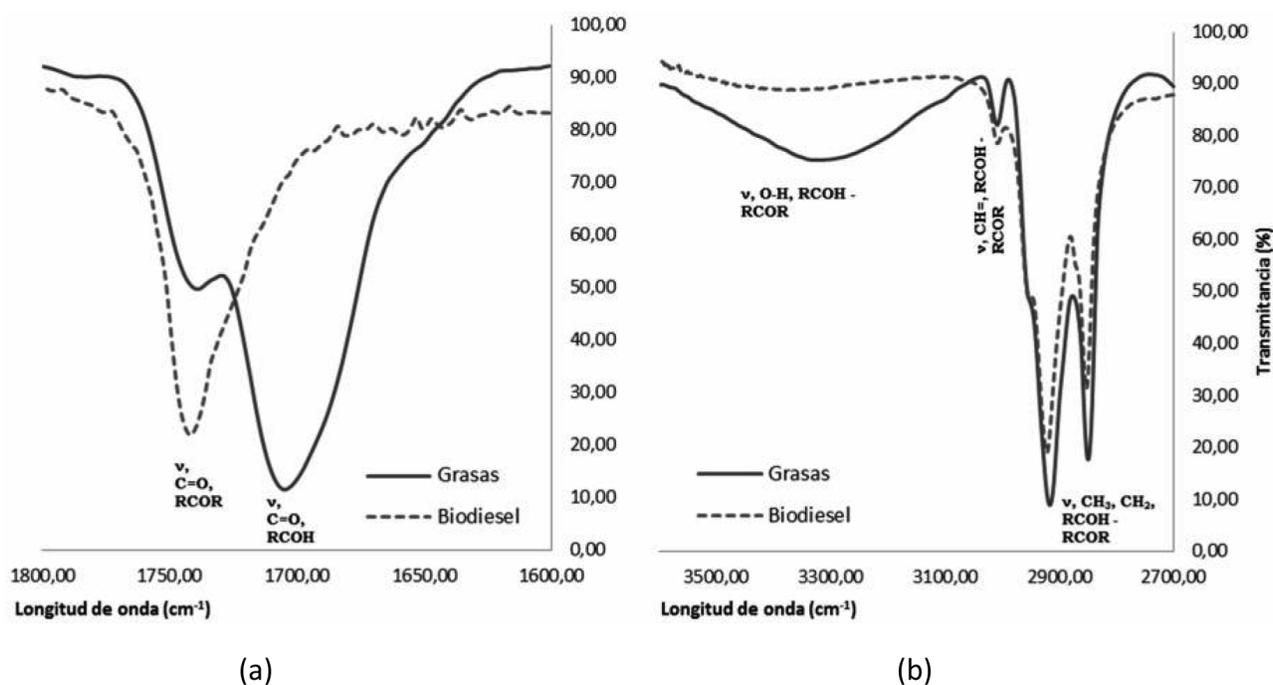


Figura 6. Espectros de infrarrojo de a) las grasas del café y b) del biodiesel obtenido.

derivadas del grupo carbonilo (C = O) alrededor de 1750-1730 cm⁻¹ y el del grupo C-O en 1300-1000 cm⁻¹. Las vibraciones de estiramiento de CH₃, CH₂ y CH aparecen en 2980-2950, 2950-2850 y 3050-3000 cm⁻¹, mientras que las vibraciones de flexión (ρCH₂) de estos grupos aparecen en 1475-1350, 1350-1150 y 722 cm⁻¹, respectivamente [44].

Los espectros de las grasas de la borra de café y del biodiesel son muy similares en su forma. Para las grasas se observa la formación de dos picos a 1705 cm⁻¹ y 1739 cm⁻¹, característicos del estiramiento del grupo C=O en ácidos carboxílicos y ésteres, respectivamente, lo cual se atribuye a la presencia de ácidos grasos libres y de triglicéridos (Figura 6a). Se puede observar el desplazamiento del pico de absorción de las grasas en 1739 cm⁻¹ a 1741 cm⁻¹ en el biodiesel y la desaparición del pico a 1705 (ácidos carboxílicos) lo cual se debe a la formación de ésteres metílicos, indicando la conversión de las grasas en biodiesel [2, 33].

En la Figura 6b se observan picos de 2850 a 2980 cm⁻¹ que representan las flexiones C-H equivalentes a los grupos funcionales CH₃ y CH₂, los cuales forman parte de la estructura hidrocarbonada de los ácidos y los ésteres. El pico a 3010 cm⁻¹, es debido al estiramiento C-H de dobles enlaces, por la presencia de ácidos o ésteres insaturados. La banda entre 3150 y 3600 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del grupo O-H. En el espectro de las grasas es debido a los ácidos grasos libres (ácidos carboxílicos) y a presencia de mono y diglicéridos en la muestra. En el espectro

del biodiesel se observa como disminuye la banda, sin embargo esta disminución no se da en su totalidad probablemente a la presencia residuos de metanol, humedad o de mono y diglicéridos, lo cual se podría atribuir a cierto grado de reversibilidad de la reacción o a una reacción incompleta [2, 33].

Consideraciones finales

La borra de café constituye una fuente renovable y económica de triglicéridos, ya que como desecho, no compete con otras fuentes de obtención de grasas. El hexano permitió la extracción de 13,64 ± 0,05% de grasas, con un porcentaje de acidez de 31,02 %. El proceso de extracción de las grasas no afecta la composición de la borra de café, indicando que el residuo puede ser aprovechado en la producción de metabolitos por vía fermentativa, o como combustible sólido por calcinación, o como fertilizante orgánico para las plantas, dando mayor valor agregado al proceso.

El biodiesel obtenido es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos palmítico (41,6%), linoleico (39,9%), oleico (12,1%) y esteárico (5,2%). Las mejores condiciones del proceso de transesterificación fueron relación molar G:AOH de 1:6, concentración de KOH de 1,5%, agitación de 400 rpm, a 70°C durante 1 h, encontrando concentraciones máximas de 7,516; 6,821; 1,710 y 0,196 g/L para los ésteres de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, respectivamente.

Este trabajo sienta las bases para estudios más profundos que incluyan un tratamiento previo de las grasas para disminuir el valor inicial de la acidez, así como la determinación de las propiedades del biodiesel obtenido de acuerdo a los estándares nacionales e internacionales.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento de este proyecto y al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por la ayuda prestada para la obtención de los espectros de infrarrojo.

Referencias

- [1] 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.
- [2] ANGUEBES, F.; RANGEL, M.; CASTELAN, M.; GUERRERO, A.; CERVANTES, J. M.; AGUILAR, M.; HERRERA, W. A. (2011). Evaluación de la transesterificación del aceite de canola. **Biocombustibles**, 498:238-242.
- [3] AOAC (1975). Association of Official Analytical Chemistry Official Methods of Analyses, 12th Edition, Washington D.C.
- [4] ASTM D1298 (1999). Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method Annual Book of ASTM Standards, Section 5-Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [5] ASTM D445 (2004). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). Annual Book of ASTM Standards, Section 5-Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [6] ASTM D482 (2003). **Standard Test Method for Ash from Petroleum Products**. Annual Book of ASTM Standards, Section 5-Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [7] ASTM D664 (2004). **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. Annual Book of ASTM Standards, Section 5-Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [8] BANERJEE, A.; SINGH, V.; SOLANKI, K.; MUKHERJEE, J.; GUPTA, M. N. (2013). Combi-protein coated microcrystals of lipases for production of biodiesel from oil from spent coffee grounds. **Sustainable Chemical Processes**, 1(14):2-9. Disponible en línea en <http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/1/1/14>
- [9] BERTHE, M. H.; ASFAW, A.; ASFAW, N. (2013). Investigation of waste coffee ground as a potential raw material for biodiesel production. **International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)**, 3(4):854-860.
- [10] BIANCHI, G.; HOWARTH, O. W.; SAMEUL, C. J.; VLAHOV, G. (1995). Long range π -inductive interactions through saturated C-C bonds in polymethylene chains, **J. Chem.Soc. Perkin Trans.**, 2:1427-1432.
- [11] BROSSARD-GONZÁLEZ, C. O.; FERRARI, R. A.; PIGHINELLI, A. L.; PARK, K. J. (2010). Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de aceite de semillas de jatrofa (*Jatropha curcas* L.). **Grasas y Aceites**, 61(3):295-302.
- [12] CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **American Society of Agricultural Engineers**, 44:1429-1436.
- [13] COUTO, R. M.; FERNANDES, J.; DA SILVA, M. D. R.; SIMÕES, P. C. (2009). Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, 51(2):159-166.
- [14] COVENIN (1980). Determinación de nitrógeno. Método Kjeldahl (Norma 1195-80). Comisión Venezolana de Normas Industriales. Ministerio de Fomento. Caracas, Venezuela.
- [15] COVENIN (1981). Productos de Cereales y Leguminosas. Determinación de grasas. (Norma 1785-81). Comisión Venezolana de Normas Industriales. Ministerio de Fomento. Caracas, Venezuela.
- [16] COVENIN (1981). Café Elaborado. Determinación del contenido de cenizas y sus características. (Norma 429-81) Comisión Venezolana de Normas Industriales. Ministerio de Fomento. Caracas, Venezuela.
- [17] COVENIN (1983). Café Elaborado. Determinación de pérdida de masa. (Norma 433-83) Comisión Venezolana de Normas Industriales. Ministerio de Fomento. Caracas, Venezuela.
- [18] DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. (2009). Production of biodiesel from acid waste lard. **Bio-resource Technology**, 100:6355-6361.
- [19] DUBOIS, M.; GILLES, K.; HAMILTON, J.; REBERS, A.; SMITH, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, 28(3):350-356.
- [20] FANG-XIA, Y.; YINA-QUAN, S.; XIU-HONG, L.; QIANG, Z.; RUN-CANG, S. (2009). Preparation of biodiesel from *Idesia polycarpa* var. *vestita* fruit oil. **Industrial Crops and Products**, 29 (2-3):622-628.
- [21] 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**, 26:487-94.
- [22] GARECA OBLITAS, S.; MONTILLA, G.; MORILLO, I.; BIANCO DUGARTE, H.; TATO, S.; GARMENDIA, C.

- (2011). Caracterización física y sensorial del café producido en Guárico y Villanueva (estado Lara) en relación a las características del suelo. **Agrollanía**, 8. Disponible en línea en: http://www.postgradovipi.50webs.com/archivos/agrollania2011/agro2011_2.pdf.
- [23] GOERING, H. K.; VAN SOEST, P. J. (1970). Forage fiber analysis. **Agricultural Handbook**. Nº 379. USDA, Washington, DC. USA.
- [24] GÓMEZ, J. (2009). Bioiesel en base a residuos de café. Disponible en línea de: <http://www.julian.cl/2009/01/09/biodiesel-en-base-a-residuos-de-caf/> Recuperado el 02 de Agosto de 2009.
- [25] HART F, L.; JOHNSTONE FISHER, H.; BURGOS GONZALEZ, J. (1991). Análisis moderno de los alimentos. Editorial Acribia. Segunda Edición, Zaragoza, España.
- [26] HUANG, G.; CHEN, F.; WEI, D.; ZHANG, X.; CHEN, G. (2010). Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied Energy**, 87(1):38-46.
- [27] IOC (2012). Historical data, disappearance and domestic consumption. International Coffee Organization Disponible en: <http://www.ico.org/prices/po.htm> Recuperado el 14 de noviembre de 2012
- [28] JOB, D. (2004). La utilización de la borra del café como sustrato de base para el cultivo de *Pleurotus ostreatus* (Jacq.:Fr.) Kummer. **Revista Iberoamericana de Micología**, 21:195-197.
- [29] 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.
- [30] LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Process Technology**, 87:883-90.
- [31] LÓPEZ FONTAL, E.; CASTAÑO, C., J. (1999). Extracción de aceite a partir de subproductos de la trilla de café. Cenicafé. **Revista Ingeniería e Investigación**, 27(1): 25-31.
- [32] LOPEZ Elkin, M. (2007). Extracting oil from coffee. **Revista Ingeniería e Investigación**, 27:25-31.
- [33] MACHUCA, F.; MELLIZO, J.; ROJAS, J. (2010). Optimización de condiciones de operación en la transesterificación de aceites de higuera y palma con etanol e hidróxido de sodio. Bistua: **Revista de la Facultad de Ciencias Básicas** (en línea). Universidad de Pamplona. Colombia. Vol. 8. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=90315226010>.
- [34] MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. (2010). Technologies for biodiesel production from used cooking oil-A review. **Energy for Sustainable Development**, 14(4):339-345.
- [35] MILLER, L. G. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, 31:426-428.
- [36] OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS-JUNIOR, M. C. (2006). Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT-Food Science and Technology**, 39(5):235-239.
- [37] OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; CAMARGOS, R. S.; FERRAZ, V. P. (2008). Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Bioresource Technology**, 99(8):3244-3250.
- [38] PETERSON, C. L.; REECE, D. L.; HAMMOND, D. L.; CRUZ, R.; THOMPSON, J. A. (1992). Comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oils as diesel fuel substitute, **Proceedings of the Alternate Energy Conference** (ASAE '92), 99-110.
- [39] PHAN, A. N.; PHAN, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, 87(17):3490-3496.
- [40] RAMOS R, J. M. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (chucho) de café. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química. Programa de Maestría en Ciencias. Tesis de Maestría, 128 p.
- [41] RASHID, U.; ANWAR, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, 87: 265-273.
- [42] RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. (2009). Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, 90:1157-1163.
- [43] 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**, 14:200-216.
- [44] TARIQ, M.; ALI, A.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A. (2011). Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, 92:336-341.
- [45] YANG, F. X.; SU, Y. Q.; LI, X. H.; ZHANG, Q.; SUN, R. C. (2009). Preparation of biodiesel from *Idesia polycarpa* var. *vestita* fruit oil. **Industrial Crops and Products**, 29: 622-628.