



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Quiébranos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia

Patrimonio del Estado Zulia e
interés Cultural desde 2001

Fecha de Construcción:
1954-1958

Diseño: Arquitecto Carlos Raúl
Villanueva, con elementos
novedosos de adaptación
climática.

Policromía de la obra: Artista
Zuliano Víctor Valera.

Microwave-assisted synthesis of epoxidized obtained from lipids of domestic waste water sludge to development of epoxy resins

A. Echeverria¹, L. Romero¹, P. Hidalgo¹, A. Sánchez¹, R. Hunter²

¹Departamento de Procesos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de Temuco, Temuco, Chile

²Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile

*Autor contacto: phidalgo@uct.cl

<https://doi.org/10.22209/rt.ve2019a11>

Recepción: 20/06/2019 | Aceptación: 02/11/2019 | Publicación: 01/12/2019

Abstract

This study proposes to evaluate the use of greasy sewage sludge to obtain epoxidized lipids, using microwave irradiation and be used as epoxy resins. The lipid content of the degreaser sludge was 47.39%, corresponding to 19.40% to total fatty acids. Regarding to fatty acid profile, 47.39% of the total fatty acid is composed of unsaturated fatty acids, formed mostly by C18: 1. In addition, the unsaturated fraction is mainly formed by C16: 0 and C18: 0. The iodine index is 137.31 g I₂/100g and the theoretical oxirane oxygen was 7.96%. In general, greasy sludge showed high potential to produce epoxides. In the tested conditions it was possible to obtain a conversion to oxirane oxygen of 60.93%. However, further technical adjustments are needed to achieve greater conversion. From the epoxidation kinetics based on a pseudo-homogeneous model, the reaction rate constant was $0.0027 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. On the other hand, respect to the thermal evaluation of the epoxides, the maximum decomposition temperature was reached at 378.7 °C.

Keywords: epoxidized lipids; greasy sewage sludge; epoxidation; oxirane oxygen; microwave irradiation

Síntesis asistida por microondas de epoxidados obtenidos a partir de lípidos de lodos de aguas residuales domiciliarias para el desarrollo de resinas epóxicas

Resumen

Este estudio propone evaluar el uso de lodos de aguas residuales domiciliarias para la obtención de lípidos epoxidados, utilizando irradiación por microondas para ser utilizados como resinas epóxicas. El contenido en lípidos de los lodos del desengrasador fue de 47,39%, de los cuales el 19,40% corresponde a ácidos grasos. Respecto al perfil de ácidos grasos, el 47,39 % de la muestra total está compuesta de ácidos grasos insaturados, formado mayoritariamente por C18:1, además la fracción insaturada está formada principalmente por C16:0 y C18:0. El índice de yodo de los lípidos es de 137,31 g I₂/100g y el porcentaje máximo de oxígeno oxirano teórico correspondiente al potencial epoxidable fue de 7,96%. En general, el lodo del desengrasador mostró un alto potencial para producir epoxidados, bajo las condiciones de estudio se logró obtener una conversión a oxígeno oxirano del 60,93%. Sin embargo, se necesitan más ajustes técnicos para alcanzar una mayor conversión. De la cinética de epoxidación en base a un modelo pseudo-homogéneo, la constante de velocidad de reacción fue $0,0027 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Por otro lado, de la evaluación térmica de los epoxidados la temperatura de máxima descomposición se alcanzó a los 378,7°C.

Palabras clave: lípidos epoxidados; lodos de aguas residuales domiciliarias; epoxidación; oxígeno oxirano; irradiación por microondas.

Introducción

La demanda de polímeros ha ido en aumento, siendo obtenidos principalmente a partir de fuentes fósiles. Por lo que el costo para satisfacer la industria polimérica ha estado limitado por el incremento en la demanda energética por fuentes fósiles y la disminución de las reservas fósiles. Lo anterior ha motivado, la búsqueda de otros recursos de base renovable como una alternativa a los polímeros desarrollados en base a petróleo. De acuerdo a los estudios en el desarrollo de polímeros, la obtención de materiales poliméricos a partir de aceites es una alternativa ampliamente estudiada, ya que implica utilizar recursos sostenibles para sintetizar diversos tipos de polímeros, evaluándolos en diversos contextos y aplicaciones de interés comercial[1]. En esto destaca el uso de lípidos para la obtención de una amplia variedad de materiales poliméricos, como epoxidados que se utilizan como plastificantes proporcionando flexibilidad y durabilidad a matrices poliméricas[2]. Los epóxidos provenientes de aceites vegetales tienen un amplio espectro de usos comerciales debido a su reactividad química muy variada, que surge debido a la alta energía de tensión del anillo oxirano. Aceites convencionales como la soja, el raps y aceite de maravilla, han sido las principales materias primas utilizadas en la obtención de epoxidados[3, 4]. Sin embargo, se ha cuestionado la viabilidad de utilizar este tipo de materia prima, ya que además de ser una fuente de alimento, el cultivo y procesamiento de estas materias primas puede representar alrededor del 80% del costo de producción[5]. En esto, se ha centrado en la búsqueda de fuentes alternativas no comestibles, como el uso de aceite de linaza para la obtención de epoxidados[6]. Los cuales han presentado propiedades similares a las resinas epóxica a base de petróleo. Por otro lado, en la búsqueda de fuentes lipídicas alternativas, los lodos de depuradora de aguas residuales domiciliarias tienen un gran potencial para el desarrollo de materiales poliméricos, debido a su alto contenido de lípidos, alcanzando hasta un 35% de aceite y grasa en base seca en el caso de lodos primarios[7]. En base a lo anterior, la investigación presentada aquí se centra en la síntesis de epoxidados lipídicos obtenidos a partir de **lípidos de lodos de aguas residuales domiciliarias**, los cuales pueden ser utilizados para el desarrollo de resinas epóxicas utilizando calentamiento por microondas. El uso de esta técnica de calentamiento se caracteriza por utilizar un menor consumo de solvente, además requiere significativamente un menor gasto energético y bajos tiempo de reacción.

Materiales y Métodos

Materiales

El lodo de agua residual se obtuvo del desengrasador de la planta de tratamiento de aguas

servidas, Aguas Araucaníade Temuco, Chile. Los reactivos y materiales auxiliares utilizados en el trabajo experimental fueron cloroformo (CHCl_3 , p.a) y metanol (MeOH , p.a) de SigmaAldrich. Ácido fórmico (HCOOH , 85%), peróxido de hidrógeno (H_2O acuoso, 35%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) y clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) de Merck. Cloruro de sodio (NaCl), bicarbonato de sodio (Na_2CO_3) y sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) de Emsure® (Merck KGaA).

Procedimiento experimental

Extracción de lípidos

Para realizar la extracción de lípidos de los lodos de agua residual se pesaron 3 g de muestra y se añadió 12 mL de mezcla de solvente cloroformo/metanol (1:2 v/v). La muestra fue agitada, luego y para la separación de la fase lipídica, centrifugada a 10.000 rpm por 10 minutos y a 10 °C (HealForce modelo Neofuge 18R). La fase lipídica fue separada y el solvente fue removido por evaporación en un termoblock mantenido a 45 °C (LabnetAccuBlock, Digital Dry Bath). Los lípidos extraídos fueron cuantificados gravimétricamente. En la caracterización el índice de yodo y el índice de acidez, de acuerdo con el método AOCs Cd1d-92 y AOCs Cd3d-63, respectivamente fueron determinados[8]. Por otro lado, el perfil de ácidos grasos fue evaluado de acuerdo AOCs método (Ce 2-66) [9]. La identificación y cuantificación del perfil de ácidos grasos fue realizada en un cromatógrafo gaseoso (Clarus 600, Perkin Elmer), utilizando una columna capilar Elite 5 ms (longitud: 30 m, espesor: 0,1 μm y diámetro interno: 0,25 mm). La rampla de temperatura utilizada fue 50°C por 1 min, luego incremento de la temperatura de 1.1°C/min hasta 187°C. La temperatura del inyector se mantuvo a 300°C y la del detector a 250°C. El gas de arrastre utilizado fue helio.

Epoxidación de lípidos

La epoxidación de lípidos fue realizada en un reactor microondas (CEM Discover microwave reactor), la presión y potencia del equipo se fijaron en 200 PSI y 50 W respectivamente. La temperatura y tiempo de reacción fueron de 95 °C y 10 min, respectivamente. Una razón heptano/lípidos de 3:4 p/p, ácido fórmico/peróxido de hidrógeno de 1,17/2,75 v/v y 0,25% p/p de H_2SO_4 . Finalizado el tiempo de reacción, la fracción epoxidada fue separada agregando 2 mL de NaCl al 10% p/p y 2 mL de clorobenceno y centrifugada a 10.000 rpm por 10 minutos y a 10 °C. La fracción epoxidada fue separada y el solvente fue removido por evaporación. Posteriormente, se purificó con bicarbonato de sodio al 10% hasta alcanzar pH neutro, y se agregó sulfato de sodio anhídrido para eliminar agua. La formación del anillo de oxirano fue medida por espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (Cary 630 FT-IR, Agilent Technologies). Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente y en rangos de frecuencia entre 600 y 4.000 cm^{-1} . El rendimiento en la formación de

grupos oxiranos fue determinado por AOCS Cd-9-57[10].

La evaluación térmica de las muestras obtenidas, fue realizada en un analizador termogravimétrico (Perkin Elmer, modelo STA 6000). Las mediciones se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura de 25 a 600°C, utilizando una tasa de calentamiento de 15°C/min durante 25 minutos.

Resultados y discusión

Caracterización de los lípidos de lodos

De la cuantificación gravimétrica de lípidos, el rendimiento de extracción fue de 47,39%, de los cuales el 19,40% corresponde a ácidos grasos. La muestra lipídica tiene un valor de índice de acidez de 127,95 mg NaOH/g, correspondiendo a un 67,34% de ácidos grasos libres, indicativo de una baja proporción de mono-di y triglicéridos.

Respecto al perfil de ácidos grasos (Ver Figura 1), se encuentra compuesto principalmente por ácidos grasos insaturado representando el 47,39 % de la muestra total. Está formado mayoritariamente por C18:1. Respecto a la composición en ácidos grasos saturados, en mayor proporción se encuentra C16:0 y C18:0 correspondiendo al 41,48% del total. El índice de yodo de la muestra es 137,31 g_l/100g, el alto índice de yodo dado principalmente por C18:1 (ácido oleico). El porcentaje máximo de oxígeno oxirano teórico de los lípidos es 7,96%.

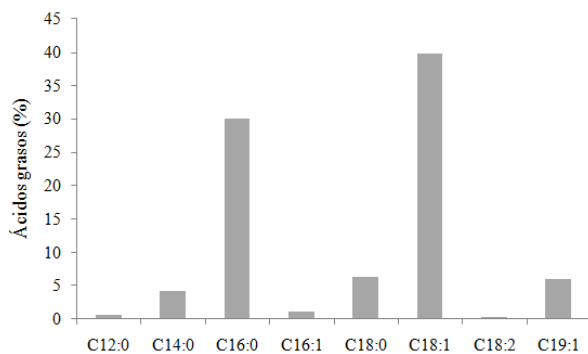


Figura 1. Perfil de ácidos grasos (% de ácidos grasos totales). C12:0: Ácido laurico, C14:0: Ácido mirístico, C16:0: Ácido palmítico, C16:1: Ácido palmitoleico, C18:0: Ácido esteárico, C18:1: Ácido oleico, C18:2: Ácido linoleico, C19:1: Ácido nonadecanoico.

Evaluación de los productos de la epoxidación de lípidos

En la epoxidación de los lípidos de lodos, se observa del espectro de la Figura 2 por espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), que la banda característica en 3.010 cm⁻¹, relacionada con la presencia de dobles enlaces de los

lípidos desaparece, atribuida al estiramiento del enlace C=C para formar el anillo cíclico[11]. La banda en la longitud de onda aproximadamente 800 cm⁻¹, corresponde a la presencia del anillo oxirano.

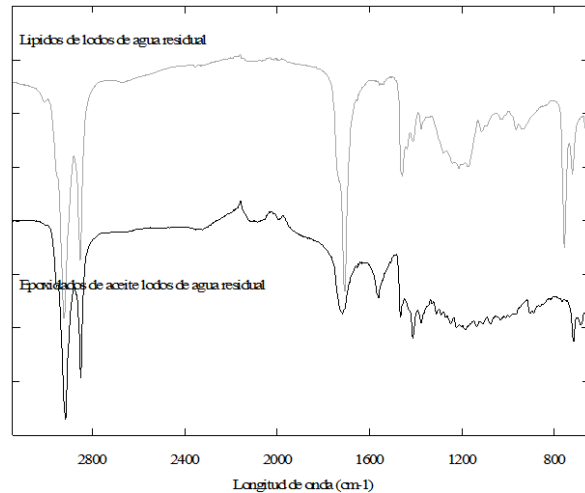


Figura 2. FT-IR de los lípidos del lodo de agua residual y de los epoxidados de los lípidos del lodo

En cuanto al rendimiento máximo en la formación de grupos oxiranos fue de 60,93%, a los 10 minutos de reacción, de acuerdo a lo observado en la Figura 3 (a). Posteriormente una reducción en rendimientos se observa para mayores tiempos de reacción, debido a la apertura de los anillos oxiranos causado por la irradiación de microondas. De la cinética de formación de anillo oxirano (Figura 3 (b)), siguiendo un modelo cinético pseudo-homogéneo[3, 12], la constante de velocidad obtenida para la reacción fue $0,0027 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De acuerdo al valor de la constante de velocidad, la reacción de epoxidación fue aproximadamente 3.000 veces más rápida que lo reportado por algunos autores[3], lo cual puede ser atribuido al calentamiento directo y selectivo de las irradiación de microondas que permitieron una alta transferencia de masa interfacial[13].

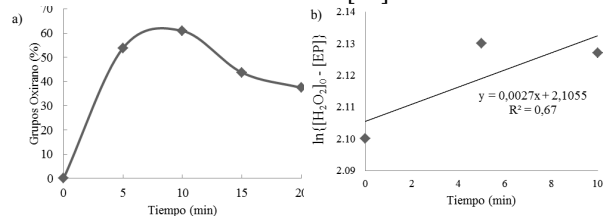


Figura 3. Cinética de formación de grupos oxirano asistida por irradiación de microondas del aceite de lodos a) Formación de anillo oxirano b) Cinética de epoxidación

De la evaluación térmica de los epoxidados de aceite de lodo de agua residual, se observa que la temperatura de máxima descomposición fue a los 378,7°C, inferior a la resina comercial bisfenol-adiglicidil éter[11]. Al tener un contenido bajo de ácidos grasos

insaturados, requiere menos energía para romper sus enlaces con la temperatura [14]. Como se observa en la Figura 4, los lípidos epoxidados presentan un perfil de descomposición de dos etapas característico[11]. La primera etapa de descomposición indica la despolimerización de algunos grupos funcionales característicos, mientras que la segunda etapa de descomposición indica la despolimerización de los enlaces de carbono en la cadena alifática y el anillo de benceno[15]. Las temperaturas de degradación determinadas a partir de la curva de pérdida de masa, evaluadas al 10% de pérdida de masa (T10%), 50% de pérdida de masa (T50%) correspondieron a 230,8°C, 377,9°C y 378,7°C, respectivamente y presenta un residuo de descomposición (o carbón) evaluado a 550°C de 8,45% debido a materiales orgánicos presente a esa temperatura en la muestra.

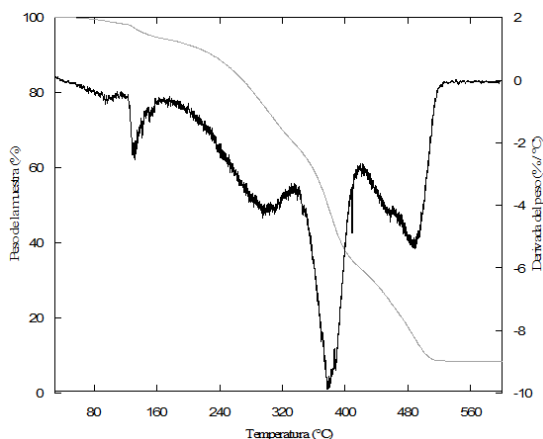


Figura 4. Curva de degradación térmica de pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa para el epoxidado de lípidos de lodos.

Conclusiones

Bajo las condiciones de estudio se logró obtener epoxidados a partir de aceite de lodos de aguas residuales residuales con un porcentaje de rendimiento a oxígeno oxirano del 60,93%. Para incrementar los rendimientos a grupos oxiranos se deben evaluar las variables que afectan la epoxidación de los lípidos como concentración de ácido carboxílico, peróxido y catalizador. De la cinética de reacción de la epoxidación la constante de velocidad obtenida fue $0,0027 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, debido al uso del calentamiento por irradiación de microonda. Aunque estos resultados son relevantes, aún se necesitan ajustes técnicos para aumentar los rendimientos de los epoxidados. En cuanto a la evaluación térmica de los epoxidados, la temperatura de descomposición, limitaría su uso en condiciones de elevadas temperaturas de trabajo, debido a que requiere de una menor cantidad de energía para romper sus enlaces.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto FONDEF VIU N° 15E0087; Proyecto FONDECYT N° 3160762; 2° Concurso de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Ingeniería (FDI 012019) y Proyecto ProFondecyt N°412-4438, Vicerrectoría de Investigación y Postgrado, Universidad Católica de Temuco, Chile.

Referencias Bibliográficas

- [1] Xia, Y., Larock, R.C.: "Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications". *Green Chem.*, Vol. 12: (2010), 1893-1909.
- [2] Rao, N.,Kaujalgikar, S.,Chaudhary, B.I., Bhide, S., Morye, S., Agashe, S. : "Epoxidized fatty acid alkyl ester plasticizers and methods for making epoxidized fatty acid alkyl ester plasticizers", Google Patents, WO/2014/072987(2014).
- [3] Cai, C., Dai, H., Chen, R.,Su, C., Xu, X., Zhang, S., Yang, L."Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, (2008), 341-346.
- [4] Vlček, T., Petrović, Z.S. : "Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 83, (2006), 247-252.
- [5] Lam, M.K.,Lee, K.T., Mohamed, A.R.: "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review", *Biotechnol. Adv.*, Vol. 28 (2010), 500-518.
- [6] Samper, M.D., Petrucci, R.,Sánchez-Nacher, L.,Balart, R., Kenny, J.M.: "New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics", *Compos. Part B-Eng.*, Vol. 71, (2015), 203-209.
- [7] Tyagi, V.K., Lo, S.-L. : "Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery?", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 25, (2013), 708-728.
- [8] AOCS:"AOCS Methods For Biodiesel Feedstock Quality, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS", 6th Edition, 2nd Printing, (2012).
- [9] AOCS:"Official and tentative Methods of the American Oil Chemists' Society", Vol. 1 and 2, Third Edition, Champaign, Ill., (1973).
- [10] AOCS: "Oxirane Oxygen , AOCS Cd 9-57", Champa-

- ing, (1997).
- [11] Hidalgo, P., Navia, R., Hunter, R., Gonzalez, M., Echeverría, A. : "Development of novel bio-based epoxides from microalgae *Nannochloropsis gaditana* lipids", *Compos. Part B-Eng.*, Vol. 166, (2019), 653-662.
- [12] L. Gan, S. Goh, K. Ooi, Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 (1992) 347-351.
- [13] Aguilera, A.F., Tolvanen, P., Eränen, K., Leveneur, S., Salmi, T.: "Epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave radiation", *Chem. Eng. Process.*, Vol.102, (2016), 70-87.
- [14] Casabó, J., Gispert, I.: "Estructura atómica y enlace químico". Ed. Reverte, Barcelona, (1996).
- [15] Li, Y., Yang, L., Zhang, H., Tang, Z.: "Synthesis and curing performance of a novel bio-based epoxy monomer from soybean oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol. 119, (2017), 1600429.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Volumen Especial, 2019, No. 1, pp. 154 - 262 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientificaluz.org