

IMPACTO DE LOS TRATAMIENTOS DE PURIFICACIÓN Y TIEMPOS DE ALMACENAMIENTO EN EL CONTENIDO DE GLUCÓSIDOS ESTEROLES PRESENTES EN BIODIESEL.

María Verónica Zonta

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química / Universidad Nacional del Litoral

Área: Ingeniería

Sub área: Química

INTRODUCCIÓN

La producción y el consumo de biodiesel en el mundo ha crecido notablemente en los últimos años, impulsado por la búsqueda de nuevas fuentes de energía para disminuir la dependencia del petróleo y la creciente preocupación por el calentamiento global del planeta, ya que éste presenta beneficios desde el punto de vista ambiental comparado con el gasoil (o diesel fósil). En particular Argentina, ha pasado a ser uno de los mayores productores mundiales y el principal exportador. Durante los años 2011 y 2012 se produjeron en Argentina aproximadamente 2,5 Millones de toneladas, habiéndose exportado cada año aproximadamente 1,7 millones (1, 2).

La Resolución N° 828/2010 de la Secretaría de Energía estableció las especificaciones de calidad del biodiesel puro (B100), de manera que pueda ser usado en el corte obligatorio. Esta norma divide los análisis en dos grupos, I y II. El primer grupo comprende los parámetros que deben ser analizados obligatoriamente en cada partida que se comercializa, siendo la contaminación total quien ha traído las mayores dificultades operativas. Este parámetro, se determina según la norma EN 12662, y representa el contenido de sustancias no disueltas de tamaño mayor a 0,8 micrones, y se expresa en mg/kg. La citada Resolución, establece un límite máximo de 24 mg/kg. Las impurezas inorgánicas son relativamente fáciles de eliminar por filtración. En el aceite de soja existe una concentración importante de glucósidos esteroides, que son sustancias naturales cuya polaridad genera aglomeraciones que precipitan lentamente a temperatura ambiente y son difíciles de filtrar dado que tienen una textura oleosa que tapa rápidamente los filtros. Estos son la causa de la formación de depósitos en el biodiesel, y complican el cumplimiento del límite establecido en el parámetro de contaminación total.

En este trabajo se analizan los efectos que producen el uso de diferentes tipos, concentraciones y dosificaciones de ácidos durante la purificación del biodiesel, en el contenido de glucósidos esteroides del producto final. También se estudia la evolución temporal del crecimiento de los cristales y su impacto en el parámetro de la contaminación total.

OBJETIVOS

Este trabajo tiene por objetivo evaluar el impacto de diferentes tratamientos de purificación en el parámetro de contaminación total y en el contenido de glucósidos esteroides presentes en el biodiesel y estudiar la dinámica de la formación de los precipitados según el tiempo de almacenamiento.

METODOLOGÍA

Reacción:

La reacción se lleva a cabo en una sola etapa durante dos horas. El reactor consiste en un balón con muy buena agitación, mediante un agitador magnético. El

Proyecto acreditado en el que se enmarca la investigación: Programa Cambio de Escala.

Proyecto: *“Proceso para disminuir en forma simultánea monoglicéridos y glucósidos esteroides en biodiesel.”*. Director proyecto y autora: Dr. Gustavo Mendow.

mismo se encuentra en un baño termostatzado de agua a la temperatura de trabajo (60°C). Como materias primas se utilizaron aceite de soja refinado y metanol. El catalizador empleado es metóxido de sodio (NaOCH₃). Se introducen 250 g del aceite en el reactor y luego se procede al agregado del alcohol (46,02 g) junto con el catalizador (4,95 g), considerando ese momento el punto inicial de la reacción.

Lavados:

Se realizan dos lavados, ambos durante 10 minutos a 60°C. El primero consiste en emplear diferentes ácidos (cítrico, fosfórico y clorhídrico) en diferentes concentraciones y dosificaciones. Por otra parte, para el segundo se utiliza 12,5 g de agua destilada.

Decantaciones:

Se realizan tres decantaciones durante 10 minutos a 60°C cada una. La primera de ellas se lleva a cabo luego de transcurrido el tiempo de reacción establecido para separar la glicerina del biodiesel. Asimismo, las restantes se realizan finalizados los lavados para separar las aguas de lavado y el biodiesel purificado.

Secado:

Se realiza a 120°C en burbujeo de nitrógeno para evitar la oxidación del biodiesel y aumentar la velocidad de eliminación de agua.

Análisis de contaminación total:

Para la determinación de partículas totales presentes en el biodiesel por filtración se procede según la norma **ASTM D6217-98**. Se colocan las membranas "test" y "control" sobre un soporte de vidrio en cajas de Petri limpias (tamaño de los poros: 0,8 µm) y se dejan secar en estufa durante 30 minutos. Finalizado el tiempo, se retiran y se dejan enfriar a temperatura ambiente para luego ser pesadas 3 veces alternativamente. Se arma el equipo de filtrado conectado a una bomba de vacío y se coloca directamente sobre el vidrio poroso la membrana "control" y sobre ella la membrana "test". Se pesa el vaso que contiene la muestra previamente precalentada durante 30 minutos a 40°C, se vuelca en el equipo y se pesa nuevamente el vaso, determinando la masa de muestra por diferencia. Finalizado el filtrado, se lava con n-heptano. A continuación se secan las membranas en estufa durante 30 minutos, se dejan enfriar y se pesan 3 veces alternativamente.

RESULTADOS

Efecto de los distintos ácidos en concentraciones y dosificaciones diferentes:

Tabla 1

DOSIFICACIÓN LAVADOS 5% - TEMP 60°C		
Concentración	Ácidos al 0.3%	Ácidos al1%
Cítrico	46.22	31.86
Fosfórico	39.4	30.66
Clorhídrico	48.34	33.05

En la tabla 1 se muestran resultados de contaminación total cuando se utiliza en el primer lavado de la etapa de purificación diferentes concentraciones de ácido cítrico, fosfórico y clorhídrico con una dosificación del 5 % (masa de solución ácida/masa de aceite utilizado como materia prima). La temperatura de los lavados y decantaciones es de 60 °C.

Se observa que al trabajar con ácidos diluidos (0,3%), la menor contaminación total se presenta cuando se emplea ácido fosfórico en la etapa de purificación. No obstante, al aumentar la concentración (1%) las contaminaciones totales son muy similares para los diferentes ácidos.

Por otra parte, trabajando con una dosificación de lavado al 5%, se observa que cuando el ácido es muy diluido (0.3%) no alcanza para neutralizar la totalidad de los jabones por lo que se obtienen altos valores de contaminación total debido a la retención de los jabones que se producen en la membrana. Al aumentar la concentración del ácido (1%), manteniendo la totalidad de las variables operativas iguales, se observa que hay una disminución notable en el contenido de glucósidos esteroides debido a que con esta concentración de ácido todos los jabones son neutralizados, y no son retenidos en la membrana.

Tabla 2

DOSIFICACIÓN LAVADOS 10% - TEMP 60°C		
Concentración	Ácidos al 1%	Ácidos al 3%
Cítrico	35.41	32.65
Fosfórico	44.14	32.26
Clorhídrico	33.61	38.43

En la tabla 2 se muestran resultados de contaminación total cuando se utiliza en el primer lavado de la etapa de purificación diferentes concentraciones de ácido cítrico, fosfórico y clorhídrico con una dosificación del 10 % (masa de solución ácida/masa de aceite utilizado como materia prima). La temperatura de los lavados y decantaciones es de 60 °C. Al aumentar la dosificación de lavado al 10% se observa que la contaminación total se incrementa levemente respecto a cuando la dosificación es del 5 %. Esto puede deberse a que al haber mayor cantidad de fase acuosa se modifiquen los equilibrios de distribución de los glucósidos esteroides y los aniones entre las fases agua-biodiesel, provocando un aumento de la concentración de los mismos. Por otra parte se observa que el ácido fosfórico presenta una contaminación total mayor a los otros dos ácidos, posiblemente debido a la formación de compuestos fosforados generados por la reacción entre los glucósidos esteroides y el ácido fosfórico. En estudios de infrarrojo realizados a los polvos obtenidos por filtración, que no se muestran en el presente trabajo, se observó la presencia de estos compuestos fosforados.

Efecto del tiempo de formación de los cristales:

Se realizaron experiencias en las que se determinó la contaminación total a diferentes tiempos de almacenamiento de la muestra con el objetivo de evaluar la velocidad de formación de los cristales en función del ácido utilizado. La concentración de los ácidos fue de 1 % y la dosificación de cada uno de los lavados de 5 %. Los resultados se muestran en la figura 1. Se observa que las curvas correspondientes al ácido clorhídrico y fosfórico son muy parecidas entre sí, lo que indica que la velocidad de formación de los cristales de glucósidos esteroides es muy similar. Un comportamiento diferente presenta la curva correspondiente al lavado con ácido cítrico y la principal discrepancia se presenta a las tres horas. Cuando se lava con ácido cítrico, aproximadamente el 70% de los sólidos totales formados se generan en tres horas, mientras que cuando se utiliza ácido clorhídrico o fosfórico en el mismo tiempo, sólo se forman el 17-20% de los sólidos totales. Esto puede deberse a la presencia de citratos insolubles en el biodiesel (observados por técnicas de infrarrojo) que actúan

como núcleos formadores de cristales que incrementan la velocidad de formación de flóculos de tamaño mayor a 0.8 micrones (flóculos de este tamaño o mayores son retenidos por el filtro en el análisis de contaminación total). Este es un aspecto favorable para la industria dado que se requiere un tiempo menor para la formación de sólidos que facilitarían la posterior separación de los sólidos mediante métodos como el filtrado o la centrifugación.

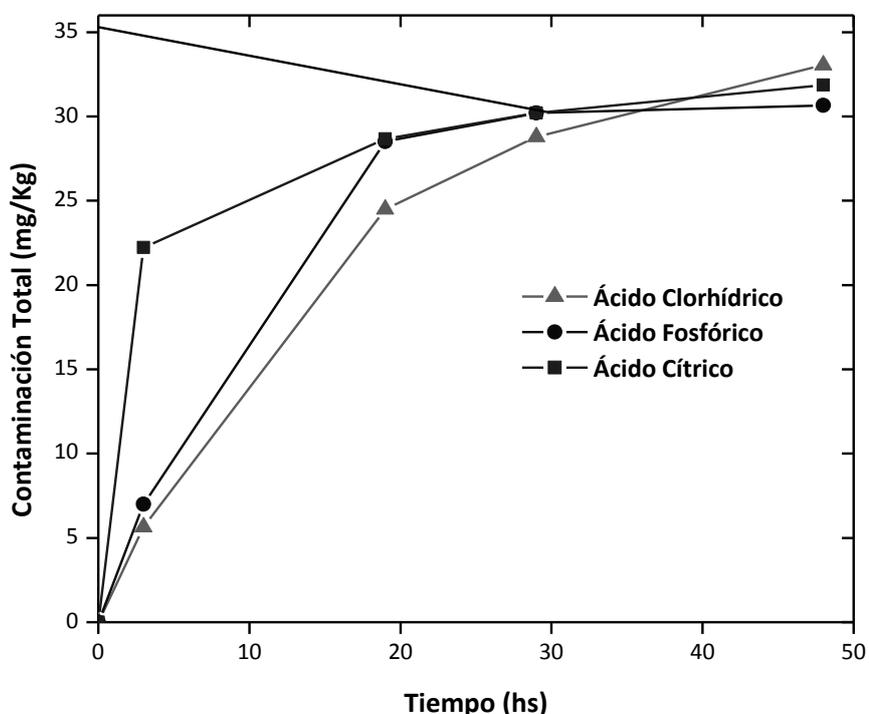


Gráfico 1

CONCLUSIONES

La menor contaminación total se observa al utilizar ácidos al 1% con una dosificación del 5%. En estas condiciones, no se observan diferencias respecto al ácido utilizado. A menor concentración, el ácido no es suficiente para neutralizar los jabones y catalizador presentes, lo que incrementa los valores de contaminación total. Cuando se dosifican los ácidos en mayor porcentaje, se observa un leve incremento de la contaminación total posiblemente debido a la presencia de una mayor concentración de fosfatos, citratos o cloruros en el biodiesel o bien a un cambio en los equilibrios de distribución de los glucósidos esteroides (y los aniones) en las fases. Finalmente, la velocidad de floculación de partículas de tamaño mayor a 0.8 micrones cuando se utilizan ácido clorhídrico y fosfórico es muy similar, mientras que cuando se emplea ácido cítrico es mucho mayor, lo que es una ventaja importante desde el punto de vista del proceso industrial.

REFERENCIAS

(1) **J. Hilbert, R. Sbarra, M. López Amoros**, 2012- Producción de biodiesel a partir de aceite de soja, Bs As, Ediciones INTA.

(2) Informe de tendencias del sector energético argentino- Secretaria de Energía, Enero 2013.