



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para obtener el grado académico de Doctor en Ingeniería Química

“Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes.”

Por Ing. Ma. Laura Pisarello

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE –
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Dirección de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini

*A mis amores
Edu, Mica, Augus y Facu
por su infinita paciencia en este último tiempo
y por el amor que siempre me brindan*

*A mi Director
por enseñarme con tanta humildad y ayudarme
siempre que lo necesité*

*A mis compañeros del Lab
por hacer tan agradable lo cotidiano*

*A mis papis, hermanos, familia y amigos
y a todos aquellos que de una u otra forma
me acompañaron en esta etapa...*

Gracias !!

Índice

<i>Resumen</i>	1
<i>Objetivos</i>	5

CAPÍTULO 1 - Introducción

1.1 ¿QUÉ ES EL BIODIESEL?	9
1.2 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A NIVEL MUNDIAL	11
1.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN ARGENTINA	15
1.4 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	19
1.4.1 PLANTAS DE GRAN ESCALA	22
1.4.2 PLANTAS DE PEQUEÑA Y MEDIANA ESCALA.....	23
1.5 MATERIAS PRIMAS ALTERNATIVAS.....	26
1.5.1 MATERIAS PRIMAS DE ALTA ACIDEZ	26
1.5.2 MATERIAS PRIMAS DE BAJA ACIDEZ.....	28
1.5.3MATERIAS PRIMAS DE ACIDEZ INTERMEDIA.....	29
1.6 CONTROL DE CALIDAD.....	29
1.7 REFERENCIAS.....	30

CAPÍTULO 2 - Experimental

2.1 INTRODUCCIÓN	35
2.2 MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS	35
2.3 OBTENCIÓN DEL BIODIESEL	36
2.3.1 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	36
2.3.1.1 <i>Reacción a presión atmosférica</i>	37
2.3.1.2 <i>Reacción de Esterificación en reactor presurizado</i>	38
2.3.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	38
2.3.3 PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.....	38
2.4 CARACTERIZACIÓN	39

2.4.1 MATERIAS PRIMAS	39
2.4.2 BODIESEL: MUESTRAS DE REACCIÓN Y PRODUCTO FINAL	42
2.4.2.1 <i>Propiedades que dependen del proceso de producción</i>	43
2.4.2.1 <i>Otras propiedades analizadas</i>	46
2.4.3 FASE GLICERINA.....	49
2.5 DETERMINACIONES CROMATOGRÁFICAS	50
2.5.1 METANOL - ETANOL	51
2.5.1.1 <i>Metanol en Biodiesel (Concentraciones mayores a 1%p)</i>	52
2.5.1.2 <i>Metanol en Glicerina</i>	54
2.5.1.3 <i>Metanol en Agua</i>	55
2.5.1.4 <i>Etanol en Biodiesel</i>	56
2.5.2 ESTERES TOTALES.....	57
2.5.2.1 <i>Cambio de concentración de la solución estándar</i>	59
2.5.2.2 <i>Etil ésteres</i>	60
2.5.2.3 <i>Ácidos grasos libres</i>	61
2.5.2.4 <i>Materias primas de origen animal</i>	62
2.5.3 GLICERINA TOTAL Y LIBRE	64
2.5.3.1 <i>Rango de concentraciones. Estándares alternativos</i>	66
2.6 REFERENCIAS.....	67

CAPÍTULO 3 – Determinación de Glicerina Total y Libre

3.1 INTRODUCCIÓN	73
3.2 FUNDAMENTOS DEL MÉTODO	78
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
3.3.1 DETERMINACIÓN DE GLICERINA TOTAL	80
3.3.1.1 <i>Valoración de la glicerina</i>	82
3.3.1.2 <i>Resultados Analíticos</i>	83
3.3.1.3 <i>Análisis cromatográficos: Influencia de los ácidos grasos libres</i>	89
3.3.1.4 <i>Repetibilidad</i>	90
3.3.1.5 <i>Influencia de la duración de cada paso</i>	92
3.3.2 DETERMINACIÓN DE GLICERINA LIBRE	95
3.3.3 LIMITACIONES DE LAS NORMAS ASTM D 6584 Y EN 14105	96

3.3.3.1	<i>Restricciones por Materias Primas y Alcohol</i>	96
3.3.3.2	<i>Límites de detección</i>	97
3.3.3.3	<i>Habilidades del Personal</i>	98
3.4	CONCLUSIONES	99
3.5	REFERENCIAS	99
3.6	APÉNDICES	102
1	PROCEDIMIENTO VOLUMÉTRICO PARA EL ANÁLISIS DE GLICERINA TOTAL	102
2	PROCEDIMIENTO VOLUMÉTRICO PARA EL ANÁLISIS DE GLICERINA LIBRE	104
3	TABLA CONTROL INTERLABORATORIOS CEMITEC 2006	106
4	TABLA CONTROL INTERLABORATORIOS ARGENTINA 2008	107

CAPÍTULO 4 - Esterificación

4.1	INTRODUCCIÓN	111
4.2	EXPERIMENTAL	115
4.2.1	REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	115
4.2.2	REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	116
4.2.3	TOMA DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN	116
4.2.4	REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO	117
4.2.5	SEPARACION DE FASES Y CARACTERIZACIÓN	118
4.2.6	MODELADO CINÉTICO	118
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119
4.3.1	ACEITE DE GIRASOL ACIDIFICADO	122
4.3.1.1	<i>Efecto del alcohol y la temperatura</i>	122
4.3.1.2	<i>Efecto del catalizador, relación molar y la presencia de agua</i>	125
4.3.2	SEPARACIÓN DE FASES	134
4.3.3	MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO	137
4.3.4	ACEITE DE COCO	140
4.3.5	ÁCIDOS GRASOS CONCENTRADOS	142
4.3.6	REACCIONES ACOPLADAS	144
4.3.6.1	<i>Reacción de Transesterificación e Hidrólisis</i>	147
4.3.6.2	<i>Aporte de las distintas reacciones al sistema global</i>	150
4.3.6.3	<i>Alquilación de ácido sulfúrico</i>	152

4.3.7 MODELO CINÉTICO MULTI-REACCIÓN	158
4.4 CONCLUSIONES	162
4.5 REFERENCIAS.....	164

CAPÍTULO 5 - Esterificación con catálisis heterogénea

5.1 INTRODUCCIÓN	169
5.2 EXPERIMENTAL.....	173
5.2.1 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.....	173
5.2.1.1 <i>Toma de muestras y análisis</i>	175
5.2.2 CATALIZADORES: REUTILIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	175
5.2.2.1 <i>TPO (Oxidación a Temperatura Programada)</i>	176
5.2.2.2 <i>Propiedades texturales</i>	176
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	177
5.3.1 PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES	177
5.3.2 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN: ENSAYOS DE ACTIVIDAD Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	177
5.3.2.1 <i>Acido nióbico - HY-340®</i>	177
5.3.2.2 <i>Sílice mesoporosa (SBA-15) funcionalizada con grupos sulfónicos</i>	183
5.4 CONCLUSIONES	189
5.5 REFERENCIAS.....	190

CAPÍTULO 6 - Transesterificación

6.1 INTRODUCCIÓN	195
6.2 EXPERIMENTAL.....	201
6.2.1 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	201
6.2.2 EVAPORACIÓN DE METANOL – RETROCESO DE LA REACCIÓN.....	202
6.2.3 TOMA DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN	203
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	206
6.3.1 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	206
6.3.1.1 <i>Influencia de la materia prima</i>	206
6.3.1.2 <i>Influencia de los distintos catalizadores</i>	209
6.3.2 EVAPORACIÓN DE METANOL – RETROCESO DE LA REACCIÓN.....	217

6.3.2.1 <i>Influencia de la materia prima</i>	217
6.3.2.2 <i>Influencia de los distintos catalizadores</i>	219
6.3.2.3 <i>Influencia del agua</i>	224
6.3.2.4 <i>Datos inherentes a la fisicoquímica del sistema</i>	225
6.4 CONCLUSIONES	228
6.5 REFERENCIAS.....	228
<i>Conclusiones Generales</i>	233

Resumen

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 gas oil. Este combustible obtenido a partir de fuentes renovables, no sólo evita la acumulación de dióxido de carbono en el medio ambiente, sino que reduce las emisiones en comparación con el diesel, siendo particularmente relevante su muy bajo contenido de azufre. Esto lo convierte en una muy buena opción para reducir dichas emisiones al ser usado mezclado en el diesel.

Actualmente la legislación de muchos países impone el uso de biodiesel en mezcla con el gasoil. En nuestro país se ha implementado, desde principios del corriente año, el corte obligatorio mínimo del 5%, estando previsto subir este porcentaje a 7% sobre fines de este año, y a 10% durante el año 2011.

El biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, donde el grupo alquilo es típicamente metilo o etilo (Me-O-R o Et-O-R, respectivamente), obtenidos a partir de materias primas de base renovable, como los aceites y las grasas vegetales o animales de cualquier tipo. La materia prima más utilizada en Argentina para la producción de biodiesel es el aceite de soja. El proceso de producción consta de una etapa de reacción (transesterificación) catalizada por álcalis, seguida de un conjunto de etapas de purificación.

Las materias primas de menor valor comercial suelen ser aquellas que presentan mayor acidez, dada por un mayor contenido de ácidos grasos libres. Entre estas materias primas se encuentran los fondos de tanque, aceites usados de cocina, aceite de algodón, grasa de cerdo y de pollo, residuos de la industria de procesamiento de aceites, etc.

Para trabajar con estas materias primas no es posible utilizar el proceso convencional, debido a la formación excesiva de jabones, lo cual dificulta la purificación del biodiesel y disminuye el rendimiento del proceso. Las materias

primas ácidas pueden ser utilizadas recurriendo a un proceso alternativo, esterificando los ácidos grasos con catálisis ácida como etapa previa a la transesterificación catalizada por bases.

En esta tesis se estudia en profundidad la reacción de esterificación de materias primas de alta acidez. Se utilizan distintos alcoholes, con especial énfasis en el etanol, ya que a diferencia del metanol es un recurso renovable. Adicionalmente, es más segura su manipulación por ser menos tóxico que el metanol, y mejora las propiedades de comportamiento en frío del biodiesel, dado que los ésteres etílicos tienen un menor punto de congelamiento que los metílicos.

La reacción de transesterificación de aceites crudos con distintos niveles de acidez, y de aceite refinado, también es estudiada. Se analiza el efecto del catalizador, incluyendo en el estudio los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio, evaluando la eficiencia de éstos para la reacción de transesterificación y la formación de jabones. Se han encontrado diferencias significativas entre estos catalizadores. En este trabajo se buscó obtener la información básica detallada a fin de optimizar los parámetros para diferentes materias primas, y analizar su influencia en cada etapa del proceso.

Se propone evaporar el metanol excedente de la reacción, sin realizar la separación de fases, como etapa alternativa al proceso de producción convencional. Esta alternativa ofrece varias ventajas, por un lado concentra los jabones y otras impurezas en la fase glicerina, lo cual facilita la purificación de la fase biodiesel, y por otro lado permite recuperar el metanol presente en la fase glicerina. Si bien dicha fase es mucho más pequeña en proporción a la fase biodiesel, presenta una concentración de metanol aproximadamente un orden de magnitud mayor. Sin embargo, el hecho de retirar el metanol sin realizar la separación de fases puede favorecer las reacciones inversas a las producidas en el reactor dependiendo de las condiciones utilizadas. Esta etapa es estudiada también con detalle.

En resumen, en esta tesis se logra un conocimiento básico desde el punto de vista fisicoquímico de los sistemas reaccionantes involucrados en los procesos de producción de biodiesel, con el objetivo de mejorar el diseño de las plantas y procesos con énfasis en materias primas alternativas. Esto impactará

favorablemente en el diseño de plantas de baja y pequeña escala, las cuales utilizan este tipo de materia prima. Estas plantas son hoy una alternativa de remediación a la falta de combustibles en el sector agropecuario, y al incremento de la contribución de las energías renovables en la matriz energética.

Objetivos

El **objetivo general** de la tesis es estudiar aspectos básicos del sistema reaccionante, tanto en la reacción de transesterificación como en la esterificación de ácidos grasos, que permitan mejorar el diseño de los procesos productivos, con énfasis en la utilización de materias primas de menor valor, tales como aceites y grasas no refinados, o de alta acidez.

Los **objetivos específicos** son los siguientes:

1- Estudiar la fisicoquímica del sistema reaccionante durante la esterificación de ácidos grasos con diferentes alcoholes, de manera de lograr un conocimiento detallado desde el punto de vista cinético y termodinámico, que permita mejorar el entendimiento de los fenómenos asociados en esta etapa del proceso, y consecuentemente mejorar el diseño del proceso industrial.

2- Comparar la actividad de catalizadores homogéneos y heterogéneos para la reacción de esterificación de ácidos grasos con metanol, y evaluar la actividad de los catalizadores heterogéneos tanto para la reacción con ácidos grasos concentrados, como para materias primas ácidas de aplicación industrial, así como también la desactivación y regenerabilidad de estos catalizadores.

3- Estudiar el impacto de distintos catalizadores homogéneos en la reacción de transesterificación, para aceites crudos con distintos niveles de acidez y aceite refinado, y el efecto de dichos catalizadores en las reacciones paralelas de saponificación, cuantificando la formación de jabones.

4- Estudiar un proceso de purificación alternativo, realizando la operación de evaporación del metanol excedente de la reacción antes de separar las fases, de manera de poder obtener un biodiesel que cumpla las especificaciones a partir de materias primas no refinadas, cuantificando detalladamente la composición del

sistema antes y después de la operación de evaporación, y el posible retroceso de las reacciones de transesterificación.

5- Desarrollar un método analítico no instrumental para la evaluación de la conversión de manera de permitir a pequeños productores, efectuar el control de calidad de manera confiable.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 ¿Qué es el Biodiesel?

El biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, donde el grupo alquilo es típicamente metilo o etilo (Me-O-R o Et-O-R, respectivamente), obtenidos a partir de materias de base renovable, como los aceites vegetales y las grasas animales de cualquier tipo. Debido a esto presenta un balance óptimo en el ciclo de carbono, evitando la acumulación de dióxido de carbono en el medio ambiente.

Puede ser mezclado en cualquier proporción con el gasoil, sin ser necesario realizar ninguna modificación al motor diesel convencional. Para ser utilizado puro puede ser necesario realizar cambios menores (sellos o tuberías), a menos que esté específicamente garantizado por los fabricantes del vehículo. Típicamente las mezclas se denominan con la letra *B* y el porcentaje de biodiesel en la mezcla. De esta manera, el biodiesel puro se denomina B100, mientras que cuando es utilizado como aditivo al 5% en diesel se denomina B5.

Este biocombustible es fácilmente biodegradable, y no es tóxico. Adicionalmente mejora la vida útil del motor gracias a su lubricidad y es mucho más seguro para su manipulación y transporte debido a que presenta un mayor punto de ignición.

Los principales contaminantes emitidos por los motores al utilizar el diesel de petróleo son los óxidos de nitrógeno (NOx), material particulado (PM), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC) [1]. Estas emisiones se reducen al utilizar biodiesel, a excepción de los NOx. En la Figura 1-1 se muestra el cambio en las emisiones para distintas mezclas biodiesel/diesel respecto al diesel, publicados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) [2]. Para una mezcla B20 se tendrá una reducción del 10,1% de PM, un 21,1% de HC y un 11% de CO, con un aumento del 2% en la emisión de NOx. Sin embargo, este último parámetro puede ser reducido mediante el empleo de aditivos y convertidores catalíticos en la corriente de exhaución [3][4].

Otro gran contaminante emitido por los motores al utilizar el diesel de origen fósil es el dióxido de azufre (SO₂) el cual depende directamente del contenido de azufre en el combustible. La Resolución 271/2006 de nuestro país establece un contenido

máximo de azufre en diesel de 1500 ppm, el cual es 30 veces mayor al límite vigente en Europa (Directiva 98/70/CE).

El biodiesel presenta un contenido de azufre extremadamente bajo (o nulo), lo cual lo convierte en una muy buen opción para reducir dichas emisiones al ser usado como aditivo en el diesel. El número de países que imponen el uso obligatorio del biodiesel en mezcla con el gasoil ha crecido continuamente en la última década. En el caso de Argentina se ha implementado, desde principios del corriente año, el corte obligatorio mínimo del 5%.

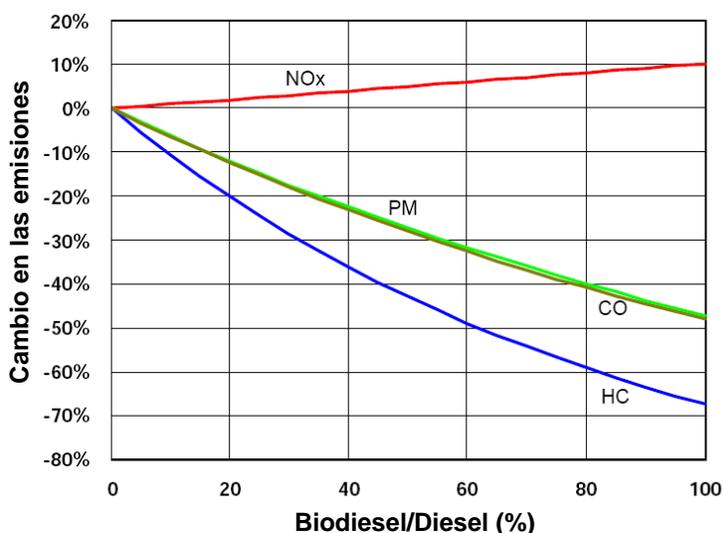


Figura 1-1. Cambio porcentual de las emisiones para distintas mezclas biodiesel / diesel.

De acuerdo al tipo de materia prima utilizada para producir el biodiesel, éste se denomina de primera, segunda o tercera generación. Los de primera generación corresponden a los que se obtienen a partir de aceites o grasas comestibles; los de segunda generación serán los producidos con materias primas no comestibles o residuos de alimentos; y los de tercera generación se realizan a partir de tecnologías nuevas, como por ejemplo algas.

El conflicto inherente en los biocombustibles de primera generación es justamente que su materia prima es también alimento, y que su utilización en alguna medida afecta el precio y la disponibilidad como alimento. Contrariamente, los

biocombustibles de segunda y tercera generación típicamente crecen en suelos marginales.

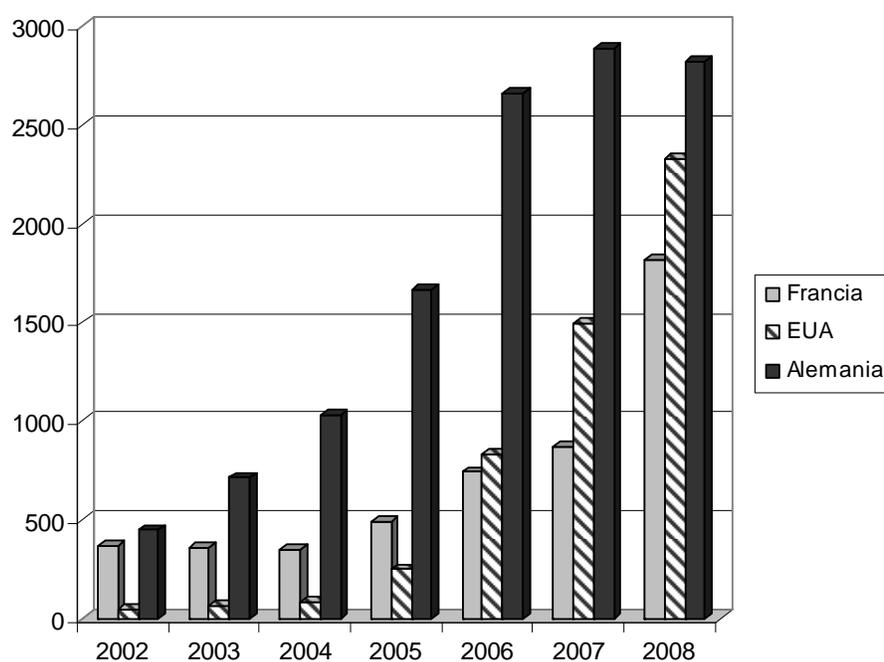
La Argentina tiene una gran ventaja comparativa en el mundo agropecuario por la calidad de sus suelos productores de alimentos. Es el tercer mayor productor de soja, primer exportador mundial de aceite de soja y está entre los cinco mayores productores de biodiesel del mundo. Respecto de la discusión alimentos-biocombustibles, en el caso de la soja la lógica es muy sencilla. Al moler porotos de soja se le extrae en el mejor de los casos entre el 18 y el 20% de aceite, y el restante 80% se convierte en expeller/harina de soja que se utiliza como comida animal o humana. En el caso de usarse prensas para la extracción de aceite, típicamente se obtiene solamente un 12-14% de aceite de los porotos de soja. Por lo tanto, no existe ninguna posibilidad de que un inversor o productor en el mundo siembre soja con la idea primaria de convertirla a biodiesel. Es el porcentaje más pequeño de aceite por hectárea entre todas las oleaginosas. La materia prima del biodiesel argentino, el aceite de soja, es un mero sub-producto de la industria de producción de proteína de soja. Cuanta más soja se produce (aún si fuera solamente para obtener su aceite para convertirlo en energía) más alimento se obtiene. Este mismo argumento no puede usarse con cualquier materia prima energética. Por ejemplo, en el caso del maíz se compite directamente con el alimento, ya que es el mismo maíz al que se le extraen los almidones y luego sus azúcares, los cuales se fermentan y destilan a etanol. Esta razón es la que lleva al gobierno estadounidense a impulsar los biocombustibles de segunda generación, causando gran consternación a la industria maicera de ese país [5].

1.2 Producción de biodiesel a nivel mundial

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 gas oil.

En la Figura 1-2 se muestra la evolución de la producción de biodiesel entre los años 2002 y 2008 de los tres mayores productores del mundo (Alemania, Estados Unidos (EUA) y Francia) [6][7]. En general se observa un sostenido aumento de la producción. En el caso de Alemania, ha disminuido notablemente su tasa de crecimiento en los últimos años.



Fuentes: European Biodiesel Board (Europa); National Biodiesel Board (Estados Unidos)

Figura 1-2. Evolución de los mayores productores de biodiesel del mundo en miles de toneladas, período 2002 – 2008

Europa ha sido y sigue siendo el mayor productor mundial de biodiesel. Sin embargo, padece de un exceso de capacidad instalada y no cuenta con suficiente materia prima. La *European Biodiesel Board* (EBB) ha reportado [6] que la capacidad instalada de la Unión Europea (UE) creció un 56% en 2008 y un 31% en 2009. En el año 2008 se produjo 7,788 millones de toneladas (Mt), pero su capacidad instalada era de 16 Mt, lo cual indica que más de la mitad de su capacidad estaba inoperativa

durante ese año. En Alemania, la capacidad instalada creció un 62% y 21% en el año 2007 y 2008 respectivamente, mientras que la producción sólo creció en un 8,6% en 2007 y decreció un 2,5% en 2008 (Figura 1-2). Mientras que la producción de Francia creció fuertemente, producto de metas de consumo interno más altas que el resto de la UE y de incentivos específicos para productores franceses.

La producción europea está migrando hacia el este (Polonia, Eslovaquia, Hungría y República Checa), donde se encuentra una mayor concentración de materia prima (aceite de colza principalmente).

Las tasas de crecimiento de varios países Latinoamericanos – específicamente Argentina, Brasil y Colombia en menor medida – es un claro indicador de que mientras predomine el biodiesel de primera generación, nuestra región presenta amplias ventajas al respecto.

Brasil ha logrado convertirse en el principal productor de biodiesel de la región. El liderazgo mundial de Brasil en la producción de etanol (a partir de caña de azúcar) ya es un dato conocido, pero los reportes de la Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles del Brasil (ANP) muestran que la producción de biodiesel tanto en 2007 como en 2008 fue mayor a la de Argentina [8]. Estos datos se muestran en la Tabla 1-1. A diferencia de nuestro país, el biodiesel brasileño es consumido en su totalidad internamente.

En los últimos años la producción de biodiesel en Argentina ha crecido de manera exponencial, mayormente debido a la instalación de plantas continuas de gran capacidad por parte de las principales aceiteras del país. Dado que en abril de 2010 se implementó el corte obligatorio del 5%, parte de la producción de biodiesel que era exportada, fue derivada al mercado interno. La exportación se inició con 168.400 t en 2007, 725.800 t en 2008 y 1.149.800 t en 2009 (a pesar de un incremento marcado en la capacidad instalada), lo cual la ubicó como el primer exportador [9].

Si bien no se cuenta con las cifras oficiales de la producción mundial de biodiesel del 2009, un informe de la Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER) [10] estima que Alemania mantuvo la posición dominante, aunque con un margen más estrecho. El segundo lugar lo ocupa Francia que cuenta con fuertes políticas internas de fomento. El tercer puesto mundial es para Brasil, seguido por los

EUA que presentó una caída en la producción respecto al 2008, y Argentina se mantuvo en el quinto lugar. En este informe también se estima que la UE no producirá suficiente biodiesel para cumplir su meta de un corte de 5,75% de biodiesel para el 2010 dado que muchas de sus plantas están cerradas.

Tabla 1-1. Producción mundial de biodiesel por países en miles de toneladas. Año 2007–2008

2007		2008	
Alemania	2.890	Alemania	2.819
EEUU	1.521	EEUU	2.327
Francia	872	Francia	1.815
Malasia	400	Brasil	1.027
Italia	363	Argentina	960
Brasil	356	Italia	595
Austria	267	Malasia	420
Argentina	180	Bélgica	277
Portugal	175	Polonia	275
España	168	Portugal	268

Fuentes: European Biodiesel Board (Europa); National Biodiesel Board (EEUU); ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (Brasil); *Malaysia Biofuels Annual Report 2009* del USDA (Malasia); *Indonesia Biofuels Annual Report 2009* del USDA (Indonesia), Cámara Argentina de Energías Renovables (Argentina)

En abril de 2010 se inició el corte obligatorio del 5% de biodiesel en el gasoil en nuestro país, para lo cual se estima un consumo de 860 mil toneladas durante este año, contando con una capacidad instalada de 2,4 Mt. Hasta mayo último, se exportaron 521 mil toneladas de biocombustible, con destino principal a Europa, según las estadísticas de la Cámara Argentina de Biocombustibles en base a datos de la aduana [9].

En nuestra región el biodiesel es producido principalmente a partir de aceite de soja. En los últimos 10 años Argentina ha triplicado la producción de aceite de soja [11],

lo cual la ha posicionado como el tercer productor a nivel mundial y el más grande exportador, como se observa en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2. Aceite de soja: Producción y comercio mundiales en miles de toneladas en 2008

Producción		Exportación		Importación	
Edos.Unidos	9.329	Argentina	5.781	China	2.727
China	7.045	Brasil	2.388	India	733
Argentina	6.627	Edos.Unidos	1.319	UE - 27	1.033
Brasil	6.160	Paraguay	262	Irán	545
UE - 27	2.667	UE - 27	333	Marruecos	421
India	1.426	Bolivia	150	Venezuela	370
Resto	4.299	Resto	614	Resto	4.580
<i>Total mundial</i>	<i>37.553</i>	<i>Total mundial</i>	<i>10.847</i>	<i>Total mundial</i>	<i>10.409</i>

Fuente: SAGPyA (Datos: SAGPyA y Foreign Agricultural Service – USDA)

China fue, en los últimos años, el principal comprador del aceite de soja argentino, hasta abril del 2010, donde dicho país restringió su compra. Si bien la exportación de este aceite ha crecido en otros mercados (India e Irán) [12], las principales aceiteras del país están contemplando la ampliación de sus plantas de biodiesel para aprovechar el excedente de aceite, adicionándole valor al producto.

1.3 Producción de biodiesel en Argentina

Nuestro país históricamente ha sido un exportador neto de naftas y un importador neto de gasoil, debido al tipo de petróleo extraído y a las particularidades en la operación técnica de las refinerías. Desde que comenzó la recuperación de la economía argentina tras la crisis del 2001-2002, el consumo de gasoil se ha incrementado continuamente. Debido a la escasa inversión en las refinerías de nuestro país, la cantidad de gasoil importado necesario para abastecer la demanda interna continúa en aumento.

En temporada de cosecha ya es conocida la falta de gasoil en el interior del país. El sector del agro, junto con el del transporte, representa la mayor parte del consumo de gasoil. Desde el 2003 hasta la fecha, la Argentina ha importado anualmente entre el 2,3% y el 6,3% de su demanda interna de gasoil, siendo mayor al 5% en los últimos cuatro años [13]. Por otro lado, la mayor parte del gasoil importado presenta un alto contenido de azufre.

La Ley de biocombustibles N° 26.093/2006 [14] ha implementado, desde abril del corriente año, el corte obligatorio del 5% de biodiesel en gasoil y el 5% de etanol en naftas, lo que reemplaza este nivel de importaciones de gasoil. Sin embargo, ya es un hecho el aumento del corte obligatorio al 7% a implementarse en los próximos meses, y más adelante sería llevado al 10%. Por un lado, el 5% resulta insuficiente para cubrir el total de la importación de gasoil, y por otro lado, la cantidad de biodiesel producida en el país supera ampliamente lo requerido por el corte obligatorio.

El espíritu de esta ley busca reducir la dependencia económica y geopolítica que genera la importación de combustibles fósiles. Así como también fomenta la generación de fuentes de trabajo y una mejor distribución de la riqueza, otorgándoles prioridad a los pequeños productores de biodiesel (PyMES) para volcar su producción hacia el mercado interno. Las PyMES se encuentran en desventaja a la hora de participar en los mercados de exportación. Un alto porcentaje de éstas no cuenta con materia prima propia, en algunos casos la logística se ve encarecida por las considerables distancias existentes entre las plantas, las aceiteras y los puertos de embarque, y estas plantas no producen en una escala suficiente como para competir directamente en el mercado internacional.

En la Tabla 1-3 se detalla la capacidad instalada de las 19 empresas registradas en la Secretaría de Energía [15] que participan del corte obligatorio, así como también la producción ofrecida y asignada para dicho corte para cada empresa.

En un estudio de la CADER [10] se dividió a la industria nacional de biodiesel en tres clases de acuerdo a la capacidad de producción y acceso a la materia prima, cada una con intereses divergentes. Aunque en algunos casos los límites entre ellas no son tan claros, no hay duda de que hay diferencias enormes entre ellos.

Tabla 1-3. Empresas productoras de biodiesel que participan del corte obligatorio

<i>en miles de toneladas/año</i>	Capacidad Instalada	Producción ofrecida para corte obligatorio	Producción asignada para corte ob. (por SE)	Producción disponible para exportación	% capacidad destinada al corte obligatorio
Renova	480	144	33,7	446,2	7%
Dreyfus	300	84	27,5	272,5	9%
Patagonia Bioenergía	250	84	33,1	216,9	13%
Ecofuel	220	72	29,1	190,9	13%
Unitec	220	220	113,1	106,9	51%
Viluco	200	200	108,6	91,4	54%
Explora	120	120	89,1	30,9	74%
Molinos	100	36	27,8	72,2	28%
Diaser	96	96	79,5	16,5	83%
Biomadero	72	48	44,1	27,8	61%
Vicentin	64	24	24	40,1	37%
Aripar	50	50	50	0	100%
AOMSA	48	48	48	0	100%
Maikop	40	40	40	0	100%
Rosario Bioenergy	36	36	36	0	100%
Diferoil	30	30	30	0	100%
Pitey	18	18	18	0	100%
Soyenergy	18	18	18	0	100%
Ecopor	10,2	10,2	10,2	0	100%
TOTALES	2372,2	1388,2	859,8	1.512,4	

Fuente: Resolución 7/10 de Secretaría de Energía

El grupo más exitoso está conformado por las grandes aceiteras que poseen plantas propias de biodiesel: cuentan con ubicaciones estratégicas sobre los puertos, un excelente acceso a capital de trabajo, un nivel de profesionalismo muy alto y redes internacionales de logística y producción altamente desarrolladas. Pero por sobre todo, tienen acceso a la materia prima: el aceite de soja. Este grupo se denomina **Aceiteras Grandes** y se encuentran emprendimientos como Vicentin; Renova (Vicentin junto con Glencore); Ecofuel (Aceitera General Dehesa y Bunge); LDC Argentina (Dreyfus); y Molinos Rio de la Plata. La capacidad instalada de este grupo supera el millón de toneladas/año y representa más de la mitad de la producción nacional. Estas plantas se encuentran trabajando al 100% de su capacidad, con firmes intenciones de ampliarlas. Todas estas empresas están situadas en la Provincia de Santa Fe, donde se concentra más de las tres cuartas partes de la producción de todo el país (Figura 1-3).

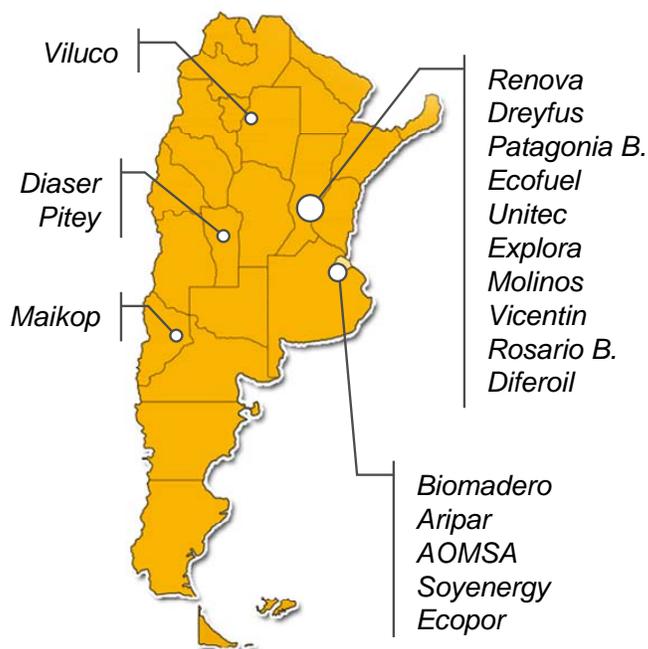


Figura 1-3. Ubicación de las plantas productoras de biodiesel registradas en la Sec. Energía.

El segundo grupo está conformado por plantas de gran capacidad pero que no están directamente asociadas con una aceitera, por lo que no cuentan con materia prima propia. Este grupo es denominado **Independientes Grandes**. Al igual que el

primer grupo, cuentan con fuertes inversiones y plantas de excelente calidad, típicamente de tecnología extranjera (Lurgi, Desmet y Wesfalia principalmente). La mayoría de estos emprendimientos trabaja bajo acuerdos de tipo fasón para las aceiteras. Entre estas se encuentran empresas como Unitec, Explora, y Patagonia Bioenergía.

El tercer grupo es el más castigado y corresponde a las plantas medianas y pequeñas, denominada ***Independientes Chicos***. Típicamente están ubicadas lejos de los puertos o de accesos troncales a las materias primas y fabricadas con tecnología nacional. En este grupo se encuentran Soyenergy, Biomadero, Diaser y Pitey, entre varios más. Estos emprendimientos están aplicando casi la totalidad de su producción hacia el corte obligatorio (Tabla 1-3). Mientras que los Independientes Grandes aportan el 46% de su capacidad instalada y las Grandes Aceiteras menos del 25%, permitiéndoles enfocarse al mercado de exportación donde mantienen claras ventajas competitivas en relación al resto.

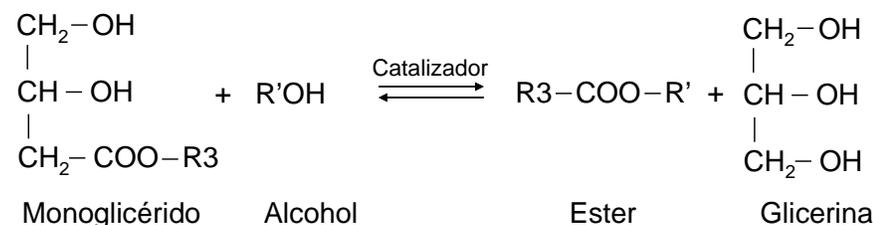
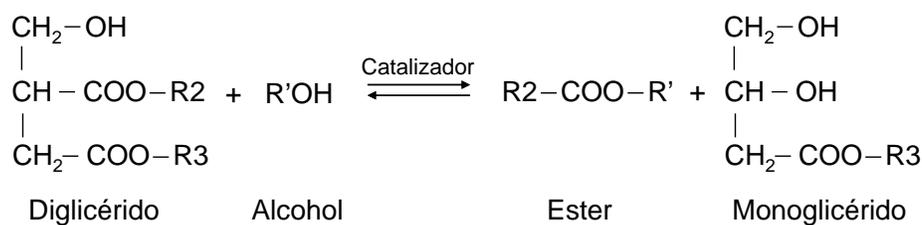
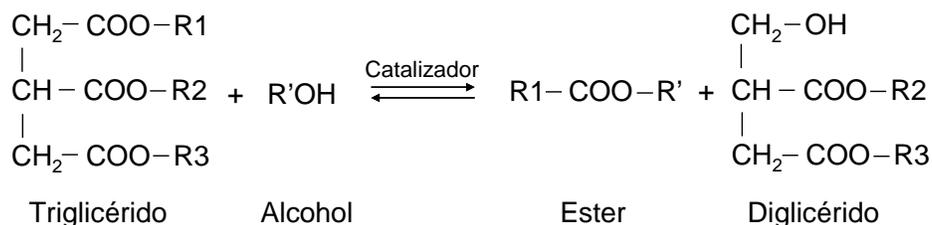
En el registro de empresas elaboradoras de biocombustibles de la Secretaría de Energía [15], sólo figuran 21 empresas productoras de biodiesel, de las cuales 19 participan del corte obligatorio. Existen otras pequeñas plantas, orientadas principalmente al autoconsumo, que aún no han sido registradas.

1.4 Proceso de producción de biodiesel

Este combustible se obtiene a partir de aceites y grasas vegetales o animales de cualquier tipo. Estos están constituidos principalmente por triglicéridos (~95%) y pueden contener en distintas proporciones ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos, fosfolípidos e insaponificables, entre otros.

Comúnmente el biodiesel es obtenido mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta, típicamente metanol o etanol. Para obtener velocidades de conversión razonables es necesario utilizar catalizadores [16][17]. Las reacciones involucradas ocurren de manera consecutiva como se observa en el siguiente esquema (Ec. 1.1). El triglicérido pierde una cadena carboxílica que es

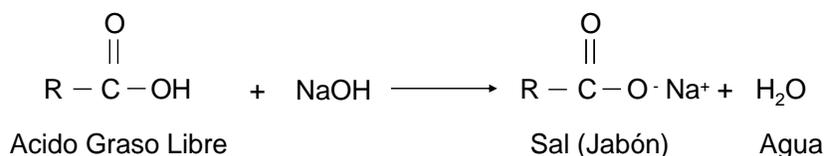
transformada en ester (metílico o etílico dependiendo del alcohol utilizado), generando un diglicérido. Éste reacciona nuevamente generando otro ester y el monoglicérido, que luego se transforma en glicerina y ester.



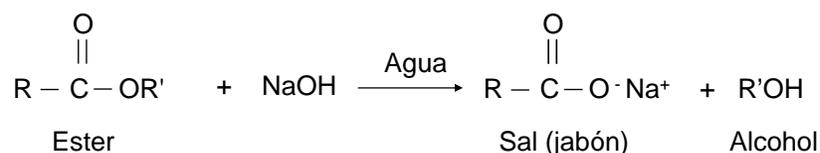
Ec. 1.1. Reacciones de transesterificación de los glicéridos con alcoholes de cadena corta.

Los catalizadores pueden ser básicos o ácidos, siendo los primeros ampliamente utilizados ya que presentan altas velocidades de reacción en condiciones moderadas. Sin embargo, los catalizadores básicos presentan el inconveniente de producir jabones, ya sea por neutralización de los ácidos grasos presentes en la materia prima (Ec. 1.2), o bien por saponificación de los glicéridos cuando se tiene presencia de agua en el sistema reaccionante (Ec. 1.3). La formación de jabones es indeseable ya que consume parcialmente el catalizador, dificulta las etapas de separación y purificación del biodiesel, y disminuye el rendimiento del proceso [18]. Es por ello que la materia prima utilizada para la producción de biodiesel con catálisis básica debe presentar el

menor contenido posible de ácidos grasos libres y humedad. Sin embargo, es posible utilizar otras materias primas no refinadas o con alto contenido de acidez o fosfolípidos para la obtención de biodiesel. En este caso será necesario utilizar otro proceso de producción, distinto al convencional realizado con catálisis básica. Estos procesos serán discutidos en la próxima sección (1.5 *Materias primas alternativas*).



Ec. 1.2. Reacción de neutralización de los ácidos grasos.



Ec. 1.3. Reacción de saponificación del grupo ester (ya sean glicéridos o metil ester).

Para materias primas refinadas, o parcialmente refinadas, luego de finalizada la etapa de reacción se produce la separación de fases. Dichas fases serán llamadas *biodiesel* y *glicerina*. La *fase glicerina* es rica en este compuesto, y por el hecho de ser la fase más polar, concentra una mayor proporción de metanol, jabones, catalizador y otras impurezas. Si bien la denominada *fase biodiesel* está compuesta principalmente por ésteres, en menor proporción contiene metanol, glicerina disuelta, catalizador, jabones y mono-, di- y triglicéridos no reaccionados, entre otros. Algunas de estas impurezas deben ser extraídas a fin de cumplir con las especificaciones del combustible para el correcto funcionamiento del motor, y un manipuleo seguro.

Las etapas de purificación consisten esencialmente en operaciones de evaporación, extracción (comúnmente llamado *lavado*) y secado. La secuencia en que se realizan estas operaciones variará de acuerdo a las alternativas tecnológicas disponibles, lo cual depende fuertemente de la escala de producción.

1.4.1 Plantas de gran escala

Las principales aceiteras del país han instalado plantas continuas de biodiesel de gran capacidad (100.000 – 480.000 t/año) que requieren de materias primas de muy buena calidad, con una acidez del orden del 0,1%. De hecho, en estos casos, el aceite se obtiene por extracción con solvente y luego se realizan etapas de refinación parcial.

Este tipo de plantas típicamente presentan la configuración que se esquematiza en la Figura 1-4. Cada una de las operaciones aquí mostradas de manera simplificada, puede constar de una o varias etapas. Luego de la reacción y decantación, la fase biodiesel (FB) separada es lavada. El primer lavado se realiza con una solución ácida, neutralizando el catalizador y transformando los jabones presentes en ácidos grasos. En esta operación también se extrae el metanol y la glicerina de la fase biodiesel. Generalmente se realiza una etapa de lavado con agua para terminar de extraer las impurezas. Posteriormente se realiza el secado para eliminar el agua, obteniendo el biodiesel final purificado.

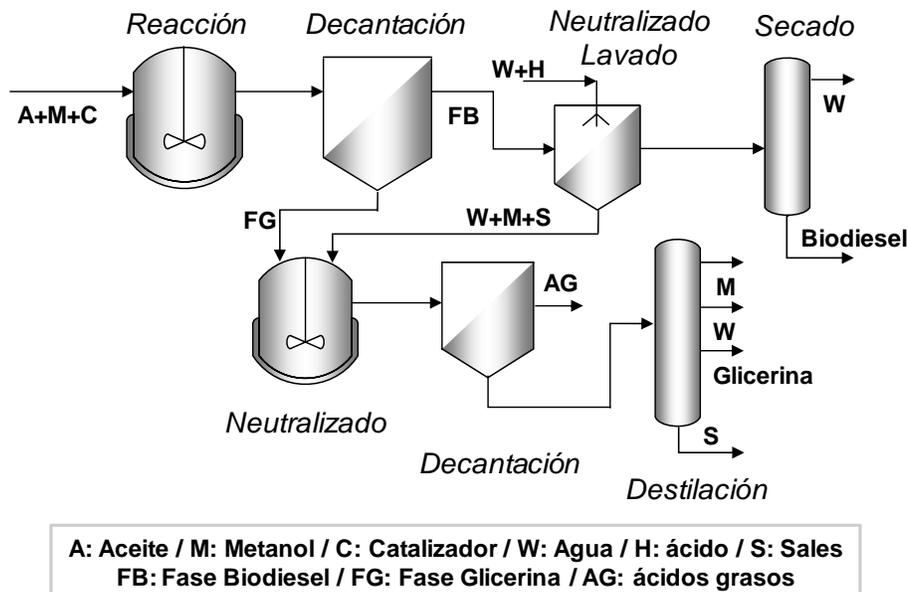


Figura 1-4. Esquema de proceso comúnmente utilizado en plantas de gran tamaño.

La fase glicerina separada de la decantación, de pH muy alcalino, es colectada junto con las aguas provenientes de las etapas de lavado, típicamente ácidas. Ambas

corrientes son mezcladas y neutralizadas. Los jabones se transforman en ácidos grasos, generando una nueva fase la cual será separada luego de la decantación. Esta fase rica en ácidos grasos puede ser comercializada para otras aplicaciones, o bien transformada en biodiesel como se discutirá más adelante. El resto estará contenido en la fase acuosa que tendrá todo el metanol excedente de la reacción y la glicerina formada durante la misma.

En este tipo de plantas se cuenta con grandes torres de destilación donde se recupera el metanol y el agua, que serán reutilizados en el proceso. También se destila la glicerina que es luego comercializada, generalmente como glicerina cruda (o grado técnico) con un contenido entre 80 y 85%. Sólo la planta de mayor capacidad del país (*Renova*) cuenta con una etapa de refinación de la glicerina (>98,5%). Dicha planta elabora anualmente 480.000 toneladas de biodiesel, 50.000 toneladas de glicerina refinada y 60.000 toneladas de glicerina cruda. El único desecho generado en este tipo de plantas serán sales con algunas impurezas.

1.4.2 Plantas de pequeña y mediana escala

Muchas de las alternativas tecnológicas empleadas a gran escala no resultan viables en plantas de menor escala, principalmente desde el punto de vista económico. En la Figura 1-5 se esquematiza la secuencia típica seguida en plantas de pequeña y mediana escala. En este tipo de emprendimientos difícilmente se cuenta con torres de destilación capaces de separar metanol, agua y glicerina. Es por ello que la secuencia en que se realizan las operaciones de purificación se modifica con respecto a lo visto antes. Luego de la reacción y decantación, a la fase biodiesel separada se le realiza la evaporación del alcohol excedente de la reacción para su reutilización. Posteriormente la fase biodiesel es lavada, neutralizando el catalizador y los jabones, y finalmente secada obteniendo el biodiesel final.

Aún quedan dos corrientes por resolver, la fase glicerina y las aguas de lavado. Aquí aparecen varias alternativas que dependerán de las tecnológicas disponibles para cada escala de producción (pequeña y mediana) y la necesidad de tratar los efluentes. En algunos casos la fase glicerina es utilizada directamente como combustible en la caldera, mientras que en otros se busca aprovechar los ácidos grasos y la glicerina

como aditivo de alimentos para animales (típicamente en emprendimientos de autoconsumo). En este último caso será necesario retirar todo el metanol debido a su carácter tóxico. En estos casos, el metanol remanente en la fase glicerina es menor a 100 ppm.

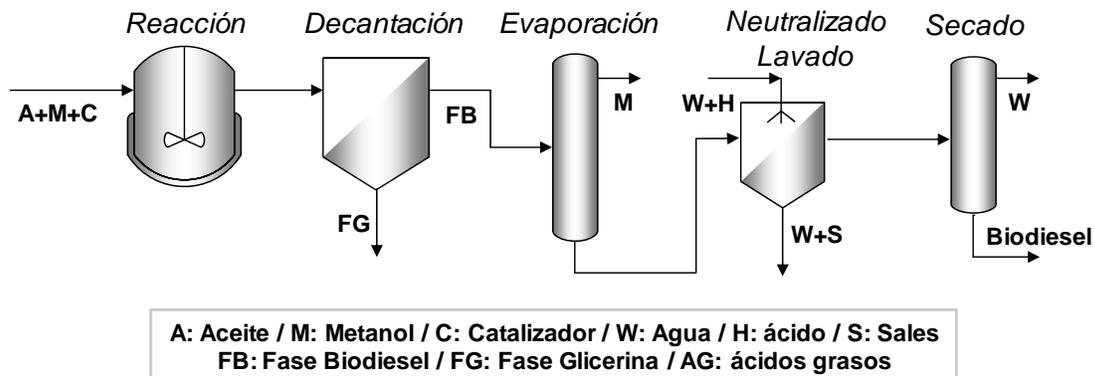


Figura 1-5. Esquema de proceso comúnmente utilizado en pequeña y mediana escala.

El metanol contenido en la fase glicerina representa más de la mitad del alcohol presente en el sistema (dependiendo del exceso de alcohol utilizado), por lo que resulta conveniente recuperarlo, siguiendo el esquema de la Figura 1-6. La fase glicerina evaporada, se puede neutralizar aprovechando la acidez de las aguas de lavado. Posteriormente se separa la fase rica en ácidos grasos y por el otro lado se tiene una fase acuosa rica en glicerina y sales. En pequeña escala esta fase acuosa podrá ser utilizada para riego, mientras que a mayor escala convendrá evaporar el agua, concentrando la glicerina para su comercialización.

En pequeña escala, el aceite es extraído por prensada y contiene un alto nivel de acidez, fosfolípidos y humedad. Estas materias primas producen altos contenidos de jabones durante la reacción de transesterificación, lo cual genera inconvenientes al utilizar los procesos convencionales de purificación. Para estas instalaciones se presenta el reto de obtener un biodiesel de buena calidad a partir de un aceite vegetal no refinado, y además, con la menor cantidad posible de efluentes.

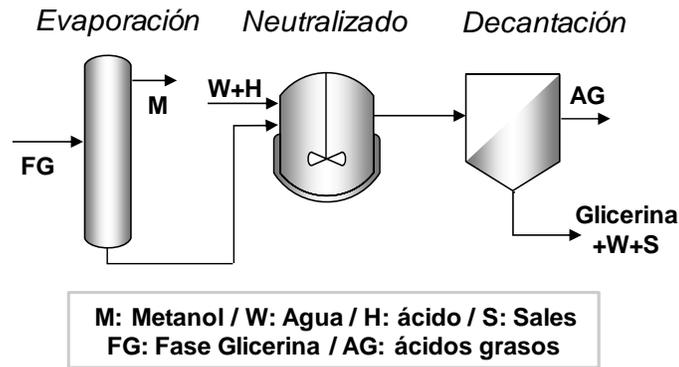


Figura 1-6. Esquema de purificación comúnmente utilizado en pequeña y mediana escala.

En esta tesis se estudia una alternativa a los procesos de purificación existentes, lo cual se esquematiza en la Figura 1-7. La secuencia propuesta consiste en evaporar el metanol excedente de la reacción, antes de realizar la separación de fases. Esta alternativa presenta algunas ventajas. Por un lado, concentra los jabones y otras impurezas en la fase glicerina, lo cual facilita la purificación de la fase biodiesel, y por otro lado permite recuperar el metanol presente en la fase glicerina. Sin embargo, el hecho de retirar el metanol sin realizar la separación de fases puede favorecer las reacciones inversas a las producidas en el reactor (Ec. 1.1), dependiendo de las condiciones utilizadas. Estos aspectos serán discutidos en el Capítulo 6.

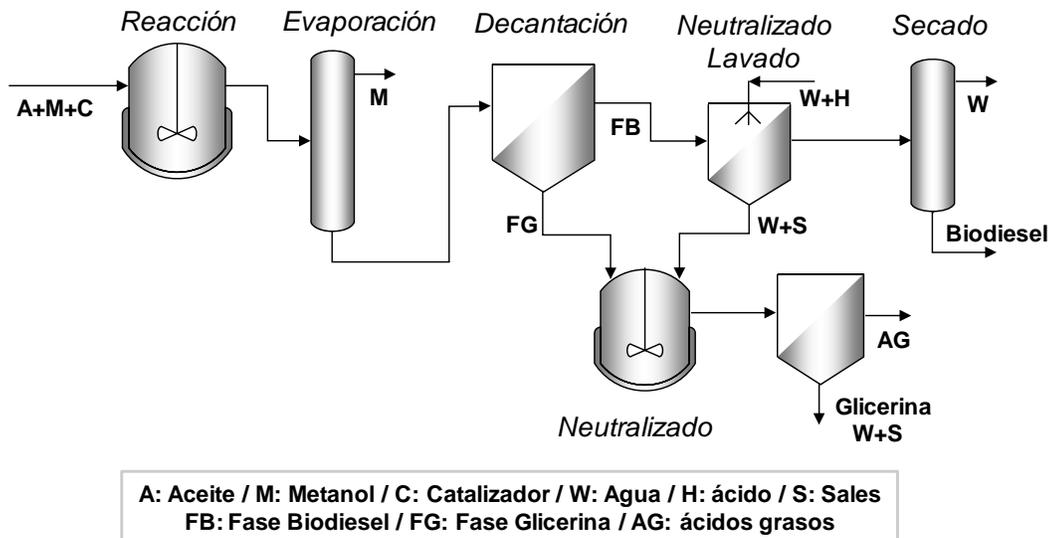


Figura 1-7. Esquema del proceso alternativo estudiado

Luego de evaporar el metanol de ambas fases, se realiza la separación de las mismas. La fase biodiesel es luego neutralizada y lavada sin inconvenientes, y posteriormente secada. La fase glicerina puede ser neutralizada, de manera similar a lo visto más arriba. Sin embargo, en este caso se logra recuperar un alto porcentaje del metanol excedente de la reacción (80-90%), de manera más eficiente que en el caso anterior.

1.5 Materias primas alternativas

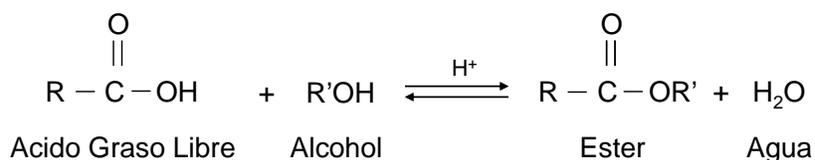
Las materias primas de menor valor comercial suelen ser aquellas que presentan alto contenido de ácidos grasos libres. Dependiendo del nivel de acidez de la materia prima habrá varias alternativas de procesamiento de la misma.

1.5.1 Materias primas de alta acidez (>5% -gr Ácido graso/100 gr)

El proceso de producción convencional de biodiesel con catálisis básica homogénea no puede ser utilizado con este tipo de materias primas, debido a que se produciría una excesiva formación de jabones. Lo más conveniente en este caso será realizar una etapa de esterificación como etapa previa a la transesterificación convencional. La reacción de esterificación transforma los ácidos grasos libres en ésteres (Ec. 1.4), reduciendo la acidez de la materia prima y aumentando el rendimiento del material. Como ejemplo de este tipo de materias primas se pueden mencionar los fondos de tanque, aceites usados de cocina, grasas de pollo y cerdo, aceites de coco, etc., así como también subproductos de algunos procesos, como la fase rica en ácidos grasos obtenida de la acidificación de jabones del proceso de producción de biodiesel que se mencionó en la sección anterior.

La reacción de esterificación es extremadamente lenta en ausencia de catalizador [19]-[21], por lo que se lleva a cabo con catálisis ácida, siendo el más utilizado el ácido sulfúrico [16][22][23][24]. Dentro de los catalizadores homogéneos también se ha estudiado el uso del ácido clorhídrico, ácidos organosulfónicos,

trifluoruro de boro y ácido fosfórico [21]. El uso de catalizadores heterogéneos también se ha reportado [24]-[31]. Si bien en algunos casos se obtienen buenos resultados, se requiere de condiciones de reacción muy exigentes lo cual limitará la aplicación industrial de los mismos.



Ec. 1.4. Reacción de esterificación de los ácidos grasos

En las condiciones habituales en que es realizada la esterificación (catálisis ácida, a presión atmosférica y temperaturas cercanas al punto de ebullición del alcohol), la conversión de la reacción de transesterificación de los glicéridos presentes (Ec. 1.1) es muy baja [24] comparadas con la esterificación. Los estudios de esterificación publicados hasta el momento no tienen en cuenta la transesterificación de triglicéridos en medio ácido.

El objetivo de esta etapa será disminuir la acidez a valores menores al 2% (gr. de ácido oleico / 100 gr. de muestra), preferentemente menores al 1%, para proseguir con la etapa de transesterificación convencional, sin una excesiva formación de jabones.

En esta tesis se estudia en profundidad la reacción de esterificación de materias primas de alta acidez, y en general de bajo valor comercial. Se realizaron estudios con catálisis homogénea, utilizando distintos alcoholes, presentados en el Capítulo 4. Con los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos se realiza la estimación de los parámetros correspondientes, y luego se utilizan para predecir la evolución de la acidez en diferentes condiciones experimentales. Se estudia la reacción de esterificación, teniendo en cuenta otras posibles reacciones, como la conversión de los triglicéridos por transesterificación y/o hidrólisis con catálisis ácida, entre otras. Parte de estos resultados han sido publicados recientemente [25].

Por otro lado, se realizaron estudios preliminares de la reacción de esterificación de ácidos grasos con catalizadores sólidos ácidos en reactor presurizado, presentados en el Capítulo 5. La importancia de la utilización de catalizadores heterogéneos en reemplazo de los ácidos minerales líquidos actualmente empleados, radica en la sustitución de estos peligrosos y corrosivos ácidos, así como también en simplificar las etapas de purificación del proceso de producción de biodiesel. Estas experiencias se realizaron con el fin de obtener resultados comparativos de la cinética de reacción de los catalizadores sólidos con respecto a los homogéneos. Otro aspecto importante a analizar fue la desactivación y regenerabilidad de estos catalizadores, lo cual prácticamente no ha sido estudiado antes.

1.5.2 Materias primas de baja acidez (< 2%)

Este nivel de acidez típicamente lo presentan los aceites crudos sin refinar, así como también materias primas de alta acidez luego de la etapa (una o más) de esterificación, como se mencionó anteriormente.

Para este nivel de acidez (orden del 1%) en general lo más conveniente será reaccionar directamente dicha materia prima de manera convencional con catálisis básica. Aunque durante la reacción se formen jabones, el proceso de purificación alternativo propuesto en la sección anterior (1.4) permite producir un biodiesel que cumpla con las especificaciones de calidad.

La influencia de los ácidos grasos libres, en pequeñas cantidades, en la reacción de transesterificación con catálisis básica ha sido estudiado por varios autores, tanto para catálisis homogénea [16][32][33], como para heterogénea [34], y sólo algunos de ellos proponen límites máximos de acidez (<1%) para obtener conversiones razonables en la reacción [19][35]. Algunos autores [18] adjudican la capacidad de distintos catalizadores básicos homogéneos de ser más o menos formadores de jabones basándose en el rendimiento de biodiesel (respecto al aceite original), pero no se han encontrado publicaciones que cuantifiquen la capacidad de formar jabones de los distintos catalizadores básicos.

En el Capítulo 6 se estudia la producción de biodiesel a partir de aceite de soja crudo con distintos niveles de acidez y aceite refinado. Se utilizan diferentes

catalizadores (KOH, NaOH, KCH_3O , $NaCH_3O$), evaluando la eficiencia de éstos para la reacción de transesterificación y las reacciones paralelas de saponificación. Se cuantifica la cantidad de jabones en cada etapa del proceso, encontrando diferencias significativas entre ellos. Emprendimientos de mediana y baja escala, en general llevan a cabo la producción de biodiesel con aceite crudo, lo cual puede tener algunas complicaciones en el proceso, tanto por la acidez inicial de la materia prima, como por el contenido de fosfolípidos. El tipo de catalizador aparece como una de las variables importantes a fin de diseñar adecuadamente estos procesos. No se encontraron publicaciones que reporten el impacto de los distintos catalizadores de forma cuantitativa, no solo en la reacción, sino a lo largo del proceso, de manera de poder evaluar el más conveniente para el proceso global.

1.5.3 Materias primas de acidez intermedia (entre 2 y 5%)

Para este tipo de materias primas se tendrá una relación de compromiso, ya que generaría muchos jabones e inconvenientes utilizarla como tal en la reacción de transesterificación con catálisis básica. Por lo que en general resulta conveniente realizar una neutralización de los ácidos grasos libres, perdiendo esa fracción de la materia prima, en lugar de realizar la etapa de esterificación para convertir menos del 5% del material presente.

1.6 Control de calidad

Algunos de los parámetros exigidos en los estándares de calidad del biodiesel, son de gran importancia, tales como el contenido de glicerina total y libre. Las normas internacionales establecen el uso de técnicas cromatográficas para su determinación, lo cual es inaccesible para plantas de pequeña y mediana escala debido a los costos del equipo, los reactivos y su mantenimiento, así como también la necesidad de personal calificado. En esta tesis se presenta un procedimiento volumétrico alternativo para el análisis de glicerina total y libre (Capítulo 3). El método propuesto no requiere

equipamientos costosos ni complejos en su operación. Ha sido probado ampliamente en nuestro laboratorio, en controles interlaboratorios internacionales, y se encuentra publicado [36]. Este método permite realizar los controles de producción necesarios, con equipamiento de laboratorio que se encuentra al alcance de pequeños productores, de hecho, ya ha sido implementado exitosamente por alguno de ellos.

1.7 Referencias

- [1] U.S. Environmental Protection Agency. "National Air Quality and Emissions" Trend Report 2003 EPA 454/R-03-005
- [2] U.S. Environmental Protection Agency. "A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions" Draft Technical Report 2002. EPA420-P-02-001
- [3] Wang, W., Lyons, D., Clark, N., Gautam, M. – *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 933
- [4] Costa Neto, P., Rosi, L., Zagonel, G., Ramos, L. – *Quimica Nova* 23 (2000) 531
- [5] Cámara Argentina de Energías Renovables. "La Argentina y los biocombustibles de segunda y tercera generación" <http://www.argentinarenovables.org/archivos/BiocombustiblesGeneraciones.pdf>
- [6] European Biodiesel Board. Statistics. <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- [7] National Biodiesel Board. "U.S. Biodiesel Production Capacity" 2009 http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Graph_Slide.pdf
- [8] Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles del Brasil. "Producción de Biodiesel" <http://www.anp.gov.br>
- [9] Cámara Argentina de Biocombustibles http://www.carbio.com.ar/es/?con=bi_estadisticas
- [10] Cámara Argentina de Energías Renovables. "Estado de la industria argentina de biodiesel: Reporte segundo cuatrimestre 2009" <http://www.argentinarenovables.org/archivos/BiodieselSegundoCuatrimestre2009.pdf>

-
- [11] Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Estadísticas del Aceite de Soja. http://www.alimentosargentinos.gov.ar/oleaginosos/estadisticas/Estadisticas_Aceite_de_soja.pdf
- [12] Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Informes – Oleaginosas. http://www.alimentosargentinos.gov.ar/oleaginosos/Informes/mensuales/IM_olea_2010_05May.pdf
- [13] Cámara Argentina de Energías Renovables. " Estado de la industria argentina de biodiesel: Reporte Primer Trimestre 2009" <http://www.argentinarenovables.org/archivos/AnalisisSituacionBiodiesel2009.pdf>
- [14] Ley de biocombustibles Nº 26.093/2006 <http://www.infoleg.gov.ar/infolegInternet/anexos/115000-19999/116299/norma.htm>
- [15] Empresas productoras de Biodiesel registradas en la Secretaría de Energía <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3035>
- [16] Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. - J. Am. Oil. Chem. Soc. 61 (10) 1638 (1984)
- [17] Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J. – Ind. Crops and Products 8, 29 (1998)
- [18] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. - Bioresource Technology 92, 297 (2004)
- [19] Canacki, M., Van Gerpen, J. – Trans. ASAE 44, 1429 (2001)
- [20] Berrios, M., Siles, J., Martín, M.A., Martín, A. – Fuel 86, 2383 (2007)
- [21] Kocsisová, T., Cvengros, J., Lutisan, J. – Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107, 87 (2005)
- [22] Crabbe, E., N-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A. – Process Biochemistry 37, 65 (2001)
- [23] Freedman, B., Butterfield, R., Pryde, E. – JAOCS 63 (10) 1375 (1986)
- [24] Canacki, M., Van Gerpen, J. – Trans. ASAE 42, 1203 (1999)
- [25] Pisarello, M.L., Dalla Costa, B., Mendow, G., Querini, C.A. – Fuel Processing Technology 91, 1005 (2010)
- [26] Omota, F., Dimian, A.C., Bliet, A. - Chem. Eng. Sci. 58, 3175 (2003)
- [27] Yadav, G.D., Murkute, A.D. - J. Catal. 224, 218 (2004)
- [28] Juan, J.C., Zhang, J., Jiang, Y., Cao, W., Yarmo, M.A. – Catal. Lett. 117,153 (2007)

- [29] Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.Y., Shanks, B.H. – J. of Catal. 219, 329 (2003)
- [30] Mbaraka, I.K., Shanks, B.H. – J. of Catalysis 229, 365 (2005)
- [31] Chen, X., Xu, Z., Okuhara, T. – Appl.Catal. A 180, 261 (1999)
- [32] Feuge, R.O., Grose, T. – JAOCS 26, 97 (1949)
- [33] Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A. – Trans. ASAE 41, 1261 (1998)
- [34] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. – Fuel 86, 906 (2007)
- [35] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. -
Ing. Eng. Chem. Res. 44, 5353 (2005)
- [36] M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa, N.S. Veizaga, C.A. Querini – Ing. Eng. Chem.
Res. 49, 8935 (2010)

CAPÍTULO 2

Experimental

2.1 Introducción

En el desarrollo de esta tesis se ha estudiado la producción de biodiesel con materias primas de origen muy variado, tales como grasas y aceites refinados comestibles, aceites crudos de distintas calidades, así como también con subproductos de otros procesos o industrias que pueden ser aprovechados para generar este combustible.

Los procedimientos utilizados para la obtención de biodiesel dependerán del tipo de materia prima, y fundamentalmente del nivel de ácidos grasos libres presentes en la misma, como se describió en el Capítulo 1. Para las materias primas de mayor acidez se realizaron reacciones de esterificación con catálisis ácida, y para las materias primas refinadas o de menor acidez se llevaron a cabo reacciones de transesterificación con catálisis básica. El equipamiento y las condiciones en que se realizan las distintas experiencias serán detallados en este capítulo, así como también los análisis realizados en cada etapa del proceso, desde la materia prima hasta el biodiesel final.

2.2 Materias primas y reactivos

Los materiales utilizados para la obtención de biodiesel son los siguientes:

- Materias primas refinadas comestibles: aceites de girasol, maíz y soja, y grasas vacunas.
- Materias primas de baja acidez: aceites crudos de soja con distintos niveles de acidez y fosfolípidos. En estos casos, la acidez (A) expresada como gr de ácido oleico /100 g, es menor a 2.
- Materias primas ácidas: grasa vacuna (A=48,7), de pollo (A=62), de cerdo (A=9), muestras de oleínas (A=34 y A=18,8), aceite de coco (A=65), aceite usado de cocina (A=8), ácidos grasos concentrados de tall oil (subproducto de la industria celulósica) y ácidos grasos de la industria del jabón o purificación de la fase glicerina.

También se ha acidificado en el laboratorio aceites refinados, por saponificación seguido de neutralización (A= 17 y A=18), y se han preparado distintas mezclas de aceite / ácidos grasos / metil ésteres (biodiesel).

Dependiendo de la calidad y el nivel de impurezas de la materia prima puede ser necesaria una etapa de purificación o pretratamiento, la cual por ejemplo puede incluir: filtrado, desgomado y/o secado.

- Los alcoholes estudiados en esta tesis fueron:
 - Alcohol metílico absoluto 99,8% Pro-análisis
 - Alcohol etílico absoluto 99,5% Pro-análisis
 - Alcohol etílico 96% (mezcla azeotrópica con agua).
- En el caso de los catalizadores se trabajó con:
 - *Catalizadores ácidos:*
 - homogéneos: - ácido sulfúrico 98%
 - ácido metanosulfónico
 - heterogéneo: - HY-340 (óxido de niobio hidratado)
 - Sílice Mesoporosa (SBA-15)
 - funcionalizada
 - *Catalizadores básicos:*
 - homogéneos: - hidróxido de sodio
 - hidróxido de potasio
 - metóxido de sodio
 - metóxido de potasio

2.3 Obtención del biodiesel

2.3.1 Reacción de Esterificación

El objetivo de esta etapa de reacción es convertir en biodiesel los ácidos grasos libres presentes en las materias primas ácidas, reduciendo la acidez del material. Esta etapa se realiza en forma previa a la transesterificación. La reacción

de esterificación se lleva a cabo con alcohol y catálisis ácida. Si con una etapa de reacción no se logra bajar el contenido de ácidos grasos libres a por lo menos una acidez de 2 (gr. ácido oleico/100 gr. muestra), será necesaria una segunda reacción con catálisis ácida, o bien sucesivas etapas para llegar a la acidez deseada. En este caso se partirá de la fase orgánica separada de la etapa anterior, agregando nuevamente alcohol y catalizador, en proporciones que pueden o no ser iguales que en la primera etapa. Luego de finalizada la reacción y si la acidez es menor a 2, la fase orgánica separada se somete a la etapa de catálisis básica (transesterificación).

2.3.1.1 Reacción a presión atmosférica

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch con reflujo, en un baño de agua a la temperatura de trabajo (30, 60 y 70°C). El sistema se mantiene con muy buena agitación, dada por un agitador magnético.

El balón de reacción cuenta con una salida lateral por donde se realiza la toma de muestras. Esta salida cuenta con un refrigerante para evitar la evaporación del alcohol de la mezcla reaccionante, como se observa en la siguiente figura:

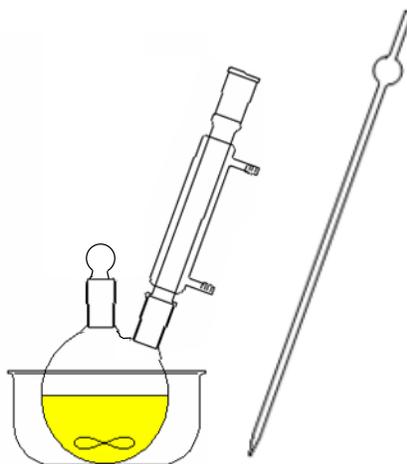


Figura 2-1. Balón de reacción con salida lateral refrigerada para toma de muestras.

En un primer paso se termostatiza el aceite y luego se realiza el agregado del alcohol junto con el catalizador. El instante en que es agregado el alcohol-catalizador es considerado el punto inicial de la reacción y por ende para la toma de muestras.

2.3.1.2 Reacción de Esterificación en reactor presurizado

Las experiencias se realizaron con el fin de analizar la cinética de reacción usando catalizadores sólidos ácidos. Se estudiaron el óxido de niobio hidratado (HY-340 provisto por CBMM) y la sílice mesoporosa (SBA-15) funcionalizada con grupos sulfónicos. Estos resultados se compararán con los obtenidos con el ácido sulfúrico.

La reacción se lleva a cabo en un reactor presurizado de acero inoxidable. Los reactivos se cargan inicialmente a temperatura ambiente, se cierra el reactor y se comienza a ejecutar el programa de temperatura, que incluye una rampa de calentamiento, luego 2 hs a la temperatura de reacción, y finalmente el enfriamiento.

En una primera etapa se realizaron experiencias exploratorias en un reactor con agitación magnética sin muestreador, por lo que sólo se tienen valores de conversión final. En una segunda etapa, se utilizó un reactor Parr (modelo 4842), el que cuenta con sistema de muestreo, por lo que se realizaron análisis durante la evolución de la reacción.

2.3.2 Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación se lleva a cabo usando grasas o aceites neutros o de baja acidez. La fracción triglicérido/éster proveniente de la etapa de esterificación puede también ser la alimentación al reactor de transesterificación. Los triglicéridos presentes en la muestra son los que participarán de la reacción de transesterificación junto con el alcohol, para producir los ésteres (biodiesel) y la glicerina correspondiente. El catalizador utilizado en este caso es básico, típicamente hidróxidos o metóxidos de sodio o potasio.

Las reacciones se realizan en un reactor de vidrio a presión atmosférica en forma análoga a lo descrito para la reacción de esterificación (sección 2.3.1.1)

2.3.3 Purificación del biodiesel

Luego de la reacción, y una vez alcanzada la conversión deseada, se llevan a cabo una serie de etapas de purificación con el fin de obtener un combustible de

acuerdo a lo estipulado por las normas nacionales (Resolución N° 06/2010 [1]) e internacionales (ASTM D-6751 [2] y EN 14214 [3]).

Las etapas de purificación contemplan distintas operaciones unitarias como decantación, evaporación, lavado y secado. Se han estudiado las condiciones óptimas de operación de cada una de ellas, así como las posibles secuencias en que se realizan. De hecho, no hay una única opción de funcionamiento de cada etapa ni de una secuencia dada, sino que dependerá principalmente de la escala de producción y del tipo de materia prima utilizada. Estos aspectos se discutirán en profundidad en el Capítulo 6.

2.4 Caracterización

2.4.1 Materias primas

Las propiedades más relevantes para aceites y grasas se describen a continuación.

(i) Acidez (gr ácido oleico/100 gr muestra)

Representa la cantidad de ácidos grasos libres presentes en la muestra. Es una medida del grado en que la hidrólisis ha liberado los ácidos grasos de la molécula de glicérido original. El cálculo de la acidez implica asumir el peso molecular del ácido graso libre que, para la mayoría de los aceites, se expresa como ácido oleico (peso molecular 282) en 100 gramos de muestra.

Cuando hay mezclas de aceites involucrados se prefiere usar el *Índice de Acidez*, que se define como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gramo de muestra.

Norma IRAM 5512 [4]: establece la disolución de una cantidad pesada de muestra, para su posterior titulación con NaOH.

(ii) Agua (ppm)

Los aceites refinados suelen tener niveles de humedad menores al 0,1%, los aceites crudos generalmente contienen entre 0,1 y 0,3%, mientras que los aceites ácidos, por ser de naturaleza más polar, pueden tener mayores niveles de humedad. *Norma UNE-EN ISO 12937 [5]*: mediante el método Karl Fisher por valoración coulombimétrica. Esta medición cuantifica los miligramos de agua presentes en 1 kilogramo de muestra. Esta técnica es adecuada para muestras con bajos contenidos de agua.

(iii) Fósforo (gr fósforo/100 gr muestra)

Se determina el contenido de fósforo o sus equivalentes fosfátidos presentes en el aceite (principalmente fosfolípidos).

Norma AOCS Ca 12-55 [6]: el fósforo contenido en la muestra es transformado en un ión complejo (fosfomolibdato) y cuantificado mediante medición de absorbancia (fotocolorimetría).

(iv) Índice de yodo (gr I₂/100 gr muestra)

El índice de yodo de un aceite es la medida de su insaturación, ya que mide el contenido de dobles enlaces capaces de reaccionar con el halógeno, calculado como yodo, absorbido en condiciones de ensayo.

Cada aceite o grasa posee un cierto rango de índice de yodo, el cual ayuda a su identificación. Las grasas sólidas tienen un índice de yodo menor que los aceites de mayor insaturación.

Norma IRAM 5515 [7]: las insaturaciones presentes en el aceite reaccionan con una cantidad definida de halógeno presente en la solución de monoclóruo de yodo (reactivo de Wijs). El grado de absorción se estima valorando el yodo en exceso con tiosulfato de sodio.

(v) Índice de saponificación (mg KOH/gr muestra)

El índice de saponificación es inversamente proporcional al valor de los pesos moleculares de los ácidos grasos de los glicéridos presentes en aceites o grasas. Se

expresa como los miligramos de KOH que se requieren para saponificar 1 gramo de grasa o aceite.

Norma IRAM 5516 [8]: la muestra se saponifica con un exceso de álcali cáustico alcohólico, cuya cantidad consumida se calcula valorando por retorno con ácido clorhídrico.

(vi) Material insaponificable

Se define como materia insaponificable al conjunto de sustancias que se encuentran disueltas en un aceite o grasa, no saponificables por los álcalis, pero solubles en éter etílico o éter de petróleo.

Norma IRAM 5517 [9]: consiste en una etapa de saponificación, y posteriores extracciones con éter. El extracto etéreo se evapora, se pesa y luego se disuelve para ser titulado.

(vii) Densidad (gr/cm³)

Esta propiedad será de gran importancia para el transporte y la comercialización del aceite o la grasa.

Normas ASTM D1298 [10]/ IRAM 5504 [11]: en un baño termostatzado se determina esta propiedad utilizando el densímetro de la escala correspondiente (0,8 - 1,0 gr/cm³)

(viii) Viscosidad (mm²/s)

Esta propiedad mide la resistencia del fluido a moverse.

Normas ASTM D 445 [12] / IRAM 5506 [13]: en un baño termostatzado se mide el tiempo necesario para que una determinada cantidad de muestra fluya a través de un tubo capilar bajo la acción de la gravedad.

2.4.2 Biodiesel: Muestras de reacción y Producto final

La caracterización del biodiesel final se realiza de acuerdo a lo estipulado por la norma IRAM 6515 y las resoluciones de la Secretaría de Energía [1], y las normas internacionales ASTM D-6751 [2] y EN 14214 [3], como se detallará a continuación.

Las muestras de reacción se analizan de manera similar al producto final. Sin embargo, para la determinación de algunas propiedades del biodiesel no purificado será necesario realizar nuevas curvas de calibrado para las determinaciones cromatográficas, tal como se describe más adelante (sección 2.5), ya que los rangos de medición difieren significativamente a los del biodiesel terminado. Por otro lado, en algunos casos será necesario pretratar las muestras de reacción antes de analizarlas, lo cual será descrito en detalle en los capítulos correspondientes a las reacciones de esterificación (Capítulos 4 y 5) y transesterificación (Capítulo 6).

En el caso específico de las propiedades Glicerina Libre y Total, las normas internacionales establecen la utilización de métodos cromatográficos para su determinación (ASTM D 6584 [14] – EN 14105 [15]). Por ser propiedades de vital importancia tanto para el biodiesel final, así como parámetro de control en las distintas etapas del proceso de producción, se desarrollaron métodos alternativos para su determinación [16].

En forma resumida, los métodos alternativos desarrollados consisten, por un lado, en un método volumétrico para cuantificar tanto la glicerina libre como la glicerina total (Capítulo 3) y por otro lado, para el análisis cromatográfico se estudió la utilización de sustancias patrones alternativas, más económicas y más seguras de manipular que las especificadas en las normas (sección 2.5.3.1).

Algunas de las propiedades del biodiesel están directamente ligadas al proceso de producción (Glicerina total y libre, Esteres totales, Metanol, Agua, acidez, etc), mientras que otras están relacionadas con la materia prima de la cual se parte (Índice de Yodo, Material Insaponificable, etc). Por último, se pueden distinguir algunas propiedades que dependen tanto de la calidad del proceso como del tipo de materia prima (Estabilidad a la oxidación, Acidez, viscosidad, etc).

2.4.2.1 Propiedades que dependen del proceso de producción

Aquellas propiedades que dependen del proceso de producción, serán los parámetros que nos permitan optimizar cada etapa del mismo, y por ende serán las propiedades más estudiadas en el desarrollo de esta tesis. Dichas propiedades se describen a continuación.

(i) Glicerina Total y Libre (gr/100 gr muestra)

Contenido de mono-, di- y triglicéridos (gr/100 gr muestra)

El contenido de *glicerina libre* expresa la cantidad de glicerol disuelto en la muestra, lo cual está relacionado con la eficacia del proceso de purificación, mientras que el contenido de *glicerina total* representa la suma del glicerol disuelto y de los glicéridos no reaccionados (mono-, di- y triglicéridos) expresados cada uno de ellos como cantidad de glicerol.

Norma ASTM D 6584 [14] – UNE-EN 14105 [15]: En este análisis se determina el contenido de glicerol libre y de mono-, di- y triglicéridos residuales en los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante cromatografía gaseosa. El contenido de glicerol total se calcula posteriormente a partir de los resultados obtenidos.

La muestra debe ser tratada previamente al análisis, transformando el glicerol y los mono-, di- y triglicéridos en sus derivados sililados, más volátiles, en presencia de piridina y N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida (MSTFA). Además, se realiza el agregado de dos patrones internos. La muestra se inyecta en un inyector *on-column*.

Este método puede utilizarse para FAME procedentes de aceite de colza, girasol y soja, pero no resulta adecuado para FAME que procedan o que contengan aceites de semillas de palma o de coco, porque producen solapamiento de los picos.

Método volumétrico alternativo [16]: Para determinar la glicerina total se transforman cuantitativamente todos los glicéridos, es decir, mono-, di- y triglicéridos presentes en la muestra, en ésteres metílicos y glicerina, por transesterificación. Posteriormente, la glicerina se extrae primero con una solución acuosa ácida y, a

continuación con agua. Por último la glicerina se valora de acuerdo a procedimientos estándar.

Este método permite analizar biodiesel realizado a partir de cualquier materia prima. Si bien no es posible discriminar las cantidades de mono-, di- y triglicéridos por separado, se determina el valor de glicerina total con muy buena precisión y repetibilidad.

La valoración de la glicerina se basa en su oxidación con periodato de sodio. Los grupos hidroxilo primarios del glicerol son oxidados a formaldehído, y los grupos hidroxilos secundarios son oxidados a ácido fórmico, el cual se valora luego con hidróxido de sodio.

Para la determinación de la glicerina libre sólo será necesario realizar su extracción de la muestra con agua, y posteriormente la valoración de la misma.

El procedimiento detallado de éste método, así como su fundamento y los resultados obtenidos, serán desarrollados en el Capítulo 3.

(ii) Metanol (%P)

Norma UNE-EN 14110 [17]: Esta norma especifica un método para la determinación del contenido de metanol en los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Es aplicable para el rango de concentraciones de metanol en el cual se realiza la calibración, comprendido entre el 0,01% (m/m) y el 0,5% (m/m). Este método no es aplicable para mezclas de ésteres metílicos que contengan componentes de bajo punto de ebullición.

La determinación de metanol se realiza mediante cromatografía de fase gaseosa, utilizando un estándar interno (alcohol isopropílico – IPA), y el procedimiento de *head-space*. La muestra se calienta a 80°C en un vial herméticamente sellado para que se produzca la desorción de los volátiles hacia la fase gaseosa (metanol e IPA). Luego de alcanzado el equilibrio se inyecta una muestra de la fase gaseosa.

(iii) Ésteres totales (%p)**Contenido de metilester linolénico (%p)**

Norma UNE-EN 14103 [18]: En este análisis se realiza la determinación del porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos presente en la muestra mediante cromatografía en fase gaseosa realizada de acuerdo con la Norma EN ISO 5508, utilizando un estándar interno (heptadecanoato metílico). Este método también permite determinar el contenido de ésteres metílicos del ácido linolénico.

(iv) Jabones (gr oleato de Na/Kg muestra)

Si bien esta determinación no es requerida en el biodiesel final, es muy importante cuantificar la cantidad de jabones durante el proceso, siendo de importancia para el correcto diseño del mismo, particularmente cuando se parte de aceites crudos o materias primas alternativas con alto contenido de humedad o acidez. Los jabones se generan durante las etapas de reacción y/o lavado, siendo necesario eliminarlos para evitar elevados niveles de acidez en el biodiesel final.

Norma IRAM 5599 [19]: El análisis se realiza disolviendo la muestra en acetona, y luego valorando con solución de ácido clorhídrico, utilizando azul de bromofenol como indicador.

(v) Catalizador (gr catalizador/Kg muestra)

Esta propiedad tampoco es requerida en el biodiesel final, sin embargo resulta de gran utilidad para el correcto diseño del proceso.

El análisis se realiza disolviendo la muestra en tolueno/etanol, y luego valorando con solución de ácido clorhídrico, utilizando fenolftaleína como indicador.

(v) Estabilidad a la oxidación (hs)

Norma EN 14112 [20]: Para cuantificar esta propiedad se hace pasar un caudal de aire por una dada porción de muestra, la cual se encuentra en un baño termostático a 110 °C. Los vapores desprendidos durante el proceso de oxidación, junto con el aire, son absorbidos en un recipiente con agua, en el cual se monitorea la conductividad eléctrica. De la curva obtenida, se determina el tiempo al cual se

intersectan las dos rectas asíntotas a la curva, y se expresa el resultado en horas.

(vi) Índice de Acidez (mg KOH / gr muestra)

Norma UNE-EN 14104 [21]. Se realiza de manera análoga a la materia prima (Norma IRAM 5512).

(vii) Agua (mg/kg)

Norma UNE-EN ISO 12937 [5]. Se sigue el procedimiento descrito para la materia prima.

(viii) Fósforo (gr fósforo / 100 gr muestra)

Norma AOCS Ca 12-55 [6]. Es el mismo método que para la materia prima.

2.4.2.2 Otras propiedades analizadas

Además de las propiedades descritas hasta aquí, otros análisis que han sido realizados para caracterizar el biodiesel final según las normas internacionales (ASTM D-6751 y EN 14214) se detallan a continuación:

(ix) Contaminación total (mg/kg muestra)

Norma EN 12662 [22]. este método determina la contaminación expresada como fracción de masa en miligramos/kilogramo de muestra. La contaminación se define como las sustancias no disueltas retenidas en un filtro de membrana después del filtrado en determinadas condiciones.

(x) Punto inflamación (°C)

Es la temperatura mínima a la cual se produce la inflamación momentánea del vapor de la muestra y la propagación de la llama a través de la superficie del líquido, ante la aplicación de una llama. El punto de inflamación está directamente relacionado con el contenido de metanol, por lo tanto para que un biodiesel cumpla las especificaciones, será indistinto que se determine un contenido menor de 0,2% de metanol o un punto de inflamación mayor a 130°C. Recientemente la norma

ASTM D 6751 ha implementado el uso opcional de uno u otro análisis para cuantificar el contenido de metanol.

Norma EN ISO 3679 [23] / ASTM D 93 [24]: se introduce un volumen dado en el vaso de ensayo, el cual se calienta la muestra a una velocidad preestablecida, y se aplica periódicamente la llama del piloto, hasta que se produce la inflamación.

(xi) Índice de Peróxidos (mili-equivalentes de oxígeno activo por kg muestra)

Durante el almacenamiento los enlaces insaturados absorben oxígeno y reaccionan análogamente a los peróxidos. A un cierto nivel los productos que se forman tienen un efecto perjudicial sobre las características del biodiesel, conocido como enranciamiento oxidativo.

El índice de peróxidos es la cantidad de peróxidos en la muestra que ocasionan la oxidación del yoduro de potasio, expresada en mili-equivalentes de oxígeno activo por kg de muestra.

Norma IRAM 5551 [25]: La muestra se disuelve en solución de ácido acético y cloroformo, tratando la misma con yoduro de potasio. El yodo del IK es liberado por el peróxido, valorando el mismo con solución de tiosulfato de sodio.

(xii) Corrosión a la lámina de Cobre (3h a 50°C)

Este método determina la acción corrosiva del biodiesel sobre el cobre.

Norma ASTM D 130 [26] / EN ISO 2160 [27]: consiste en sumergir una lámina pulida de cobre en una cantidad determinada de muestra y se calienta en condiciones de temperatura y tiempo especificadas. Al finalizar el tiempo de calentamiento, se retira la lámina de cobre, se lava y el color se compara con los patrones de corrosión.

(xiii) Cenizas (g/100 g)

Este ensayo permite conocer la cantidad de material formador de ceniza presente en la muestra, lo cual determina si es factible o no su uso para una dada aplicación.

Norma ASTM D 482 [28]: la muestra es quemada hasta que queden únicamente cenizas y carbón. El residuo carbonoso es reducido a cenizas por calentamiento en mufla hasta 775°C. Luego se enfría y se pesa, hasta pesada constante.

(xiv) Cenizas Sulfatadas (gr / 100 gr muestra)

Esta propiedad se puede utilizar para indicar el contenido de compuestos metálicos, típicamente presentes en aditivos.

Norma ASTM D 874 [29] la muestra es quemada hasta que queden únicamente cenizas y carbón. Luego de enfriar, el residuo es tratado con ácido sulfúrico y posteriormente se calienta a 775°C hasta que la oxidación del carbón es completa. Después de enfriar, se trata nuevamente con ácido sulfúrico y se calienta a 775°C hasta pesada constante.

(xv) Carbón Conradson (gr /100 gr muestra)

Norma ASTM D 189 [30]: esta norma establece la determinación del material carbonoso que queda luego de la evaporación y pirólisis de la muestra por el método "Conradson". El residuo está compuesto por carbón y coque.

(xvi) Punto de niebla (°C)

El punto de niebla determina la menor temperatura a la que puede ser utilizada la muestra para determinadas aplicaciones, y se corresponde con la temperatura a la cual se forman los primeros cristales por enfriamiento.

Norma ASTM D 2500 [31]: luego de un primer calentamiento, la muestra es enfriada a una velocidad específica y examinada periódicamente. La temperatura a la cual se observa la formación de una nube en el fondo del recipiente es conocido como el "punto de niebla".

(xvii) Punto de escurrimiento (°C)

Normas ASTM D 97 [32]: luego de un primer calentamiento, la muestra es enfriada a una velocidad específica y examinada a intervalos de 3°C, observando su

característica a fluir. La menor temperatura a la cual se observa movimiento en el fluido es conocido como el “punto de escurrimiento”.

Las siguientes propiedades se determinan de manera similar a lo descrito para la materia prima:

(xviii) Densidad (gr / cm³)

Norma ASTM D1298 [10] / EN ISO 3675 [33].

(xix) Viscosidad cinemática (mm²/s)

Norma IRAM – IAP A 6597 [34].

(xx) Índice Yodo (gr I₂/100 gr muestra)

Norma EN 14111 [35].

2.4.3 Fase Glicerina

La fase glicerina formada por la reacción de transesterificación, es rica en este compuesto. Por el hecho de ser más polar que la fase biodiesel concentra una mayor proporción de metanol, catalizador, jabones, agua y otras impurezas. Estos componentes son determinados en la fase glicerina de manera análoga a lo descrito antes para la fase biodiesel:

(i) Metanol (%p) *Norma UNE-EN 14110.*

(ii) Agua (ppm) *Norma UNE-EN ISO 12937.*

(iii) Jabones (gr oleato de Na / Kg muestra) *Norma IRAM 5599.*

(iv) Catalizador (gr catalizador / Kg muestra)

(v) Fósforo (gr fósforo / 100 gr muestra) *Norma AOCS Ca 12-55*

Sin embargo, en todos los casos será necesario utilizar una menor cantidad de muestra debido a que estos componentes se encuentran en mayor concentración que en la fase biodiesel.

En el caso de la determinación de metanol el rango de concentraciones puede diferir en un orden de magnitud con respecto a la fase biodiesel, por lo que fue necesario realizar las curvas de calibrado correspondientes (sección 2.5.1.2).

(v) Glicerina

El método para determinar el contenido de glicerina de la fase glicerina proveniente del proceso de producción de biodiesel, o la pureza de la glicerina de cualquier grado, está descrito en las normas IRAM 5571 [36] (Determinación de glicerina en jabones) e IRAM 41089 [37] (Glicerina Industrial).

El procedimiento está basado en la oxidación de la glicerina con periodato de sodio. Los grupos hidroxilo primarios del glicerol son oxidados a formaldehído, y los grupos hidroxilos secundarios son oxidados a ácido fórmico, el cual se valora luego con hidróxido de sodio.

La muestra de glicerina es disuelta en agua, y analizada de manera análoga a la fase acuosa obtenida de las extracciones a la fase biodiesel (Capítulo 3 - Apéndice 1) ajustando la dosificación de periodato de sodio en función de la cantidad de glicerina presente. Como regla general, deben utilizarse 6 gr de periodato de sodio por cada gramo de glicerina a analizar.

2.5 Determinaciones Cromatográficas

En el desarrollo de la tesis fue necesario implementar una serie de análisis que no son contemplados por las normas internacionales, ya sea por tratarse de muestras de biodiesel fuera de especificación, o bien por ser necesario analizar otro tipo de muestras, como por ejemplo la composición de la fase glicerina.

A continuación se detallarán las metodologías utilizadas en estas determinaciones, así como también las modificaciones realizadas a las normas internacionales.

2.5.1 MeOH - EtOH

La determinación de metanol en biodiesel según la norma UNE-EN 14110 establece la preparación de soluciones patrones de calibración para un rango de concentraciones (desde 0,01% hasta 0,5% m/m) con el fin de obtener los factores de respuesta correspondientes.

En el caso de analizar muestras intermedias de proceso, como por ejemplo la salida del reactor, o la salida del decantador, este rango de calibración dado por la norma EN 14110 no es adecuado, dado que el contenido de metanol es muy superior, pudiendo llegar a valores superiores al 4%.

Por otro lado es indispensable conocer el contenido de metanol en la fase glicerina, así como también en las aguas de lavado, para lo cual fue necesario realizar las correspondientes curvas de calibrado.

En esta tesis también se trabajó con énfasis en el uso de etanol como alcohol esterificante o transesterificante, para lo cual no existe ninguna especificación. Por lo tanto, también fue necesario realizar las calibraciones correspondientes para este alcohol.

Las condiciones de análisis son las siguientes:

Cromatógrafo: Shimadzu GC-7AG

Columna: PETROCOL (100 m, 0.25 mm ID, 0.50 μ m film / no polar)

Carrier: Hidrógeno

Presión cabeza columna: 1,5 kg/cm²

Splitter: 120 cm³/min

Temperatura del inyector: 150°C

Programa de temperatura: 50°C (Isotérmico)

Detector: FID

Procedimiento

Se pesa con precisión la muestra (+/- 0,01g), en un vial de 10 ml, y se añade el IPA con jeringa en fase líquida. Se sella y homogeneiza. Se lleva 45 minutos a 80°C. Se precalienta la jeringa de gases a 60°C y luego se inyecta la fase gaseosa.

Con las disoluciones de calibración se determina el factor de calibración (f) de la siguiente manera:

$$C_{EI} = m_{EI} / (m_S + m_{EI}) * 100$$

$$f = C_M \times A_{EI} / (C_{EI} \times A_M)$$

S: muestra

M: metanol

EI: estándar interno, IPA (alcohol isopropílico)

A: áreas

C: concentraciones (% m/m)

m: masas (gr)

Luego podrá determinarse el contenido de metanol de una dada muestra calculando:

$$C_M = f \times A_M \times C_{EI} / A_{EI}$$

M: metanol

EI: estándar interno, IPA (alcohol isopropílico)

A: áreas

C: concentraciones (% m/m)

2.5.1.1 Metanol en Biodiesel (Concentraciones mayores a 1%p)

Se preparan e inyectan las disoluciones de metanol en FAME en el rango de concentraciones de 1 a 4 %p (Tabla 2-1), por ser las cantidades típicas para las etapas previas al lavado (reacción, decantación y evaporación). Los resultados de la calibración se muestran en la Tabla 2-1 y se grafican en la Figura 2-2.

Tabla 2-1. Disoluciones de calibración. Altos contenidos de metanol en biodiesel

%MeOH	%IPA	A IPA	A MeOH	f	V _{inyectado}
0,90	1,02	52,283	47,717	0,969	200 µl
2,08	1,18	29,76	70,24	0,744	200 µl
4,00	1,06	14,37	85,63	0,633	200 µl

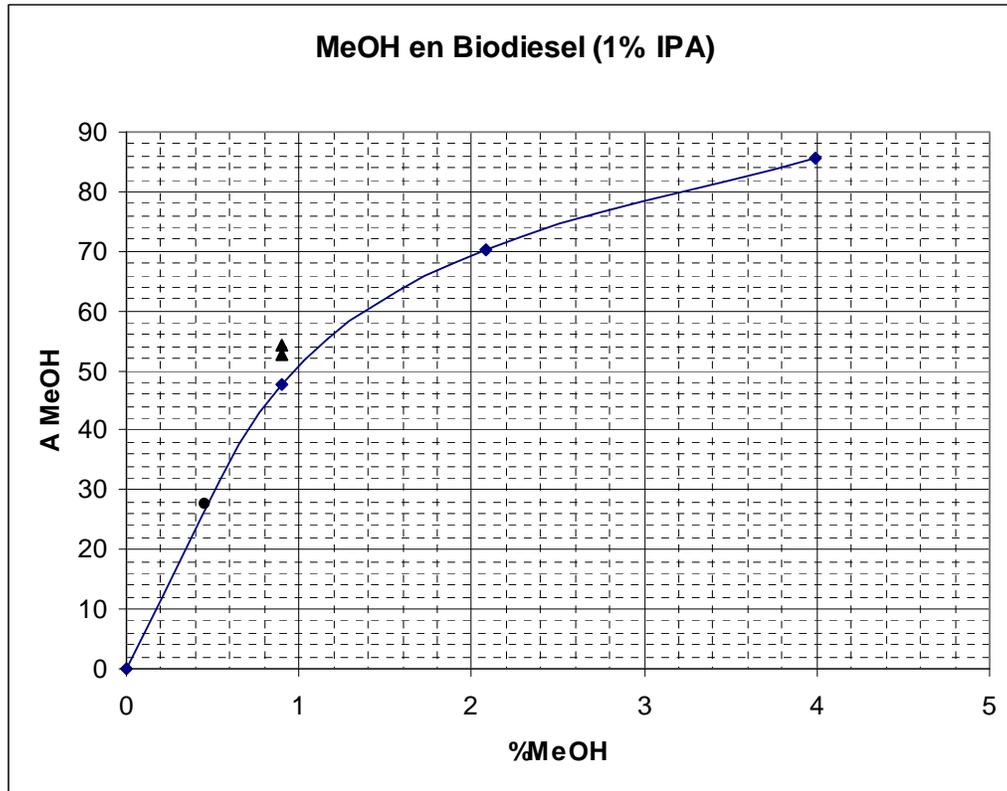


Figura 2-2 . Disoluciones de calibración. Altos contenidos de metanol en biodiesel.

De manera complementaria, se analizó el impacto de la variación de la concentración del estándar (IPA) así como el volumen de muestra inyectado, sobre el factor de calibración. Estos datos se muestran en la Tabla 2-2 y en la Figura 2-2 (▲). Por otro lado, para una muestra de biodiesel con 0,45 %p de metanol, analizada según la norma EN 14110 (para contenidos menores a 0,5%p), se prepara con una concentración de IPA de 1 %p, acorde a esta nueva calibración y se obtiene un punto coincidente con la curva de calibrado (Figura 2-2 (●)).

Tabla 2-2. Disoluciones de calibración. Altos contenidos de metanol en biodiesel

%MeOH	%IPA	A IPA	A MeOH	f	V _{inyectado}
0,90	0,82	45,88	54,12	0,935	400 μl
0,90	0,82	47,33	52,67	0,991	200 μl
0,90	1,02	52,283	47,717	0,969	200 μl

2.5.1.2 Metanol en Glicerina

Luego de la reacción de transesterificación generalmente se realiza la decantación, donde las concentraciones típicas del metanol en la fase glicerina suelen ser del 30%p. La recuperación de metanol puede llevarse a cabo de distintas maneras, siendo necesario analizar un amplio rango de concentraciones. Para ello se prepararon las correspondientes disoluciones de calibración de metanol en glicerina, como se listan en la Tabla 2-3. Los resultados obtenidos se grafican en la Figura 2-3.

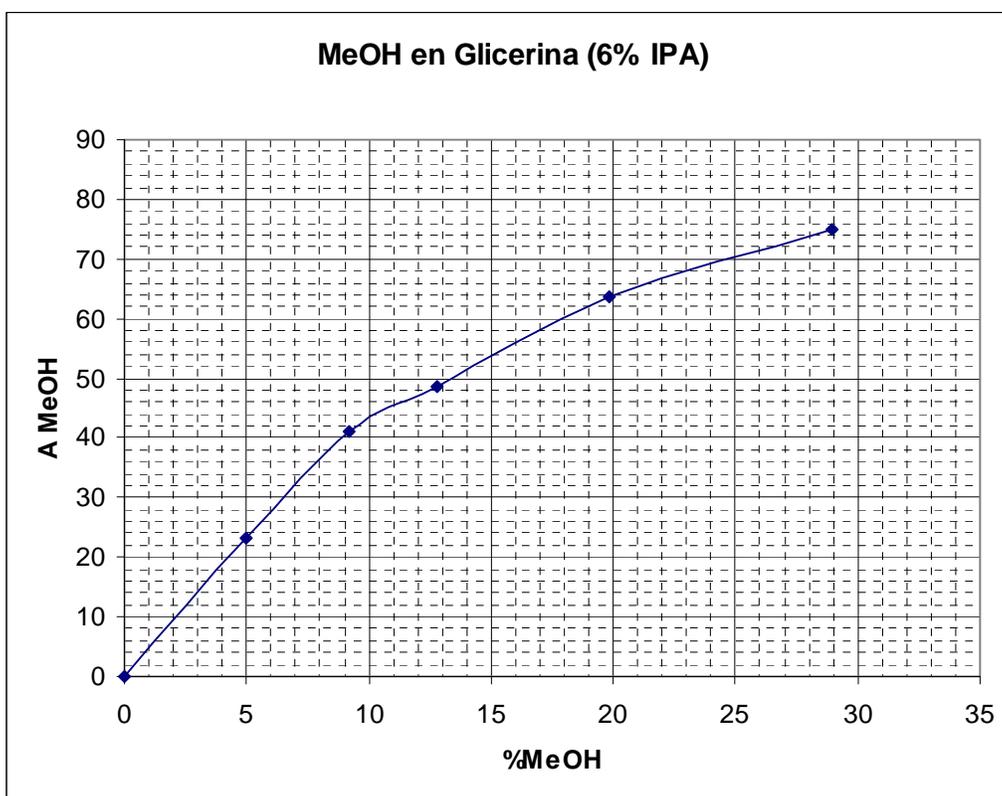


Figura 2-3. Disoluciones de calibración. Metanol en glicerina.

Tabla 2-3. Disoluciones de calibración. Metanol en glicerina.

%MeOH	%IPA	A IPA	A MeOH	f
4,98	5,84	76,801	23,199	2,820
9,17	5,55	58,871	41,129	2,364
12,76	5,66	51,426	48,574	2,389
19,85	5,52	36,3315	63,6685	2,052
28,99	5,76	25,029	74,954	1,680

2.5.1.3 Metanol en Agua

Resulta necesaria la determinación de metanol en agua ya que dentro de las etapas de purificación en la producción del biodiesel, se encuentran las de lavado de la fase biodiesel, que arrastran al metanol contenido en dicha fase. Por otro lado, dentro de las posibles purificaciones de la fase glicerina, se pueden tener fases acuosas con variado contenido de metanol.

Para analizar este tipo de muestras se preparan y analizan las disoluciones de calibración, hasta concentraciones de metanol de 21 %p (Tabla 2-4 y Figura 2-4).

Tabla 2-4. Disoluciones de calibración. Metanol en agua.

%MeOH	%IPA	A IPA	A MeOH	f
0,57	2,02	95,375	4,625	5,819
0,96	1,98	92,273	7,728	5,789
2,42	1,83	80,807	19,194	5,567
5,12	1,9	64,826	35,174	4,966
9,99	1,92	49,395	50,606	5,079
21,28	1,91	25,6	74,4	3,834

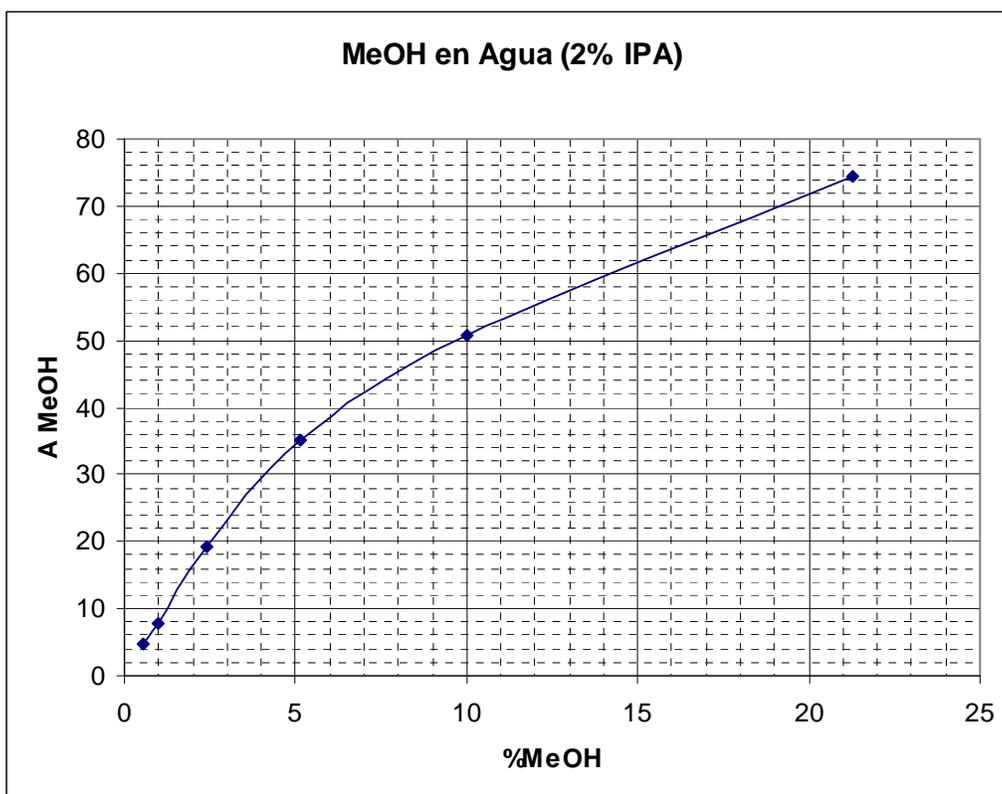


Figura 2-4. Disoluciones de calibración. Metanol en agua.

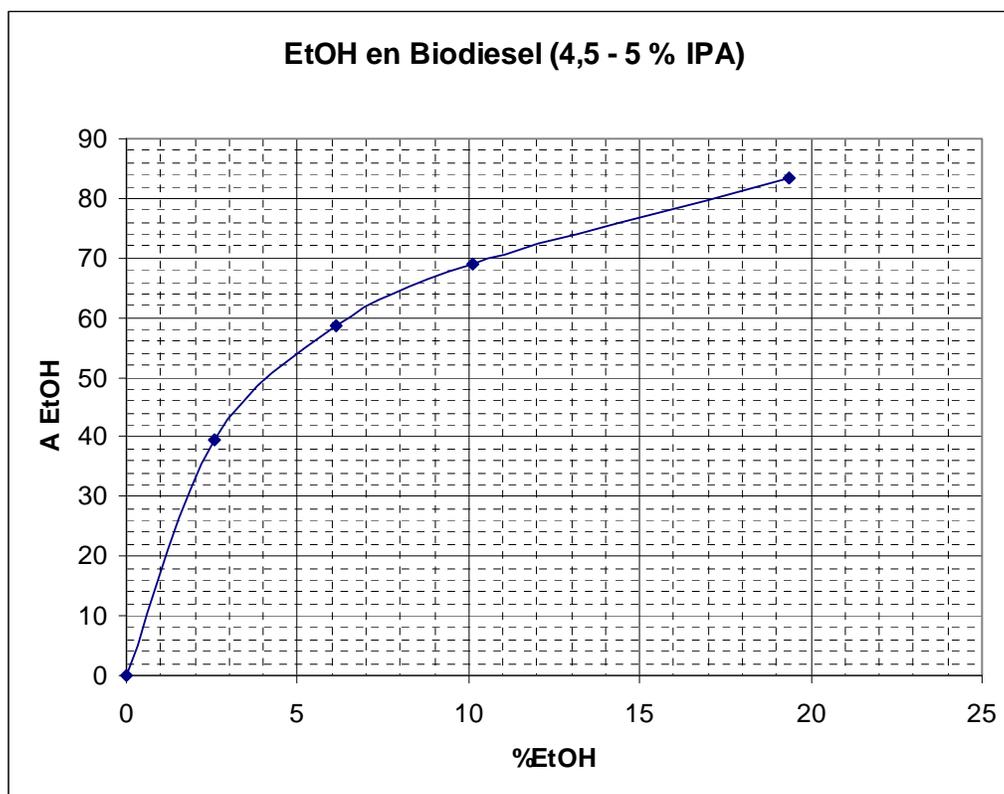
2.5.1.4 Etanol en Biodiesel

Las normas vigentes de especificación de calidad de biodiesel no contemplan la posibilidad de que el alcohol usado haya sido diferente al metanol. Por lo tanto, en el desarrollo del presente trabajo de tesis debieron realizarse también las calibraciones para la determinación cromatográfica por espacio de cabeza del etanol.

Para ello se prepararon disoluciones de calibración desde 2% hasta 20%p de etanol en FAME con una concentración de IPA del 5%, mientras que para el caso de la disolución con 40% de etanol en FAME se duplicó la concentración de IPA. Los resultados de esta calibración se encuentran detallados en la Tabla 2-5 y la Figura 2-5 que se muestran a continuación.

Tabla 2-5. Disoluciones de calibración. Etanol en biodiesel

%EtOH	%IPA	A IPA	A EtOH	f
2,59	4,43	60,61	39,39	0,901
6,11	4,92	41,25	58,75	0,872
10,13	5,16	30,93	69,07	0,880
19,39	4,49	16,73	83,27	0,867
43,27	10,80	19,11	80,89	0,946

**Figura 2-5.** Disoluciones de calibración. Etanol en biodiesel

2.5.2 Ésteres totales

El contenido de ésteres totales es un parámetro importante, no sólo en el control de calidad del biodiesel final, sino como variable de control del proceso, tanto en la etapa de esterificación como de transesterificación.

Más adelante se detallan algunas modificaciones realizadas a la norma EN 14103, ya sea para mejorar la precisión del método, como para poder analizar otro tipo de muestras, tales como el biodiesel obtenido a partir de materias primas de origen animal, etilésteres, etc. Es importante destacar que la norma EN 14103 no alerta sobre las limitaciones de este método analítico para estos casos.

Las condiciones de análisis utilizadas para esta determinación son las siguientes:

Cromatógrafo: Shimadzu GC-7AG

Columna: QUADREX (15 m, 0,53 mm ID, 1,0 µm film / 5% Phenyl – Methylpolysiloxane)

Carrier: Hidrógeno

Presión cabeza columna: 0,35 kg/cm²

Splitter: 120 cm³/min

Temperatura del inyector: 250°C

Programa de temperatura: 150°C $\xrightarrow{16\text{ °C/min}}$ 240 °C

Volumen de muestra: 1 µl

Detector: FID

Procedimiento

La norma EN 14103, establece la preparación de una solución de estándar interno que luego es agregada a la muestra para su cuantificación. Dicha preparación consiste en pesar con precisión 500 mg de heptadecanoato metílico en un matraz de 50 ml, y enrasar con n-heptano. Luego se realiza la preparación de la muestra a analizar, pesando con precisión 250 mg de muestra, en un vial de 10 ml, y agregando 5 ml de disolución estándar con pipeta. Una vez inyectada la muestra, el cálculo del contenido de ésteres se realiza de la siguiente manera:

$$E = \frac{A_t - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

E: Contenido de ésteres (%)

A_t : área de los picos de metil ésteres de C14 a C24:1

A_{EI} : área del pico de heptadecanoato de metilo

C_{EI} : concentración de la disolución estándar (mg/cm^3)

V_{EI} : volumen de disolución de estándar (cm^3)

m: masa de muestra (mg)

2.5.2.1 Cambio de concentración de la solución estándar

El procedimiento descrito en la norma EN 14103 presenta algunos inconvenientes, relacionados con la precisión de medir volúmenes para la realización del análisis, y por otro lado debido a la evaporación del solvente de la solución del estándar interno. Por lo tanto, esta norma se ha implementado en este trabajo determinando las masas de estándar y de heptano usadas en la preparación de la solución de estándar interno. De la misma manera, al preparar la muestra para su análisis, la adición del estándar se realiza también determinando la masa agregada, en lugar del volumen. Por otro lado, el solvente utilizado para la solución estándar es el heptano, el cual es relativamente volátil. Por lo tanto, dicha solución irá cambiando de concentración en el tiempo, aún cuando se realicen los análisis con el máximo cuidado, conservando la solución en frío, y con mínimo tiempo de apertura. La sola manipulación de la muestra introducirá errores. Mittelbach et al [38] también han reportado el "envejecimiento" de la solución estándar debido a la evaporación del solvente, recomendando el uso de soluciones recientemente preparadas.

En la Tabla 2-6 se muestra a modo de ejemplo, como varía la concentración del estándar en el tiempo. En todos los casos la solución fue preparada en la fecha que figura en la tabla ("Fecha preparación") y utilizada en ese mismo momento para analizar muestras. Luego, la solución se conserva en un recipiente hermético en heladera, para evitar la evaporación del heptano. Luego de cierto tiempo, la misma solución fue utilizada para realizar otro análisis en la "Fecha análisis".

Para poder evaluar la concentración del estándar, en este segundo análisis se utiliza un biodiesel de concentración conocida, que contiene 99,5% ésteres. Según el resultado que se obtiene, se determina para cada caso un factor de corrección (f), que se utiliza luego al analizar alguna muestra incógnita con esa solución de

estándar. Estos valores, así como los contenidos de ésteres obtenidos para la muestra patrón se muestran en la Tabla 2-6. Se puede observar que en un caso, el contenido de ésteres de la muestra dió 92,35% en lugar de 99,5%. Claramente, con este resultado la muestra en análisis resultaría rechazada por no cumplir el mínimo de 96,5% requerido en los estándares. Por lo tanto, es de suma importancia verificar la concentración de la disolución del estándar implementando alguna metodología como la aquí descripta. Esto no ha sido considerado en las normas.

Tabla 2-6. Cambio de concentración de la disolución estándar en el tiempo. Análisis de muestra de biodiesel patrón de 99,5% de ésteres

Fecha preparación	Fecha análisis	% ésteres analizado (mtra. patrón 99,5%)	f
03/12/2008	16/12/2008	96,7	1,029
28/05/2009	16/06/2009	97,75	1,018
03/07/2009	01/09/2009	92,35	1,077
01/09/2009	10/09/2009	97,5	1,021

2.5.2.2 Etil ésteres

Cuando se trabaja con etanol en lugar de metanol, se obtienen etilésteres. Éstos pueden ser identificados por cromatografía gaseosa, trabajando de manera análoga a la determinación del contenido de metilésteres (EN 14103). Para poder cuantificar los etilésteres fue necesario determinar el factor de respuesta de los mismos ($f=0,887$). Para ello se analizaron muestras de concentraciones conocidas.

En la Figura 2-6 se muestra a modo de ejemplo una parte del cromatograma correspondiente al análisis de ésteres totales, donde se tiene una muestra que contiene únicamente metilésteres y otra que contiene 20% de metilésteres y 80% de etilésteres, observando claramente la diferencia entre ambos.

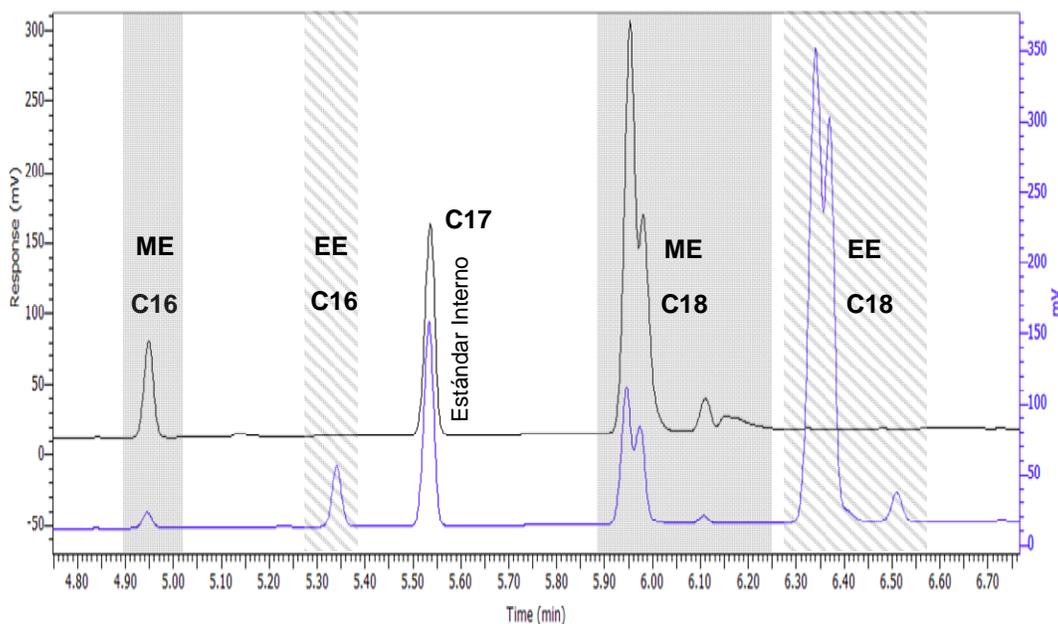


Figura 2-6. Fracción del cromatograma correspondiente al análisis de ésteres totales. Muestras con metil y/o etil ésteres.

2.5.2.3 Ácidos grasos libres

La presencia de ácidos grasos libres en una muestra de biodiesel puede llevar a cometer errores en la determinación del contenido de ésteres totales, ya que dichos ácidos grasos aparecen en éste análisis cromatográfico a tiempos de retención similares a los ésteres. Más específicamente, los ácidos grasos aparecen entre los metil y los etil ésteres, como puede observarse en la Figura 2-7. En este caso se tiene una muestra de biodiesel sin acidez y otra con aproximadamente 40% de ácidos grasos libres.

Para un biodiesel que cumple con las especificaciones, el índice de acidez será menor a 0,5 mg KOH/gr muestra, y por lo tanto en el análisis de ésteres totales no aparecerán picos correspondientes a ácidos grasos. Sin embargo, esto puede ocurrir cuando se trata de muestras fuera de especificación o más aún cuando se analizan muestras de la etapa de reacción de esterificación donde siempre se tiene cantidades importantes de ácidos grasos libres, como el ejemplo mostrado en la Figura 2-7 donde se tiene un 40% de ácidos grasos libres.

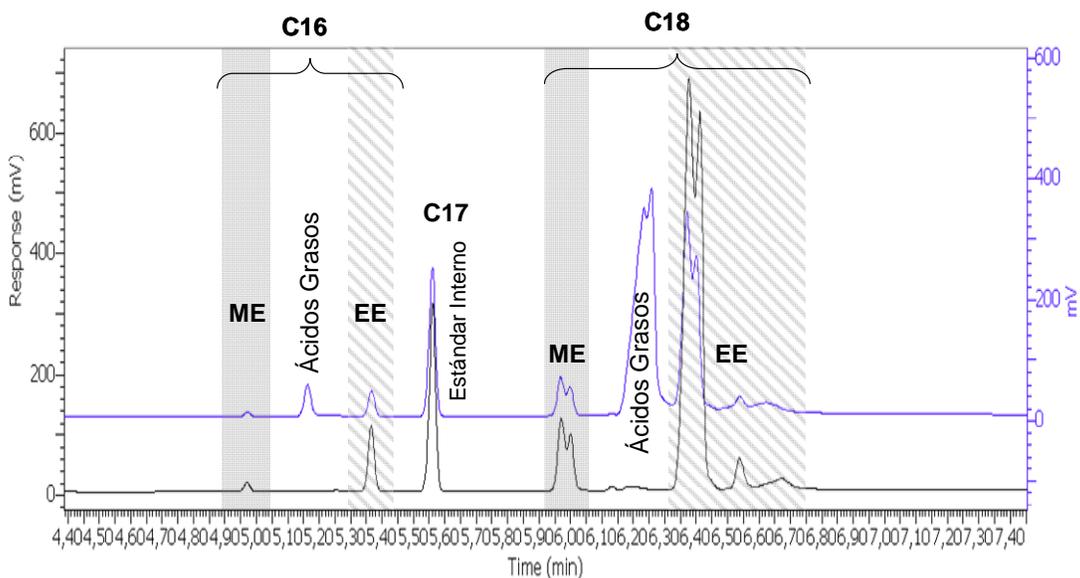


Figura 2-7. Fracción del cromatograma correspondiente al análisis de ésteres totales. Muestras de metil y etil ésteres, con y sin ácidos grasos libres.

Por lo tanto, será indispensable realizar una correcta identificación de los picos observados, para no cometer errores en la cuantificación del contenido de ésteres.

2.5.2.4 Materias primas de origen animal

Otra limitación muy importante en la determinación del contenido de ésteres (EN 14103) por cromatografía gaseosa es referida al tipo de materia prima a analizar. Para esta determinación se utiliza como patrón interno un éster metílico de C17 (heptadecanoato de metilo), el cual no existe en el biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales, ya que estos están compuestos por cadenas carboxílicas con número de carbono par (principalmente C16 y C18). Sin embargo cuando el biodiesel se realiza a partir de materias primas de origen animal (típicamente en la grasa vacuna) aparecen cadenas carboxílicas con números de carbono impares.

Al contener la muestra de biodiesel el mismo compuesto que se utiliza como estandar interno se produce una lectura errónea de los resultados. Este inconveniente puede ser solucionado preparando e inyectando la muestra de dos maneras diferentes. Por un lado se debe analizar la muestra sin adicionarle el

estandar interno, determinando la concentración del metilésteres de C17 de la muestra. Por otro lado la muestra se prepara como establece la norma con el agregado correspondiente de estándar interno, realizando algunas correcciones en los cálculos teniendo en cuenta la composición de la muestra. Otros autores [38] han reportado el mismo procedimiento para la determinación de ésteres en biodiesel de grasas animales o aceites láuricos.

En la Figura 2-8 se muestra una fracción del cromatograma correspondiente a una muestra de biodiesel a partir de grasa vacuna con y sin agregado de estándar, donde se observa claramente la presencia de los picos correspondientes a los ésteres metílicos, mayormente de cadenas carboxílicas pares y en menor proporción los correspondientes a cadenas impares, específicamente la correspondiente al C17.

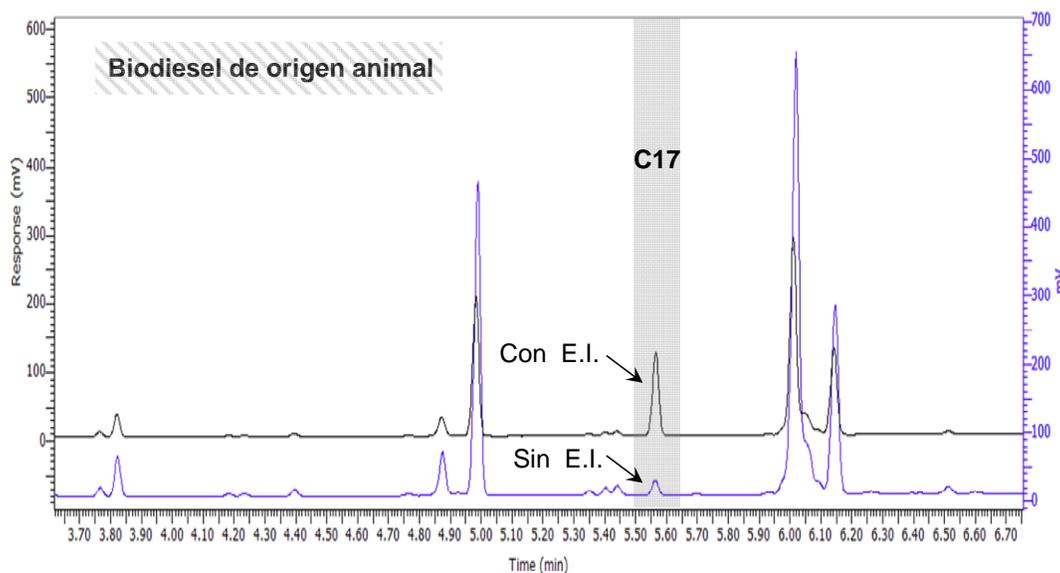


Figura 2-8. Fracción del cromatograma correspondiente al análisis de ésteres totales. Muestras de metil ésteres de materias primas de origen animal, con y sin estándar.

A modo de ejemplo en la Tabla 2-7 se muestran los valores obtenidos en la determinación de ésteres totales para muestras de origen animal, con y sin corrección del contenido de metilésteres de C17. Para el biodiesel de origen animal dicha concentración es alrededor del 1%p, sin embargo dicho valor modifica significativamente el resultado. En la Tabla 2-7 se puede observar que el factor de corrección es muy variable dependiendo de la composición de cada muestra.

Tabla 2-7. Contenido de ésteres de C17 y totales de biodiesel de origen animal, con y sin corrección por presencia de ésteres de C17 en la muestra.

Muestra	Contenido de Ésteres Totales (%)	
	sin corregir	corregido
B586	84,6	93,4
GE	85,9	96,4
GP	89,6	99,5
BGEL	85,7	99,5
E29	94,0	98,5
E31	80,2	97,5

2.5.3 Glicerina total y libre

Las normas internacionales especifican que la determinación de glicerina libre y total debe realizarse mediante cromatografía gaseosa según las normas *ASTM D 6584* o la *UNE-EN 14105*.

Estas normas establecen el uso de disoluciones de calibración, y dos estándares internos, uno para cuantificar la glicerina libre y otro para cuantificar mono, di y triglicéridos. El primer estándar es butanotriol, y el segundo la tricaprina. Se determinan los factores de calibración usando soluciones patrones que contienen diferentes concentraciones de las sustancias a determinar (glicerol, monoleína, dioleína y trioleína).

Las muestras deben ser tratadas previamente al análisis, transformando el glicerol y los mono-, di- y triglicéridos en sus derivados sililados, más volátiles, en presencia de piridina y N-metil-N-trimetilsililfluoracetamida (MSTFA).

Una vez realizada la calibración, el análisis y cuantificación de las muestras se realiza de la siguiente manera:

Procedimiento

Se pesa con precisión 100 mg de la muestra homogeneizada, en un vial de 10 ml, y se añaden con jeringa: 80 μ l del estándar interno n° 1 (1,2,4-butanotriol), 100 μ l del estándar interno n° 2 (1,2,3-tricaprilglicerol) y 100 μ l de MSTFA. Se cierra, homogeniza, y se deja reposar 15 min a temperatura ambiente. Se añaden 3 ml de n-heptano y luego se inyecta.

Condiciones de análisis

Cromatógrafo: PerkinElmer – Clarus 500

Columna: PE-5HT

Carrier: Helio

Flujo carrier: 3 mL/min

Temperatura del inyector: 5°C por encima de la temperatura del horno (variable)

Programa de temperatura del horno:

50°C (1 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C/min}}$ 180°C $\xrightarrow{7^\circ\text{C/min}}$ 230°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 380°C (6 min)

Volumen de muestra: 1 μ l

Detector: FID

Temperatura del detector: 380°C

Cálculos

Las funciones de calibración obtenidas son las siguientes:

$$G = 0,6356 \times (A_G/A_{EI1}) \times (M_{EI1}/m) \times 100$$

$$M = 0,5852 \times (\Sigma A_M/A_{EI2}) \times (M_{EI2}/m) \times 100$$

$$D = [0,6976 \times (\Sigma A_D/A_{EI2}) + 0,0372] \times (M_{EI2}/m) \times 100$$

$$T = 1,5652 \times (\Sigma A_T/A_{EI2}) \times (M_{EI2}/m) \times 100$$

A: áreas

M: masas

EI1: estándar interno n° 1 (1,2,4-butanotriol)

G: glicerol libre

EI2: estándar interno n° 2 (1,2,3-tricaproilglicerol)

M: monoglicérido

D: diglicérido

T: triglicérido

Una vez determinadas las concentraciones (% m/m) de glicerol libre, mono-, di- y triglicérido, se calcula el contenido de glicerina total (G_T) teniendo en cuenta la relación de los pesos moleculares de las distintas especies según:

$$G_T = G + 0,225 \times M + 0,146 \times D + 0,103 \times T$$

2.5.3.1 Rango de concentraciones. Estándares alternativos

Las funciones de calibración solamente serán válidas en un rango de concentraciones (Tabla 2-8), el cual es adecuado para analizar un biodiesel que cumple con las especificaciones. Para el estudio de puntos intermedios del proceso, y para la evaluación de catalizadores y condiciones de reacción, es necesario realizar determinaciones de concentraciones que están fuera de los rangos mencionados en la norma.

Tabla 2-8. Rango de concentraciones válidas para las funciones de calibración

Compuestos	Concentración (%)
Glicerol	desde 0,005 hasta 0,05
Monoglicéridos	desde 0,25 hasta 1,25
Diglicéridos	desde 0,05 hasta 0,5
Triglicéridos	desde 0,05 hasta 0,4

En el Capítulo 6 se estudia la reacción de transesterificación, siendo necesario analizar muestras con distintos niveles de conversión, que en general está muy lejano a las especificaciones. Para la calibración en rangos más amplios, se prepararon muestras de concentraciones conocidas, partiendo de una muestra de FAME sin glicerina libre ni triglicéridos, a la cual se le agregaron glicerina y triglicéridos en distintas concentraciones (Tabla 2-9).

Tabla 2-9. Concentración de glicerina y triglicéridos en muestras utilizadas para calibrar

muestra N°	1	2	3	4	5	6	7	8
G (%)	0,055	0,055	0,043	0,042	0,044	0,042	0,018	0,009
T (%)	0,986	0,986	0,653	0,659	0,670	0,668	0,336	0,312

Mediante la inyección de estas muestras se evaluó la respuesta de los estándares indicados por las normas, así como también se utilizaron sustancias alternativas como patrones internos. En este último caso se determinaron las funciones de calibración para los patrones alternativos. Se seleccionaron dodecano como estándar interno N°1 y hexadecano como estándar interno N°2. El uso de estas sustancias en reemplazo de las especificadas por las normas representa una ventaja económica. Por otro lado se utilizó como solvente heptano en lugar de piridina lo cual hace más segura su manipulación. Sin embargo, será necesario el agregado de piridina en la preparación de la muestra ya que cumple el rol de catalizador de la sibilación.

2.6 Referencias

- [1] Res. 06/2010, Secretaría de Energía. Especificaciones de calidad de biodiesel
- [2] ASTM D6751-09a. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels - modificada en 2009.
- [3] UNE-EN 14214. Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo – modificada en 2010.
- [4] IRAM 5512. Aceites vegetales, grasas y oleinas. Método para la determinación de la acidez – 1998.
- [5] UNE-EN ISO 12937. Productos petrolíferos. Determinación de agua. Método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica - 2001.
- [6] AOCS Ca 12-55. Determinación de Fósforo. Aceites refinados, desgomados y crudos.
- [7] IRAM 5515. Aceites, grasas y subproductos oleaginosos. Determinación del índice de yodo - modificada en 2001
- [8] IRAM 5516. Aceites y grasas animales y vegetales. Determinación del índice de saponificación - modificada en 2000.

- [9] IRAM 5517. Aceites y grasas vegetales y animales. Método para la determinación de la materia insaponificable - 1988
- [10] ASTM D1298-99. Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method – modificada en 2005.
- [11] IRAM 5504. Aceites vegetales. Método de determinación de la densidad relativa – 1976.
- [12] ASTM D445-09. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) – modificada en 2009
- [13] IRAM 5506. Aceites vegetales. Determinación de la viscosidad Saybolt universal – 1995.
- [14] ASTM D6584-08. Standard Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography – modificada en 2008.
- [15] UNE-EN 14105. Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos. Método de referencia – 2003.
- [16] M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa, N.S. Veizaga, C.A. Querini "Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel." *Industrial and Engineering Chemistry Research* – en revisión.
- [17] UNE-EN 14110. Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de metanol – 2003.
- [18] UNE-EN 14103. Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linolénico – 2003.
- [19] IRAM 5599. Aceites vegetales. Método volumétrico para la determinación de jabones – 1988.
- [20] UNE-EN 14112. Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de la estabilidad frente a la oxidación (ensayo de oxidación acelerada) – 2003.

- [21] UNE-EN 14104. Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de acidez – 2003.
- [22] UNE-EN 12662. Productos petrolíferos líquidos. Determinación de la contaminación en destilados medios – 2008.
- [23] UNE-EN ISO 3679. Determinación del punto de inflamación. Método del equilibrio rápido en vaso cerrado – 2004.
- [24] ASTM D93-10. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester – modificada en 2010.
- [25] IRAM 5551. Grasas animales y aceites vegetales. Método de determinación del índice de peróxido - 1983
- [26] ASTM D130-04e1. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test – modificada en 2004.
- [27] UNE-EN ISO 2160. Productos petrolíferos. Acción corrosiva sobre el cobre. Ensayo de la lámina de cobre – 1999.
- [28] ASTM D482 -07. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products – modificada en 2007.
- [29] ASTM D874 -07. Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives – modificada en 2007.
- [30] ASTM D189-06e2. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products - modificada en 2006.
- [31] ASTM D2500-09. Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products – modificada en 2009.
- [32] ASTM D97-09. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products – modificada en 2009.
- [33] UNE-EN ISO 3675. Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad en laboratorio. Método del areómetro – 1999.
- [34] IRAM-IAPG A 6597. Productos de petróleo. Determinación de la viscosidad cinemática de líquidos opacos y transparentes, y cálculo de la viscosidad dinámica – 2005.
- [35] EN 14111. Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de yodo – 2003.

- [36] IRAM 5571. Jabones. Determinación del contenido de glicerina - 2003
- [37] IRAM 41089. Glicerina Industrial - 1958
- [38] S.Schober, M.Mittelbach. "Modified GC Method for Ester Content of Biodiesel from Animal Fat and Lauric Oils." Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108 (2006), 309-314

CAPÍTULO 3

Determinación de Glicerina Total y Libre

3.1 Introducción

La producción de biodiesel ha crecido significativamente en los últimos años. A nivel mundial se han construido numerosas plantas de gran capacidad de producción e inclusive muchas otras están en construcción. Estas plantas utilizan como materia prima el aceite de colza (Europa), el aceite de soja (EE.UU., Brasil, Argentina), o el aceite de palma (Asia). Por otro lado, el uso de materias primas alternativas ha recibido una creciente atención debido al interés en desarrollar fuentes de provisión de aceites que no representen una competencia a las materias primas utilizadas para alimentación, y también como una opción para agricultores o comunidades rurales que obtienen el combustible para sus actividades. En muchos países también se ha propagado el uso de instalaciones de muy pequeña escala de producción de biodiesel para autoconsumo. En éste último caso, el control de calidad es una preocupación.

La calidad del biodiesel está especificada en las normas internacionales como la ASTM D-6751, o EN 14214, y para el uso en el país por la IRAM 6515. Entre las diversas propiedades que deben ser controladas a fin de cumplir estas especificaciones, la glicerina total y libre son dos de las más importantes, ya que están relacionadas con la cantidad de triglicéridos no reaccionados y la eficacia del proceso de purificación, respectivamente. El contenido de glicerina total es la suma del glicerol libre y el enlazado, el cual corresponde a los mono-, di- y triglicéridos presentes en el biodiesel expresados como glicerina.

Las normas internacionales establecen el uso de análisis cromatográficos para la determinación del contenido de glicerina libre y total (EN 14105 y ASTM D-6584) como se detallará más adelante. Sin embargo se han utilizado otras técnicas para analizar dichas propiedades. Uno de los primeros métodos desarrollados para la determinación de glicerina total en biodiesel está basado en un procedimiento enzimático [1]. El método involucra extracción en fase sólida y reacción de saponificación, seguido del análisis enzimático de la muestra. Este método, el cual fue desarrollado para el biodiésel de colza, no distingue entre mono-, di-, y triglicéridos. Además, es relativamente complejo y tiene baja reproducibilidad.

Posteriormente, la firma Sigma-Aldrich desarrolló un kit (BQP-02) para la determinación enzimática de la glicerina libre y total en biodiesel. El método se basa en una primera etapa de reacción enzimática del glicerol libre y el enlazado, seguido por la medición espectrofotométrica del producto coloreado obtenido.

Los métodos cromatográficos han sido los más utilizados para determinar el contenido de glicerina libre y total en biodiesel. Freedman et al [2] utilizaron cromatografía de capa delgada (TLC) con detector de ionización de llama (FID) para monitorear la transesterificación. Si bien el tiempo de análisis es corto, pudiendo analizarse 30 muestras en 2-3 h, el método no tiene buena precisión. Posteriormente, se desarrolló otro método de TLC [3], pero el análisis es sólo cualitativo y no permite determinar exactamente el grado de conversión. Arzamendi et al [4] utilizaron cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) determinando simultáneamente glicerina total y libre, contenido de ésteres y metanol para la reacción de transesterificación de aceite de girasol. De acuerdo a los autores es un método simple, robusto y confiable.

La cromatografía gaseosa (GC) ha sido ampliamente estudiada, utilizando en la mayoría de los casos el detector de ionización de llama (FID) [5][6][7], sin bien se ha incrementado el uso del espectrómetro de masas para la detección (MS) [8][9][10], principalmente en el modo SIM (*selective ion monitoring*). Este último elimina cualquier ambigüedad acerca de la identificación de los materiales eluidos, pero presenta incertidumbre para la cuantificación. Es importante destacar que la mayor parte de los métodos cromatográficos, principalmente GC, se han aplicado al análisis de los ésteres de metilo y no a los de etilo [5].

En los primeros trabajos, algunos autores reportaron el uso de GC para la determinación de glicerina libre, sin derivatizar la muestra [7], mientras que otros autores trabajaron en la determinación del contenido de mono-, di- y triglicéridos. En este caso es necesario derivatizar las muestras, sililando los grupos hidroxilo libres, transformándolos en compuestos más volátiles para su correcta cuantificación, utilizando BTSFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) como agente sililante [11]. Aunque la derivatización de las muestras mejora la separación cromatográfica, también aumenta el tiempo de análisis.

Posteriormente se desarrolló un importante procedimiento de GC-FID [11], que más tarde se convirtió en las normas EN 14105 y ASTM 6584. Este método permite la determinación simultánea del glicerol libre y los mono-, di-, y triglicéridos presentes en ésteres metílicos provenientes de aceite de colza, girasol y soja, en los que predominan los ésteres metílicos de C18. Sin embargo, no se podría aplicar a ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de aceites láuricos. La determinación simultánea de todos estos compuestos se logró empleando el MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida) como agente sililante, y el agregado de dos estándares internos (1,2,4-butanotriol y tricaprina).

El procedimiento anterior [11] fue mejorado mediante el uso de la tecnología de flujo capilar [12] y columnas de alta temperatura GC [13][14], para conformar finalmente las normas ASTM D-6584 o EN 14105 y EN 14106 para la determinación de glicerina libre y total en ésteres metílicos. El procedimiento detallado que debe seguirse para estos análisis se describe en la sección 2.5.3.

Si bien es la técnica más adecuada debido a su alta precisión para la cuantificación de los componentes menores, presenta varias desventajas que pueden afectar su precisión, como el envejecimiento de los estándares, el solapamiento de picos y la deriva de la línea base. Por ello, algunos autores [15] consideran necesario el uso de un método alternativo como control.

Chong et al [16] describen una metodología alternativa para la derivatización química de la muestra, utilizando ácido fluorado anhídrido y obteniendo ésteres de alquilo perfluorados. Este procedimiento puede reducir tanto el tiempo de análisis como el costo. Después de derivación, los autores utilizaron la técnica de GC-MS y espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) para medir la cantidad de mono- y diglicéridos de biodiesel.

La técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) también ha sido estudiada. Esta técnica presenta tiempos de análisis más cortos que los correspondientes para GC y no es necesario derivatizar la muestra, sin embargo es menos empleado en la caracterización del biodiesel, siendo una herramienta más útil para monitorear la reacción de transesterificación [17][18][19][20]. Por otro lado, esta técnica se puede aplicar a ésteres alquílicos obtenidos a partir de diferentes

materias primas, así como también utilizando distintos alcoholes (metanol, etanol, etc).

Foglia et al. [21] describen una comparación entre la cromatografía de gases de alta temperatura (HTGC) y la líquida (HPLC) para la determinación de glicerol enlazado en el biodiesel de soja y colza, mostrando resultados similares. Sin embargo, desde el punto de vista de la operación, el HPLC es mejor que el HTGC ya que no requiere derivatización de la muestra, tiene tiempos de análisis más cortos y es directamente aplicable a la mayoría de los biodiesel.

En un trabajo reciente, Catharino et al. [22] desarrollaron un método de MS que permite la determinación de glicerol libre, mono-, di-, y triglicéridos, además de la tipificación del biodiesel, la identificación de alcohol, y monitoreo de la degradación y adulteración. Esta técnica parece ser muy útil ya que permite tanto la tipificación, como la determinación rápida de algunos parámetros importantes relacionados con la calidad del biodiesel.

Los análisis espectroscópicos son los más empleados para el control de la reacción de transesterificación. La resonancia magnética nuclear (RMN) [23] y varias técnicas basadas en espectroscopía de infrarrojo (IR) [24][25][26] y espectroscopía Raman [27], son comúnmente aplicados para identificar intermediarios y productos finales durante la transesterificación. NMR es una buena técnica, pero la instrumentación y los costos de mantenimiento son relativamente altos. Otras técnicas como análisis termogravimétricos (TGA) [28] y viscosidad [29] son utilizadas para determinar el punto final de la reacción.

La reacción de oxidación del glicerol con peryodato, ha sido utilizada por varios autores para la determinación de glicerina libre en biodiesel. El método presentado por Gonçalves Filho y Micke [30] consiste en una primera etapa de extracción de la glicerina, seguida de la oxidación con ácido peryódico (HIO_4) y cuantificando luego el yódico (HIO_3) formado mediante un método de electroforesis capilar (CE). Los autores analizaron muestras de biodiesel de grasa de pollo, de aceite de soja y ricino, con contenidos de glicerina libre inferiores a lo especificado por las normas internacionales. Según los autores, esta metodología es rápida, simple y fiable. En el caso del método propuesto por Bondioli et al [15] luego de la

oxidación de glicerina con peryodato, se hace reaccionar el formaldehído formado con acetilacetona en presencia de acetato de amonio (Reacción de Hantzsch), lo cual genera un producto cuantificado luego por espectrofotometría. Los autores la reportan como una metodología simple, rápida, económica y suficientemente fiable para bajos contenidos de glicerina libre. En este capítulo se presentará un método volumétrico que ya hemos probado durante varios años, que incluye la oxidación de glicerina con peryodato, tanto para la determinación de glicerina libre como para glicerina total.

Cada técnica tiene ventajas y desventajas, y la selección del procedimiento analítico finalmente dependerá de su función, ya sea para la certificación de calidad, control de proceso (criterio *pasa o no pasa*) o monitoreo del proceso. Por otro lado debe tenerse en cuenta la disponibilidad de personal exclusivamente dedicado al análisis y/o la necesidad de especialistas o técnicos bien formados. Además, la calidad, la simplicidad, el costo y la duración de los análisis incluyendo los posibles pretratamientos de la muestra, son aspectos muy importantes. Estas consideraciones tendrán una importancia relativa diferente en caso de tratarse de una gran planta de producción para comercializar el biodiesel, o bien de una producción para autoconsumo, siempre teniendo en cuenta que las normas de calidad del producto se deben cumplir a fin de garantizar la utilización segura y libre de problemas de este combustible. Dado que los límites del glicerol libre y el total requeridos por las normas de calidad son muy bajos, es necesario utilizar métodos de análisis precisos y fiables para ambas determinaciones.

El análisis cromatográfico tiene limitaciones ya que, como se aclara en las normas ASTM y EN, sólo puede ser utilizado para el biodiesel obtenido a partir de aceites de soja, colza o girasol, y no puede utilizarse con otros aceites, como el de coco o grasas animales, ya que podría producirse la superposición de picos.

Esta es una limitación importante del método debido a que el biodiesel obtenido a partir de materias primas alternativas está ganando aceptación, incluyendo grasas de pollo, de cerdo o vacuna, o muchos otros aceites vegetales como el de coco, algodón, algas, palma, etc.

Por otro lado, es ya un hecho difundido el que agricultores produzcan biodiesel, los cuales en general no cuentan con personal calificado para utilizar equipos de cromatografía gaseosa y desarrollar las técnicas analíticas. Además de esto, se suma el elevado costo de los equipos y de funcionamiento, que para las pequeñas producciones son relativamente inaccesibles.

En la norma AOCS Ca 14-56, se describe un método volumétrico que consiste en una saponificación con una solución alcohólica de KOH, seguido por la adición de ácido acético y cloroformo, separación, lavado, adición de ácido peryódico, a continuación KI, y, por último, con titulación tiosulfato de sodio, a fin de determinar la cantidad de yodo generado en el sistema. Este procedimiento no requiere equipamiento complejo aunque implica la manipulación de varias sustancias nocivas, y, además, como se menciona más adelante no es adecuado para la determinación de la glicerina total y libre a niveles bajos con alta precisión.

El procedimiento volumétrico presentado en este capítulo no tiene limitaciones en cuanto a la materia prima utilizada para producir el biodiesel, ni en cuanto al nivel de glicerina libre o enlazada a analizar, y tiene una alta precisión y repetibilidad, siendo además fácilmente llevado a cabo por personal sin formación técnica. De hecho, varias plantas de biodiesel han implementado este procedimiento, así como también pequeños productores agrícolas para el control de su producción. Este método no permite la determinación individual de los mono, di, y triglicéridos.

3.2 Fundamentos del método

Para determinar la glicerina total se transforman por transesterificación cuantitativamente todos los glicéridos, es decir, mono-, di- y triglicéridos presentes en la muestra, generando ésteres metílicos y glicerina. Posteriormente, la glicerina se extrae primero con una solución acuosa ácida y, a continuación con agua. Por último la glicerina se valora de acuerdo a procedimientos estándar, análogamente a lo indicado por las normas ASTM D-1615, IRAM 41089, BS-5711, o AOCS Ca 14-56.

Este método es muy sensible, y es posible hacer la determinación de glicerina total utilizando entre 20 y 50 g de muestra. La cantidad inferior está fundamentalmente limitada por cuestiones operativas, y no por la precisión de la técnica.

Para la determinación de la glicerina libre sólo será necesario realizar su extracción de la muestra con una solución ácida y posteriormente con agua, seguida de la valoración.

Las aguas de lavado, que contienen la glicerina a cuantificar, se encuentran a pH ácido como consecuencia de que los lavados realizados para extraer la glicerina, se deben realizar con solución ácida para evitar complicaciones de separaciones de fases por saponificación. El procedimiento del análisis comprende la neutralización de dicha fase, utilizando el rojo fenol como indicador. Primero se lleva hasta pH levemente básico con una solución de hidróxido de sodio, y luego se acidifica en forma controlada con un pequeño exceso de ácido clorhídrico. Este nivel de pH tiene por objeto facilitar la desorción del CO₂ absorbido en la muestra durante el manipuleo en los diferentes pasos del procedimiento. Para desorber el CO₂ se lleva la muestra a ebullición. El CO₂ debe eliminarse para evitar que consuma hidróxido de sodio en el último paso del proceso, en el cual se realiza una titulación. Luego se lleva la solución al punto de viraje con una solución de hidróxido de sodio más diluída, que debe ser la misma que se utilizará en la valoración final (aproximadamente 0,1N).

Posteriormente se agrega la solución de periodato de sodio, que es el responsable de oxidar la glicerina presente en la muestra. Los grupos hidroxilo primarios del glicerol son oxidados a formaldehído, y los grupos hidroxilos secundarios son oxidados a ácido fórmico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Es decir, que por cada molécula de glicerina presente en la solución, se genera una de ácido fórmico. Posteriormente se agrega etilenglicol que reacciona con el periodato de sodio, de manera de eliminar el excedente usado en la reacción.

El ácido fórmico formado es valorado con la solución de hidróxido de sodio. Los procedimientos detallados de la determinación de glicerina total y libre se encuentran en los Apéndices 1 y 2.

Este método puede aplicarse a muestras que no contengan azúcares ni otros compuestos orgánicos, distintos a la glicerina, con más de dos grupos hidroxilos adyacentes.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Determinación de Glicerina Total

Para obtener resultados cuantitativos fiables se debe garantizar la conversión total de los glicéridos presentes en la muestra. Ésto se logra utilizando un gran exceso de metanol y catalizador, lo cual normalmente no se puede hacer durante la producción de biodiesel, debido a los graves problemas que surgen en la etapa de purificación, además del gasto energético necesario para la recuperación del metanol. Con fines analíticos, la utilización de estos excesos de metanol y catalizador no representa ningún inconveniente. Luego de la reacción, el sistema se neutraliza con una solución acuosa de HCl al 5% en peso, seguida de otras dos etapas de lavado, con el fin de recuperar toda la glicerina presente en la fase de biodiesel. En el método acá presentado, se demuestra que en estas condiciones, no se encuentran mono-, di-, o triglicérido no convertidos en el producto final, y por lo tanto la glicerina formada refleja exactamente la cantidad de estos compuestos originalmente presente en la muestra.

En la Figura 3-1 se muestra un ejemplo de un biodiesel con 0,24%p de glicerina total (EN14105), antes y después de la primera etapa de este procedimiento, es decir, la reacción con metanol y NaOH como catalizador. Puede verse claramente que no hay di-, ni triglicéridos presentes después de la reacción. Sin embargo se observa un pequeño pico, que eluye al mismo tiempo que la monooleína. Como se demostrará más adelante, este pico no es una monooleína.

Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, esto significa que la glicerina formada durante esta etapa del procedimiento es una representación exacta de la cantidad de glicéridos no convertidos.

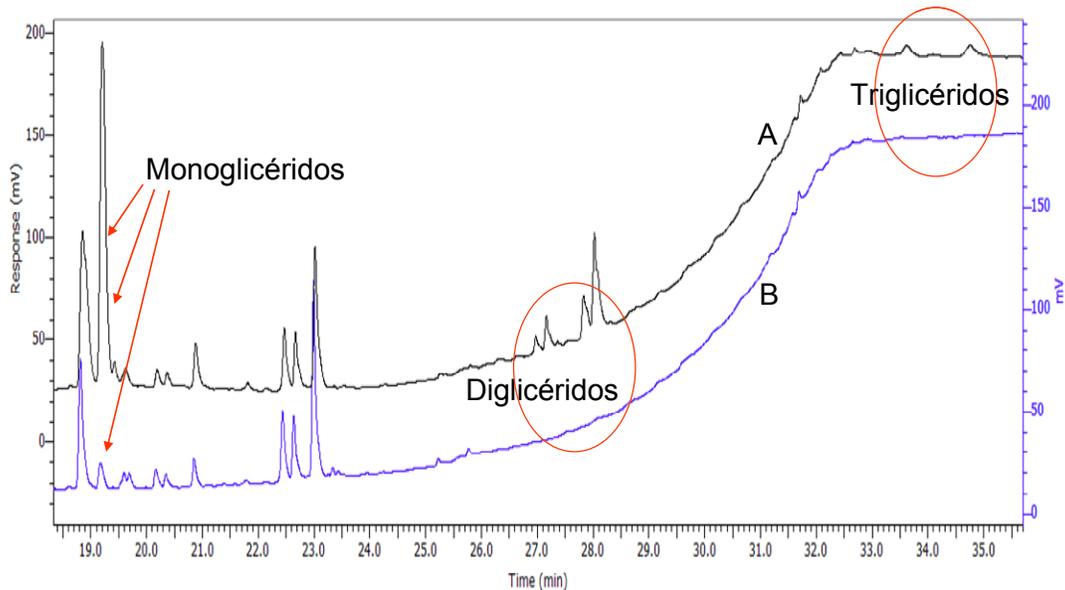


Figura 3-1. Análisis por GC de muestras de biodiesel con 0.24 %p de glicerina total, antes (A) y después (B) de la primera etapa del procedimiento volumétrico.

En la Figura 3-2 se muestra otro ejemplo de un análisis de GC de una muestra de biodiesel, antes y después de la primera etapa de este procedimiento. En este caso, el biodiesel contiene 1,08%p de glicerina total (EN14105). El resultado es similar a lo mostrado en la Figura 3-1, observándose que los di- y triglicéridos se convierten completamente, quedando, al igual que en el ejemplo anterior, un pequeño pico con tiempo de retención igual al de la monooleína. En ambos casos (Figura 3-1 y Figura 3-2), si este pico representara monooleína, sería equivalente a un contenido de glicerina total inferior al 0,01%p. Es decir, este es un valor muy pequeño, y como se explica más adelante, está muy por debajo de la repetibilidad y reproducibilidad de la determinación del contenido de glicerina total por la técnica cromatográfica.

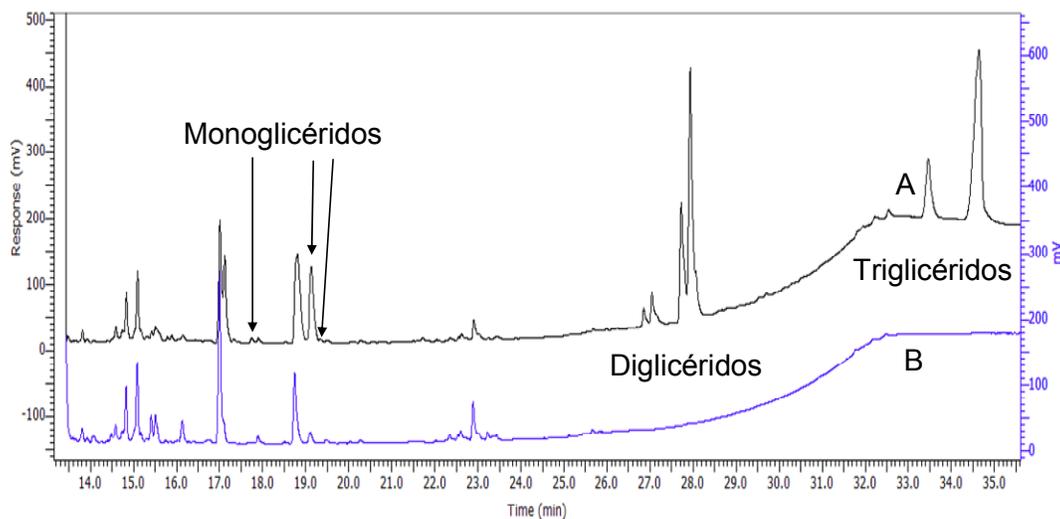


Figura 3-2. Análisis de GC de muestras de biodiesel con 1,08 %p de glicerina total, antes (A) y después (B) de la primera etapa del procedimiento volumétrico.

Aunque este procedimiento no permite la determinación de las cantidades individuales de los mono-, di- o tri-glicéridos, proporciona una determinación fiable y relativamente rápida del contenido de glicerina total. Cabe destacar que la norma ASTM no especifica el contenido de cada tipo de glicéridos, mientras que la norma EN sí lo hace.

El procedimiento volumétrico detallado que debe seguirse a fin de obtener buenos resultados se presenta en el Apéndice 1.

3.3.1.1 Valoración de la glicerina

Las normas relacionadas con el análisis de glicerina (ASTM D1615, IRAM5571, IRAM 41089, AOCS Ea 6-94), incluyen la realización de un blanco, para descontar la acidez que se puede generar en el medio por absorción de CO₂, o que pueda ya estar disuelta en alguno de los reactivos que se utiliza en el análisis. No obstante, en los trabajos realizados en el marco de esta tesis, y en el grupo como parte de los controles de calidad que se realizan, se ha comprobado que cuando se sigue el procedimiento descrito en IRAM 41089 o IRAM 5571, el volumen de solución de NaOH gastado para el blanco es 0,05 ml (una gota). En ningún caso el volumen fue mayor a este valor. De todas maneras, se debe enfatizar que cada

laboratorio debe verificar el blanco en sus condiciones de trabajo y con sus reactivos. La norma BS 5711 realiza la valoración a un pH ácido y, por tanto, en estos casos es necesario realizar la determinación del blanco. En nuestro procedimiento se utilizó el análisis de glicerina como se describe en la norma IRAM 5571, con la cual los resultados del blanco siempre fueron despreciables. Este procedimiento es similar al descrito en la ASTM D1615. Sin embargo, este último está diseñado para determinar glicerina, etilenglicol y pentaeritritol en resinas alquídicas. En esta última norma, la solución no es hervida antes de la titulación, y por lo tanto, el blanco podría ser más relevante ya que el CO₂ absorbido no es eliminado durante la ebullición de la solución.

3.3.1.2 Resultados Analíticos

Se ha llevado a cabo un conjunto de experiencias, en las que se agregó una cantidad conocida de triglicéridos (aceite de soja refinado) a un biodiesel analizado previamente, a fin de determinar el contenido de glicerina total y la capacidad del método de recuperar el valor adicionado.

En la Tabla 3-1 se muestran ejemplos de las determinaciones llevadas a cabo, incluyendo los resultados obtenidos por personal sin entrenamiento intensivo. Al graficar la cantidad teórica de glicerina total (calculada de acuerdo al agregado de triglicéridos) en función de la cantidad medida, se observa una tendencia general exactamente en la línea a 45 °. Esto indica que el procedimiento no tiene ninguna restricción en cuanto al rango de medición, con similar respuesta para valores bajos como para los más altos. Puede verse que la diferencia absoluta entre el valor teórico y el valor medido es de aproximadamente 0,1%p para altos contenidos de glicerina total, y 0,05%p para contenidos de glicerina total por debajo de 0,25%p. Hay que destacar que este conjunto de resultados corresponde a las experiencias en las que se agregó cantidades conocidas de aceite vegetal, y el valor exacto de glicerina total que corresponde a esta adición no se conoce debido a las pequeñas incertidumbres, como por ejemplo, el peso molecular del aceite.

Tabla 3-1. Análisis de glicerina total a muestras de biodiesel luego del agregado de cantidades conocidas de aceite vegetal.

Exp. nº	Triglicérido agregado (%p)	Glicerina total (%p)		Diferencia Absoluta (%p)	Error % $\frac{x_c - x_m}{x_c} * 100$
		Calculada x_c	Medida x_m		
B211	1,028	0,112	0,154	0,042	37,5
B212	1,713	0,184	0,203	0,01	5,4
B213	4,310	0,462	0,462	0,000	0,0
B221	0,430	0,049	0,060	0,011	22,4
B225	0,965	0,105	0,113	0,007	6,7
B231	1,463	0,162	0,148	0,015	9,5
	0,970	0,732	0,750	0,017	2,3
12D	2,010	0,842	0,730	0,002	0,3
			0,900	0,058	6,9
	3,000	0,946	0,840	0,001	0,1
			0,870	0,076	8,0
14D	0,940	0,949	0,880	0,069	7,3
	1,930	1,053	1,000	0,053	0,05
15D	0,450	0,897	0,950	0,052	5,8
	0,630	0,916	0,860	0,056	6,1
	1,530	1,011	0,940	0,071	7,0
	2,800	1,145	1,040	0,105	9,2
23D	0,600	0,863	0,860	0,003	0,3
	1,100	0,916	0,930	0,014	1,5
	1,550	0,963	1,000	0,036	3,7

En un control interlaboratorios, organizado por CEMITEC (España), en el que participaron 9 laboratorios europeos y nuestro laboratorio, se analizó una muestra

incógnita de biodiesel. En nuestro caso, lo realizamos por el método volumétrico. Estos resultados se presentan en la Tabla 3-2, donde se puede observar que nuestros valores están en perfecto acuerdo con la media de otros laboratorios que utilizaron el procedimiento EN 14105. Por otra parte, los valores de glicerina total determinados con esta norma utilizando el método cromatográfico, oscilaron entre 0,09 y 0,26%p, lo que muestra la gran dispersión de valores y la baja reproducibilidad del método. Los datos completos del Control Interlaboratorios CEMITEC 2006 se anexan en el Apéndice 3.

Tabla 3-2. Comparación de los métodos volumétrico y cromatográfico (EN 14105), con laboratorios externos.

Análisis	Método				Comentarios
	Volumétrico	EN 14105			
		prom	mín	máx	
	0,18	0,15	0,09	0,26	Control Interlab - Europa
	0,88	0,82	-	-	Holanda
	0,16	0,15	-	-	Alemania
Glicerina	0,33	0,31	-	-	Alemania
Total	0,26	0,24	-	-	Lab. planta biodiesel
	0,29	0,26	-	-	Lab. planta biodiesel
	0,20	0,19	0,14	0,22	Control Interlab - Argentina
	0,26	0,25	0,18	0,37	Control Interlab - Argentina
	0,62	0,52	0,28	0,69	Control Interlab - Argentina
Glicerina	0,01	0,01	0,00	0,01	Control Interlab - Europa
Libre	0,007	0,01	-	-	Alemania
	0,019	0,02	-	-	Alemania

En noviembre de 2008 se participó de otro control interlaboratorio, pero esta vez junto con 10 laboratorios de nuestro país, principalmente conformado por los laboratorios de las grandes plantas que se encuentran en producción (Molinos,

Vicentín, Dreyfus, Explora, Patagonia Bioenergía, Ecofuel, Unitecbio) así como también los laboratorios certificados para realizar los análisis de exportación. Los resultados de dicho control interlaboratorio se adjuntan en el Apéndice 4. En este caso los resultados reportados por nuestro laboratorio corresponden al análisis cromatográfico de glicerina total y libre según las normas internacionales. Sin embargo, estas muestras también fueron analizadas por el método volumétrico. En la Tabla 3-2 se muestran estos valores comparados con el valor promedio resultante del control interlaboratorio de las tres muestras en cuestión.

El criterio z establece que z debería ser inferior a 2, para tener un resultado fiable, donde z se define como:

$$Z = x - \bar{x} / \sigma$$

En el caso del control interlaboratorios CEMITEC, la medición volumétrica está dentro de la media de los otros 9 laboratorios, con $z = 0,55$, siendo $\sigma = 0,055$. Un valor de z menor a 2 es aceptable, y significa que el valor medido difiere del valor real menos de dos veces la desviación estándar, y esto ocurriría en el 95% de los casos para una distribución normal.

Para el caso de las muestras del control interlaboratorio de Argentina, las determinaciones volúmetricas también están dentro de la media de los otros 10 laboratorios. Para dichas muestras el valor promedio de glicerina total es de 0,19, 0,25 y 0,52 %p, y aplicando el criterio z para las mediciones volumétricas los valores obtenidos son: 0,24; 0,28 y 0,87 respectivamente, siendo muy inferiores a 2 en todos los casos, y por ende resultados fiables desde el punto de vista estadístico. De todas maneras, la muestra de 0,52 %p de valor promedio de glicerina total es la que presenta la mayor diferencia entre el método volumétrico y el cromatográfico, siendo importante notar que estos valores de glicerina total están levemente fuera del rango de calibración (hasta 0,5 %p) según especifican las normas ASTM y EN, mientras que la medición volumétrica no presenta ese inconveniente. Más adelante se discutirán los límites de detección de los distintos métodos (sección 3.3.3.2).

La norma ASTM D 6584 establece que para la determinación de glicerina total, la **repetibilidad** es $r = 0,009$. Mientras que para la norma EN 1405 se da la siguiente ecuación para la repetibilidad:

$$r = 0,0687 * X + 0,004$$

donde X es el valor medio. Para la **reproducibilidad** se proporciona la siguiente información:

$$R = 0,4472 X - 0,01$$

Por ejemplo, para el caso del Control Interlaboratorios CEMITEC, cabe esperar que, para un contenido de glicerina total de 0,15%p la reproducibilidad es el 0,057%p, lo que representa una diferencia del 38% entre dos mediciones realizadas en distintos laboratorios. Nuestra determinación en este caso difiere del valor medio en un 0,03%p, lo que representa una desviación del 20%. Por lo tanto, los resultados del procedimiento volumétrico estarán dentro de los criterios estadísticos de las normas de calidad. Téngase en cuenta que este análisis interlaboratorio se llevó a cabo en junio de 2006, cuando se estaba trabajando en la optimización de este procedimiento.

Otros ejemplos de muestras analizadas por el procedimiento volumétrico y el cromatográfico (EN 14105), realizado este último en laboratorios externos se presentan en la Tabla 3-2, mientras que los realizados en nuestro laboratorio se muestran en la Tabla 3-3. Se puede observar que la similitud de las determinaciones de glicerina total por ambos procedimientos es excelente.

Tabla 3-3. Comparación de los métodos: volumétrico y EN 14105, en nuestro laboratorio.

Determinación de Glicerina Total		
Exp N°	EN 14214	Volumétrico
1658	0,19	0,21
1685	0,31	0,32
1686	0,17	0,16
1693	0,16	0,17
1694	0,21	0,22
1696	0,25	0,24
1755	0,28	0,31
1739	0,19	0,20
1740	0,22	0,26
1741	0,69	0,62
1742	0,23	0,22
1743	0,61	0,64
1764	0,14	0,16
1839	0,22	0,20
1868	0,16	0,16
1870	0,22	0,22
1884	0,14	0,16
1970	0,15	0,18
1978	0,21	0,20
1983	0,23	0,24
2001	0,22	0,22
2017	0,31	0,32
2018	0,17	0,20
2019	0,74	0,58

3.3.1.3 Análisis cromatográficos: Influencia de los ácidos grasos libres

Se realizaron experiencias para determinar el origen del pico pequeño que eluye al mismo tiempo que el pico de monooleína, luego de procesar la muestra en análisis con exceso de metanol y catalizador.

En las columnas cromatográficas usadas en este análisis, los ácidos grasos libres eluyen a tiempos mayores a los correspondientes metil-ésteres. Por lo tanto, este pequeño pico puede estar relacionado con el ácido graso de C24. En la Figura 3-3 se muestra un análisis cromatográfico de una muestra de biodiesel antes y después de la adición de una mezcla de ácidos grasos libres.

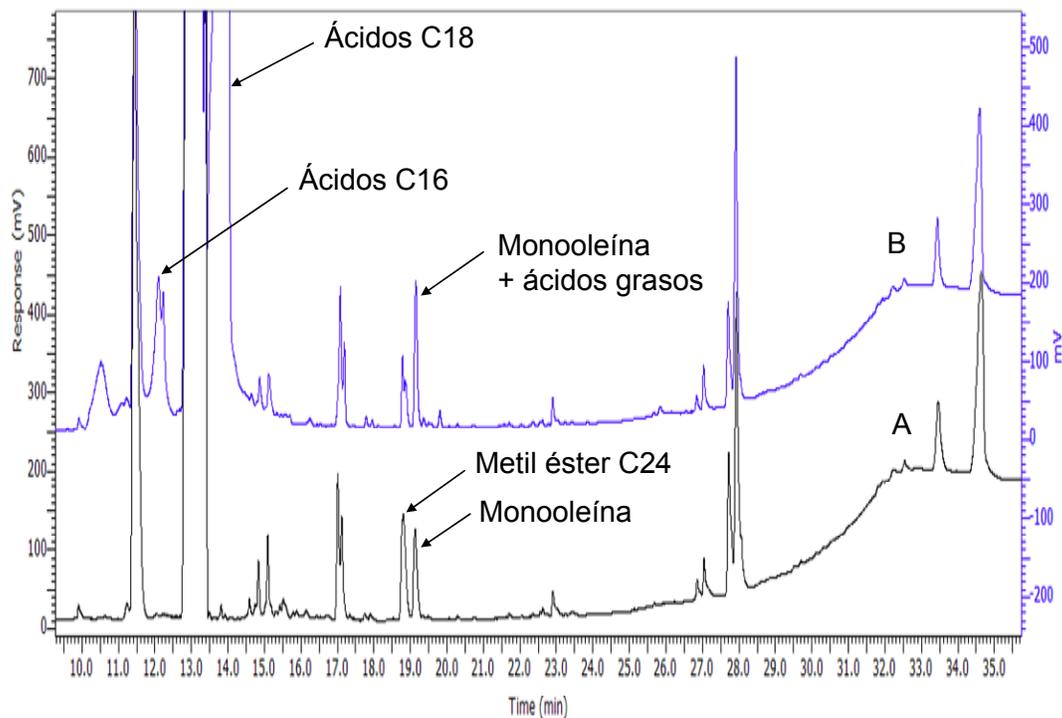


Figura 3-3. Análisis de GC de muestras de biodiesel antes (A) y después (B) de agregar una mezcla de ácidos grasos.

Puede verse claramente que el máximo asignado a la monooleína aumenta después de la adición, lo que indica que en el análisis de GC puede haber una interferencia de los ácidos grasos libres en la cuantificación de los monoglicéridos, más probablemente debido a los ácidos grasos de C24. Hemos llevado a cabo gran cantidad de ensayos de reacción, utilizando diferentes relaciones metanol-aceite,

cantidades de catalizador, tiempo de reacción, y también la realización de hasta 3 ciclos de reacción sin poder eliminar este pico, lo que sugiere que no es una monooleína no convertida.

No se realizaron análisis adicionales a fin de identificar por otras técnicas este pico, dado que de cualquier manera representa un contenido de glicerina total de 0,01%p (o menor). Por lo tanto, ya sea la acidez de la muestra u otros compuestos no identificados del aceite podrían llevar a una sobreestimación del contenido de glicerina total cuando se utiliza el método de GC. Por otro lado, cuando se utiliza el procedimiento volumétrico no se tiene esta interferencia.

3.3.1.4 Repetibilidad

En la Figura 3-4 se muestran los resultados obtenidos cuando se llevan a cabo múltiples determinaciones a una misma muestra. Se puede observar que los resultados de las repeticiones son coincidentes, y que la diferencia entre dos determinaciones es en general menor al 10%. Sólo en 2 de 33 muestras la desviación fue del 10% entre dos mediciones, incluyendo las experiencias llevadas a cabo por operadores con poco entrenamiento, por diferentes operadores, así como también las experiencias realizadas en diferentes días. Éste es un excelente resultado comparado con la repetibilidad esperada en el procedimiento descrito en la norma ASTM D6584 o EN14105. Es importante señalar también que muchas de las muestras incluidas en la Figura 3-4 presentan un contenido de glicerina total dentro del rango de calibración utilizado por las normas, es decir, por debajo de 0,5 %p.

Por otro lado, una vez que la glicerina se extrajo en el agua después de los tres lavados, se realizaron repeticiones de las valoraciones a esta solución. Estos resultados se muestran en la Tabla 3-4. La diferencia entre los dos análisis es muy pequeña, lo que demuestra que este paso es muy fiable.

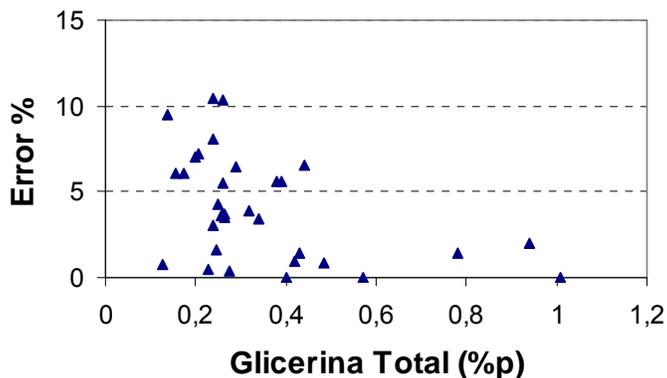


Figura 3-4. Repetibilidad de la determinación de glicerina total. Error % calculado respecto al valor medio entre dos o tres determinaciones, en función del contenido de glicerina total.

Tabla 3-4. Repetibilidad de la determinación de glicerina en el agua de lavado colectada. Análisis de glicerina total. Error % calculado respecto al valor medio.

Exp. nº	Análisis de glicerina en agua colectada (%p)		Error %
	1	2	$\frac{x_1 - x_2}{x_{\text{medio}}} * 100$
374	1,52	1,48	2,67
406	0,146	0,152	4,03
496	0,27	0,286	5,86
673	0,268	0,291	8,23
724	1,64	1,62	1,23
725	0,136	0,14	2,90
918	1,89	1,998	5,56
919	0,655	0,654	0,15
970	0,616	0,622	0,92
1016	0,202	0,206	1,91
1029	0,22	0,22	0
1056	0,31	0,31	0
1363	0,49	0,486	0,82
1472	0,23	0,23	0
1685	0,33	0,32	3,08

Cabe destacar que el procedimiento ha sido optimizado en el tiempo, por lo que se puede notar que los errores cometidos en las experiencias con número superior a 1000 presentan errores inferiores a las experiencias iniciales, siendo nulo en algunos casos.

3.3.1.5 Influencia de la duración de cada paso

El procedimiento cromatográfico tal como se describe en las normas mencionadas, requiere de un tiempo total de análisis de aproximadamente una hora y media, teniendo en cuenta la preparación de la muestra con dos patrones internos, posterior sibilación, y luego el análisis cromatográfico en sí. Además, la realización de un análisis por duplicado consume casi el doble del tiempo utilizado para un único análisis y, asimismo, el tiempo requerido para analizar varias muestras aumenta proporcionalmente. El método presentado en este trabajo puede requerir un tiempo más largo para un solo análisis completo, en comparación con el método de GC. Inicialmente, con el fin de utilizar tiempos conservadores para la reacción, y siguiendo exactamente el tiempo estipulado en las normas relacionadas con el análisis de glicerina, el tiempo total de la determinación de glicerina total fue de alrededor de 5 horas. Sin embargo, este tiempo puede ser reducido sustancialmente, y todo el análisis se puede realizar en dos horas, con la ventaja de que los análisis por duplicado toman exactamente el mismo tiempo, y la realización del análisis a múltiples muestras no aumenta el tiempo más que unos pocos minutos por muestra, ya que no se necesita de ningún instrumento. El análisis según la EN 14105 no permite disminuir el tiempo de análisis. En el procedimiento volumétrico, siempre y cuando se tengan agitadores magnéticos y material de vidrio disponibles en el laboratorio, se podrán llevar a cabo varios análisis simultáneamente.

Reducción de los tiempos de cada etapa:

- **Reacción:** se llevaron a cabo experiencias con tiempos menores a 2,5 hs, variando también la proporción metanol / metóxido de sodio agregada al reactor. En la Tabla 3-5 se muestran los resultados. De estos datos se puede concluir que, para asegurar la conversión total de los mono-, di - y triglicéridos presentes en la muestra, serán

suficientes 30 minutos de reacción y el uso de 40%v de la solución NaOH / metanol (35 gr NaOH / lt de metanol) respecto de la muestra cargada en el reactor.

Tabla 3-5. Determinación de Glicerina Total.
Influencia de las variables involucradas en la etapa de reacción

Exp. nº	Tiempo (h)	Metóxido de sodio (% v/v aceite)		
		40	60	80
566/1	1	0,779	0,777	
	2,5	0,170		0,162
991	1			0,169
	0,5			0,174
970	2,5	0,626		
	2,5	0,588		
	1	0,636		
	0,5	0,613		0,616
	0,5			0,622

- **Etapas de Extracción:** con el fin de determinar si son necesarias las 3 etapas de lavado para extraer completamente la glicerina del medio de reacción, se analizó por separado la fase acuosa procedente de cada una de las etapas de lavado para determinar el contenido de glicerina de las mismas. En la Tabla 3-6 se puede observar que en el primer lavado se extrae aproximadamente el 97% del total de glicerina formada durante la reacción, en la segunda extracción aproximadamente el 2%, y en el último lavado menos del 1%. Estos resultados indican que, a fin de asegurarse de que se extrae toda la glicerina, deben llevarse a cabo las tres etapas de lavado, aunque la cantidad de glicerina que se extrae en el segundo y tercer lavado representa menos del 3,5% del total aproximadamente. Es un error muy pequeño, ya que por ejemplo para una muestra que contienen 0,25% de glicerina total, el 3,5% representa un valor absoluto de 0,009%, con lo cual se estaría determinando aproximadamente 0,24%. En los casos en que el tiempo de análisis es importante, esta etapa de extracción de glicerina por 3 lavados, se puede simplificar

realizando solo uno, y el error que se introduce estará en el orden del 3%.

Tabla 3-6. Porcentaje de glicerina extraída en cada etapa de lavado

Exp. nº	Etapa de lavado		
	1º	2º	3º
970	97,6	2,4	-
25-07-06	96,6	2,48	0,95

- **Valoración de la Glicerina:** el tiempo empleado en esta etapa será el necesario para oxidar la glicerina con NaIO_4 . De acuerdo a la norma ASTM este tiempo es de 30 minutos, seguido por 20 minutos luego de añadir el etilenglicol (EG). En la Tabla 3-7 se muestra que, en realidad, estos tiempos son conservadores, y de ser necesario estos tiempos pueden reducirse, con el fin de reducir el tiempo de análisis. Como se puede observar en esta tabla, la reducción de la duración de cada etapa a 5 minutos conduce al mismo valor, dentro de los errores experimentales propios del método. Los mismos resultados se obtuvieron en una gran cantidad de determinaciones adicionales efectuadas para comprobar esta observación.

Tabla 3-7. Determinación de Glicerina Total.
Análisis de la duración de los pasos involucrados en la valoración de la glicerina.

Exp. nº	Duración etapa NaIO_4/EG	
	5'/5'	30'/20'
725	0,136	0,14
724	1,64	1,62
970	0,6265	0,588
970	0,6165	0,6222
1016	0,2018	0,2057

3.3.2 Determinación de glicerina libre

La determinación de glicerina libre se lleva a cabo mediante la extracción de la muestra de biodiesel con 3 lavados consecutivos. El primero de ellos se lleva a cabo con una solución acuosa de HCl para evitar la formación de una emulsión estable en los casos en que la muestra es básica, es decir, cuando la muestra de biodiesel no se purifica durante la producción. El procedimiento detallado se describe el Apéndice 2.

Para analizar la respuesta del método a la determinación de glicerina libre, se realizaron varias etapas de lavado a una muestra de biodiesel con el fin de asegurar que se extrajo completamente la glicerina. A dicho biodiesel se le adicionaron diferentes cantidades de glicerina. En la Tabla 3-8 se muestran los resultados. Se puede observar que los valores de glicerina agregada a la muestra y la determinada experimentalmente son muy similares. En la Tabla 3-2 se muestran los valores correspondientes al control interlaboratorios, en el que la determinación de glicerina libre según el método descrito en este trabajo corresponde exactamente al valor medio de los otros 9 laboratorios, determinados según la norma EN 14105.

Tabla 3-8. Determinación de glicerina libre por el método volumétrico.

Exp. nº	Glicerina	Glicerina	Diferencia absoluta %p	Error %
	agregada G_a %p	medida G_m %p		$\frac{G_a - G_m}{G_a} * 100$
biodiesel sin lavar	0,055	0,056	1E-03	5,4
B210	0,560	0,532	0,028	5,0
B216	0,225	0,190	0,0346	15,4
B217	0,052	0,058	0,006	11,5
B218	0,039	0,051	0,0118	30,2
B219	0,104	0,107	0,0038	3,6
B226	0,059	0,068	0,0091	15,4
B227	0,197	0,199	0,0023	1,17

La norma ASTM D 6584 establece que la repetitibilidad de esta determinación es:

$$r = 0,001\%p$$

mientras que para el caso de la norma EN 14105:

$$r = 0,0538 * X + 0,0014$$

Por otra parte, esta última informa que la reproducibilidad es:

$$R = 0,5983 * X + 0,003$$

Por lo tanto, de los datos que aparecen en la Tabla 3-2 puede concluirse que el método volumétrico no se diferencia del cromatográfico más de lo que corresponde a dos determinaciones independientes por el método de GC.

En la Figura 3-5 se muestran los resultados de las determinaciones duplicadas de glicerina libre. Se puede observar que el análisis de repetitibilidad es muy bueno, típicamente con una diferencia inferior al 10%.

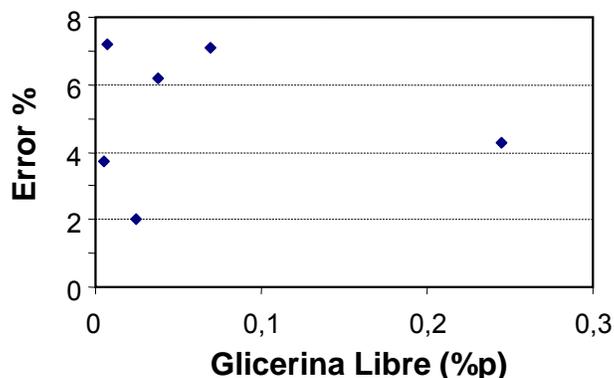


Figura 3-5. Repetitibilidad de la determinación de glicerina libre. Error % calculado en referencia al valor medio entre dos o tres determinaciones, en función del contenido de glicerina libre.

3.3.3 Limitaciones de las normas ASTM D 6584 y EN 14105

3.3.3.1 Restricciones por Materias Primas y Alcohol

La norma ASTM D 6584 (2000) establece: “Este procedimiento no es aplicable a ésteres metílicos obtenidos a partir de aceites vegetales láuricos, como el

aceite de coco y el de palma”. Del mismo modo, la norma EN 14105 (2003) presenta como una limitación el hecho de que sólo puede aplicarse para analizar FAME procedentes de aceites de colza, girasol, o soja, y que el método no está recomendado para FAME obtenidos a partir de aceite de palma o de coco, debido a la superposición de picos. Por otro lado, ambas normas fueron diseñadas para analizar metil ésteres, y no son adecuadas para los etil ésteres que presentan tiempos de retenciones mayores, siendo probable el solapamiento de picos.

El procedimiento que presentamos en este capítulo, no tiene limitaciones en cuanto a la materia prima ni al alcohol utilizados para obtener el biodiesel. De hecho, se ha aplicado a biodiesel procedente de diferentes materias primas, como sebo vacuno, grasa de pollo, grasa de cerdo, algodón, tung, arroz, aceite de ricino, de coco, etc. tanto utilizando metanol como etanol.

Para la determinación del contenido de ésteres totales en biodiesel, Mittelbach et al [31] ha publicado una modificación del procedimiento descrito por la norma EN14103, con el fin de poder analizar las muestras obtenidas a partir de sebo vacuno. Este es un ejemplo de cuán importante es la limitación de la aplicabilidad de los métodos de GC para las muestras de biodiesel obtenido a partir de materias primas alternativas.

3.3.3.2 Límites de detección

Las normas ASTM D 6584 y EN 14105 informan los siguientes límites de detección:

Glicerina Libre: 0,005 a 0,05%p

Glicerina total: 0,05 a 0,5%p

El método presentado aquí, como se describe en los apéndices (1 y 2), se puede aplicar en los siguientes rangos:

Glicerina Libre: 0,0009 a 0,37%p

Glicerina total: 0,0046 a 5,15%p

Sin embargo, estos límites sólo son debidos a la cantidad de periodato de sodio utilizado en el análisis. Cuando esta cantidad se incrementa, los límites máximos de detección también aumentan, y así será posible determinar cualquier

valor de glicerina libre o glicerina total. Por otro lado no será necesario realizar una calibración para modificar el rango de aplicación de éste método. Según la estequiometría de la reacción (I), se necesitan 4,65 g de NaIO_4 por cada g de glicerina que se titula. Para garantizar la oxidación completa de la glicerina presente en la muestra, se utilizan 6 g de NaIO_4 por cada g de glicerina. Como se indica en los Apéndices 1 y 2, el volumen de NaOH utilizado para titular el ácido fórmico, también se utiliza como guía para saber si el NaIO_4 agregado fue suficiente, o si la valoración debe ser repetida ya sea con una alícuota menor del agua de lavado colectada, o una mayor cantidad de NaIO_4 . Por otro lado, si el volumen de NaOH gastado es demasiado pequeño, la titulación debe ser repetida utilizando un mayor volumen de agua de lavado con el fin de mejorar la precisión.

El método volumétrico presentado no tendrá limitaciones en cuanto al rango de detección, lo cual lo transforma en un método adecuado no sólo para determinaciones de muestras de biodiesel que cumplen con las especificaciones, sino también para realizar determinaciones de glicerina total (y libre) fuera del rango para el cual es válido el método cromatográfico (hasta 0,5 %p). Por ejemplo, al analizar una muestra de reacción con niveles de conversión incompletos, con alto contenido de glicerina total y libre, tal como ocurre al realizar seguimiento de procesos diseñados con múltiples etapas de reacción.

3.3.3.3 *Habilidades del Personal*

Este procedimiento es especialmente útil para las pequeñas plantas de producción de biodiesel, para las cuales no es factible la instalación de un laboratorio bien equipado debido a los altos costos y a la necesidad de personal capacitado. Este procedimiento ha sido utilizado por productores de biodiesel de plantas de mediana y pequeña escala, para tener una determinación in-situ de la glicerina libre y total, con muy buenos resultados.

3.4 Conclusiones

El procedimiento presentado en este capítulo, diseñado para determinar el contenido de glicerina libre y total en biodiesel, es una muy buena alternativa a los métodos instrumentales actualmente utilizados. Los resultados obtenidos con este método presentan mejor repetibilidad y reproducibilidad, en comparación con el método cromatográfico descrito en las normas ASTM o EN. Otra ventaja es que es un método de bajo costo, que no requieren de ningún equipamiento como GC, difractorómetro de rayos x, etc. Además en este método no se utilizan patrones internos para la determinación, no es necesaria ninguna calibración, y el rango de aplicación, en cuanto al contenido de glicerina libre y total, no tiene límites. Otra ventaja muy importante es que el procedimiento puede aplicarse a cualquier biodiesel, independientemente de la materia prima o alcohol utilizado en su producción, mientras que en el caso del procedimiento cromatográfico ésta es una restricción. Además, la acidez de la muestra de biodiesel no interfiere con el análisis.

Como desventaja, el método no proporciona los valores individuales de los mono-, di-, y tri-glicéridos, según lo solicitado por la norma EN. La norma ASTM de calidad de biodiesel no especifica estos parámetros individualmente, sólo la glicerina libre y total, sin importar la distribución de mono-, di-, y triglicéridos.

3.5 Referencias

- [1] J. Bailer, K. de Hueber, Fresenius' J. Anal. Chem. 340 (1991) 186.
- [2] B. Freedman, E.H. Pryde, W.F. Kwolek, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 1215.
- [3] J. Cvengros, Z. Cvengrosova, C. Hoka, Petrol. Coal 44 (2002) 67.
- [4] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. Chemical Engineering Journal 122,(2006) 31–40
- [5] G. Knothe, J. Am. Oil Chem. Soc. 83 (2006) 823.
- [6] B. Freedman, W.F. Kwolek, E.H. Pryde, J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (1986) 1370.

- [7] P. Bondioli, C. Mariani, A. Lanzani, E. Fedeli, S. Veronese, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 69 (1992) 7.
- [8] C. Plank, E. Lorbeer, *J. High Res. Chromatogr.* 15 (1992) 609.
- [9] M. Mittelbach, *Chromatographia* 37 (1993) 623.
- [10] M. Mittelbach, G. Roth, A. Bergmann, *Chromatographia* 42 (1996) 431.
- [11] C. Plank, E. Lorbeer, *J. Chromatogr. A* 697 (1995) 461.
- [12] J.D. McCurry, C.Wang, *LC–GC N. Am. Suppl.* (2007) 48.
- [13] K. Kelly, S. Countryman, N. Nguyen, *LC–GC N. Am. Suppl.* (2007) 60.
- [14] N. Nguyen, K. Kelly, S. Countryman, *LC–GC N. Am. Suppl.* (2008) 36.
- [15] P. Bondioli, L. Della Bella, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 153.
- [16] N.S. Chong, S. Ramamoorthy, C. Ashford, A. Buerstetta, K. Donthula, B.G. Ooi, 233rd ACS National Meeting, paper CELL-080, Chicago, March 25–29, 2007.
- [17] B. Trathnigg, M. Mittelbach, *J. Liquid Chromatogr.* 13 (1990) 95.
- [18] M. Holcapek, P. Jandera, J. Fischer, B. Prokes, *J. Chromatogr. A* 858 (1999) 13.
- [19] G. Di Nicola, M. Pacetti, F. Polonara, G. Santori, R. Stryjek. Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1190, (2008) 120–126
- [20] A. Türkan, S. Kalay. Monitoring lipase-catalyzed methanolysis of sunflower oil by reversed-phase high-performance liquid chromatography: Elucidation of the mechanisms of lipases. *Journal of Chromatography A*, 1127, (2006)34–44
- [21] T.A.Foglia, K.C.Jones, A.Nunez, J.G.Philps, M.Mittelbach. Comparison of Chromatographic Methods for the Determination of Bound Glycerol in Biodiesel. *Chromatographia* 60 (2004), 305-311
- [22] R.R. Catharino, H.M.S. Milagre, S.A. Saraiva, C.M. Garcia, U. Schuchardt, M.N. Eberlin, R. Augusti, R.C.L. Pereira, M.J.R. Guimarães, G.F. de Sá, J.M.R. Caixeiro, V. de Souza, *Energy Fuels* 21 (2007) 3698.

- [23] F. Jin, K. Kawasaki, H. Kishida, K. Tohji, T. Moriya, H. Enomoto. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. *Fuel* 86, (2007) 1201–1207
- [24] G. Knothe. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, (2000) 489.
- [25] G.F. Zagonel, P. Peralta-Zamora, L.P. Ramos. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta* 63, (2004)1021-1025
- [26] M.G. Trevisan, C.M. Garcia, U. Schuchardt, R.J. Poppi. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. *Talanta* 74, (2008)971–976
- [27] G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, V.S. Braga, A. de Souza, V.C.I. Parente, E.S. Figueredo, I.S. Resck, J.A. Dias, S.C.L. Dias. Application of raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, (2006)597-602
- [28] G. Çaylı, S. Küsefoğlu. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology* 89, (2008) 118–122
- [29] N. Ellis, F. Guan, T. Chen, C. Poon. Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer. *Chemical Engineering Journal* 138, (2008), 200–206
- [30] L.C. Gonçalves Filho, G.A. Micke. Development and validation of a fast method for determination of free glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 1154, (2007) 477–480
- [31] S.Schober, M.Mittelbach. Modified GC Method for Ester Content of Biodiesel from Animal Fat and Lauric Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006), 309-314.

3.6 Apéndices

1 Procedimiento volumétrico para el Análisis de Glicerina Total

- 1- Pesar una cantidad exacta de muestra BIODIESEL, entre 50 y 100 g, en un balón de 250 ml.
- 2- La reacción se lleva a cabo en forma batch con reflujo:
 - a- colocar el balón en un baño de agua a 60 – 65 °C y buena agitación
 - b- agregar 40 % (vol/vol) de solución de metóxido de sodio (35 g NaOH/lt metanol) respecto a la cantidad de muestra pesada (densidad aproximada 0.89 gr/ml)
 - c- dejar reaccionar como mínimo 2,5 hs a 60°C
- 3- Realizar las etapas de lavado para extraer la glicerina:
 - a- agregar un volumen igual al del paso (2-b) de HCl 5% al balón, mantener a 60-65°C con agitación suave-moderada, no menos de 15 minutos
 - b- pasar cuidadosamente a ampolla de decantación.
 - c- separar y colocar la fase acuosa en un matraz de 200 o 250 ml
 - d- colocar el biodiesel en el balón y repetir el lavado usando un volumen igual a la mitad del usado en el paso (a) de HCl 2.5%, mantener a 60-65°C con agitación suave-moderada, no menos de 15 minutos
 - e- separar en ampolla y coleccionar la fase acuosa en el matraz
 - f- repetir pasos (d) y (e)
 - g- enjuagar el balón con agua destilada (20 ml aprox.) y agregarlo a la ampolla conteniendo la fase biodiesel y coleccionar junto con las aguas de los lavados
 - h- la fase biodiesel se descarta. Enjuagar la ampolla con agua destilada (20 ml aprox.) y coleccionar en el matraz.
 - i- enfriar el matraz a temperatura ambiente y enrasar con agua destilada.
 - j- HOMOGENEIZAR tapando el matraz.

- 2- Analizar la glicerina presente en la fase acuosa tomando una alícuota del matraz:
- a- tomar 40 ml del matraz en un erlenmeyer de 250 ml.
 - b- agregar 5 gotas del indicador rojo fenol
 - c- agregar NaOH 2 N, hasta viraje a fucsia
 - d- agregar HCl 5% hasta viraje a amarillo, y luego agregar 0.5 ml mas de HCl 5%
 - e- hervir 3 minutos (con material poroso para evitar ebullición violenta)
 - f- enfriar con trampa de CO₂
 - g- agregar NaOH 0.1N hasta el punto de viraje
 - g- agregar 40 ml IO₄Na (6 g/100 ml recientemente preparada), homogeneizar y dejar reposar 30 minutos en la oscuridad
 - h- lavar las paredes del erlenmeyer con agua destilada, agregar 5 ml etanodiol (etilenglicol), homogeneizar y dejar 20 minutos en la oscuridad, .
 - i- valorar con NaOH 0.1 N.

Cálculos

$$\%G = (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{Blanco}}) * 0.0921 * N_{\text{NaOH}} * (200/40) * 100 / m_{\text{Muestra}}$$

$$\%G_L = \text{gr. de glicerina} / 100 \text{ gr. de muestra}$$

V_{NaOH} = volumen de NaOH gastado en la titulación de la muestra, en ml

V_{Blanco} = volumen de NaOH gastado en la titulación del blanco, en ml

N_{NaOH} = normalidad de la solución NaOH

m_{Muestra} = masa de muestra pesada, en gramos

200/40 = volumen del matraz (200 o 250 ml según corresponda) / volumen de la alícuota tomada del matraz (40 ml)

Observación

- si se gastan mas de 50 ml de NaOH 0.1 N en la valoración, repetir el análisis con menos muestra o más cantidad de solución de NaIO₄
- se debe realizar un blanco con 40 ml de agua (de igual calidad a la utilizada en los lavados) a partir de la etapa 4.

2 *Procedimiento volumétrico para el Análisis de Glicerina Libre*

- 1- Pesar una cantidad exacta de muestra BIODIESEL, entre 50 y 100 g, en un balón de 250 ml.
- 2- Realizar las etapas de lavado para extraer la glicerina:
 - a- colocar el balón en un baño de agua a 60 – 65 °C y buena agitación
 - b- agregar 20 ml de HCl 5%, agitar durante 15 minutos
 - c- pasar cuidadosamente a una ampolla de decantación
 - d- separar y colocar la fase acuosa en un erlenmeyer de 250 ml
 - e- colocar el biodiesel en el balón y repetir el lavado usando 10 ml de HCl 5% y 10 ml de agua
 - f- separar en ampolla y coleccionar la fase acuosa en el erlenmeyer
 - g- repetir pasos (e) y (f)
 - h- enjuagar el balón con agua destilada y agregarlo a la ampolla conteniendo la fase biodiesel y coleccionar junto con las aguas de los lavados
- 3- Analizar la glicerina presente en la fase acuosa contenida en el erlenmeyer:
 - a- agregar 5 gotas del indicador rojo fenol
 - b- agregar NaOH 2 N, hasta viraje a fucsia
 - c- agregar HCl 5% hasta viraje a amarillo, y luego agregar 0.5 ml mas de HCl 5%
 - d- hervir 3 minutos (con material poroso para evitar ebullición violenta)
 - e- enfriar con trampa de CO₂
 - f- agregar NaOH 0.1N hasta el punto de viraje
 - g- agregar 15 ml IO₄Na (6 g/100 ml recientemente preparada), homogeneizar y dejar reposar 30 minutos en la oscuridad
 - h- lavar las paredes del erlenmeyer con agua destilada y agregar 2 ml de etanodiol (etilenglicol), homogeneizar y dejar 20 minutos en la oscuridad
 - i- valorar con NaOH 0.1 N.

Cálculos

$$\%G_L = (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{Blanco}}) * 0.0921 * N_{\text{NaOH}} * 100 / m_{\text{Muestra}}$$

$$\%G_L = \text{gr. de glicerina} / 100 \text{ gr. de muestra}$$

V_{NaOH} = volumen de NaOH gastado en la titulación de la muestra, en ml

V_{Blanco} = volumen de NaOH gastado en la titulación del blanco, en ml

N_{NaOH} = normalidad de la solución NaOH

m_{Muestra} = masa de muestra pesada, en gramos

Observación

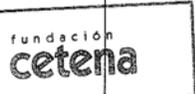
- si se gastan mas de 20 ml de NaOH 0.1 N en la valoración, repetir el análisis con menos muestra o mas cantidad de solución de NaIO_4
- se debe realizar un blanco con 60 ml de agua (de igual calidad a la utilizada en los lavados) a partir de la etapa 3.

3 Tabla Control Interlaboratorios CEMITEC 2006

Los resultados de nuestro laboratorio corresponden al "Lote 10".

evaluación reproducibilidad

ENSAYO	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	LOTE 7	LOTE 8	LOTE 9	LOTE 10	Media	Rcal	Rteórica
Contenido en ester. %(m/m)	100.0	98.7	97.5	99.9	96.6	>100	97.5	95.1	883	97.7	97.9	4.5	3.1
Densidad a 15°C	883	883	883	883	883	883	882	882	883	883	883	1	1
Viscosidad a 40°C	4.31	4.24	4.30	4.26	4.28	4.32		4.31	4.30	4.34	4.30	0.09	0.08
Contenido en azufre, mg/kg	1.1	1.5	0.9	1.0	0.7	0.4		2.3			1.1	3.9	0.1
Residuo carbonoso, %(m/m)	0.31	0.32		0.19	0.12	0.00		0.08	0.16		0.17	0.32	0.07
Contenido en cenizas de sulfatos, %(m/m)	0.000	<0.005		0.020	<0.001	0.000		0.020	0.000	0.008	0.008	0.030	0.002
Contenido en agua, mg/kg	225	285	257	210	194	462	256	215		515	291	336	117
Contaminación total, %(m/m)	11	4	6	2	2	8	3	9	<1	<10	6	10.82	13.60
Estabilidad a la Oxidación, h	7.2	7.4		7.1	7.1		6.6	6.6	4.9	7.1	6.8	0.84	1.99
Valor ácido, mg KOH/g muestra	0.44	0.47		0.47	0.52	0.63	0.43	0.51	0.51	0.58	0.51	0.19	0.06
Índice de yodo, g I/100 g	101	106		105	98.3		104	106	103	105	104	7.71	5.00
M.E. Linoléico, %(m/m)	4.74	4.70	4.50	4.60	4.50		4.55	4.34		4.74	4.58	0.38	1.45
M.E. Polinsaturados, %(m/m)	0.0	0.2		0.0	<0.01		0.0				0.05	0.26	
Contenido en metanol, %(m/m)	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01		0.00	0.00		0.00	0.01	0.02	0.00
Contenido en monoglicéridos, %(m/m)	0.41	0.43	0.74	0.40	0.29		0.39	0.34			0.43	0.51	0.19
Contenido en diglicéridos, %(m/m)	0.11	0.14	0.20	0.09	0.05		0.08	0.11			0.11	0.13	0.06
Contenido en triglicéridos, %(m/m)	0.10	0.12	0.31	0.05	0.08		0.17	0.13			0.14	0.24	0.09
Glicerina libre, %(m/m)	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.00		0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01
Glicerina total, %(m/m)	0.13	0.15	0.26	0.13	0.09		0.14	0.12		0.18	0.15	0.14	0.06
Contenido en Na, mg/kg	<0.8	0.62	0.10	0.00	0.20	0.01		0.90	<1		0.30	0.91	1.00
Contenido en K, mg/kg	<0.05	<0.01	0.10	0.40	0.10	0.01			<1		0.15	0.36	0.97
Contenido en Ca, mg/kg	0.10	0.02	<0.5	0.00	<0.1	8.20		3.80	<1		2.42	14.22	1.55
Contenido en Mg, mg/kg	<0.01	<0.01	<0.5	0.00	<0.1	0.05		0.10	<1		0.05	0.88	1.19
Contenido en fósforo, mg/kg	<1	0.24	<2	0.20	<5	0.00					0.15	0.32	0.05
POFF, °C	-5	-5	-6	-3	-3	-2	-5	-3	-2	<2	-4	4.68	3.00
Flash Point, °C			172	178	170	181	172	172	172	>140	175	13.59	7.50
Corrosión al cobre	1a		1a	1	1								



4 Tabla Control Interlaboratorios ARGENTINA 2008

Los resultados de nuestro laboratorio corresponden al Lote "11".

Interlaboratorio Nov-2008
Promedio de 3 determinaciones

Muestra A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	promedio	máx	mín	Rango	dest
l. acidez	0.13	0.04	0.12	0.13	0.08	0.13	0.11	0.08	0.14	0.12	0.11	0.11	0.14	0.04	0.10	0.03
agua	251.4	362	371.7	294.0	282.8	350	273.7	300.1	288.4	311.3	365	314.6	371.7	251.4	120.2	41.08
fosforo	<1		<5	0.43	1.5			0.27	<5	<1						
densidad	885.6	886	886	885.7	885.5	884.90	884.90	885.5	884.4	885.2	886.0	885.5	886.0	884.4	1.60	0.50
contaminacion total	13.7			19.2	18.6	13	28	10.7	5	20.0	13.0	15.7	28.0	5.0	23.0	6.60
mono	0.76			0.79	0.48	0.69	0.72	0.65	0.68	0.30	0.73	0.64	0.79	0.30	0.49	0.16
di	0.10			0.09	0.22	0.12	0.07	0.13	0.09	0.43	0.13	0.15	0.43	0.07	0.36	0.11
tri	0.02			0.03	0.05	0.06	0.07	0.04	0.00	0.58	0.00	0.09	0.58	0.00	0.58	0.18
g. libre	<0.01			0.001	0.000	0.008	0.001	0.001	0.005	<0.02	0.002	0.003				
g. total	0.21			0.22	0.14	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.22	0.14	0.07	0.02
ester	97.75		98.43	98.47				98.327	98.407	97.54	99.0	98.27	99.00	97.54	1.46	0.49

Muestra B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	promedio	máx	mín	Rango	dest
acidez	0.14	0.04	0.13	0.11	0.07	0.12	0.12	0.08	0.13	0.12	0.13	0.11	0.14	0.04	0.10	0.03
agua	263.0	364	382.7	301.7	281.0	338	259	278.57	311.7	303.67	376	316.3	382.7	259.0	123.7	42.63
fosforo	<1		<5	0.36	2			0.23	<5	<1						
densidad	885.7	886.0	886.0	885.8	885.7	885.7	885.87	885.6	885.5	885.3		885.7	886.0	885.3	0.67	0.21
mono	0.87			0.87	0.52	0.76	0.78	0.75	0.79	0.82	0.83	0.78	0.87	0.52	0.35	0.11
di	0.15			0.14	0.28	0.24	0.11	0.19	0.16	0.67	0.19	0.23	0.67	0.11	0.56	0.17
tri	0.07			0.06	0.17	0.06	0.12	0.12	0.03	0.63	0.04	0.15	0.63	0.03	0.60	0.19
g. libre	<0.01			0.001	0.000	0.010	0.001	0.001	0.000	<0.02	0.001	0.002				
g. total	0.25			0.25	0.18	0.24	0.23	0.24	0.23	0.37	0.22	0.25	0.37	0.18	0.19	0.05
ester	97.38		98.03	98.47				98.083	98.817	96.233	99.2	98.03	99.20	96.23	2.97	0.99

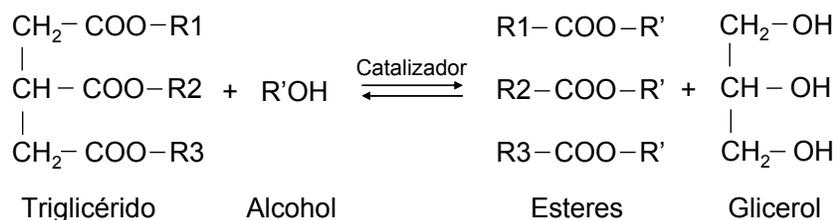
Muestra C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	promedio	máx	mín	Rango	dest
acidez	0.29	0.10	0.27	0.27	0.24	0.26	0.26	0.24	0.19	0.27	0.28	0.24	0.29	0.10	0.19	0.05
agua	322.5	416.0	427.3	358.7	331.6	415	295.0	329.5	367.9	342.00	403	364.4	427.3	295.0	132.3	44.82
fosforo	<1		<5	0.60	1			0.2	<5	<1						
densidad	887.0	887	887	887.2	887.02	887.1	886.17	887.0	886.9	886.7		886.9	887.2	886.2	1.03	0.31
mono	1.09			1.06	0.84	0.88	0.94	0.96	0.96	0.72	1.04	0.94	1.09	0.72	0.37	0.12
di	0.77			0.74	0.83	0.96	0.67	0.99	0.93	0.56	1.14	0.84	1.14	0.56	0.58	0.18
tri	1.75			1.35	0.83	1.57	1.76	2.37	1.18	0.19	2.80	1.53	2.80	0.19	2.61	0.78
g. libre	<0.01			0.004	0.000	0.008	0.00	0.005	0.006	<0.02	0.004	0.004				
g. total	0.57			0.52	0.41	0.53	0.53	0.65	0.51	0.28	0.69	0.52	0.69	0.28	0.41	0.12
ester	94.15		95.13	95.40				94.597	95.213	95.76	95.4	95.09	95.76	94.15	1.61	0.55

CAPÍTULO 4

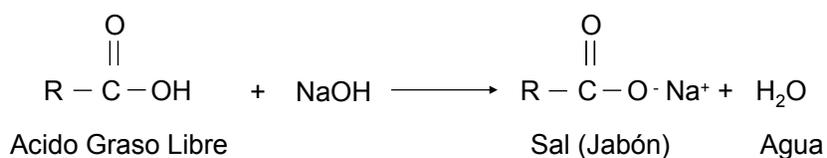
Esterificación

4.1 Introducción

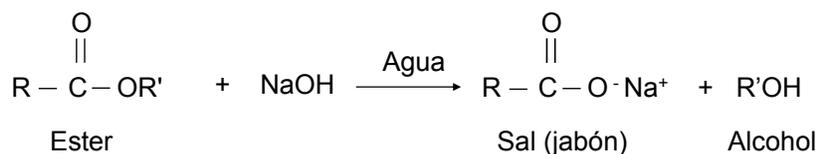
El biodiesel es comúnmente obtenido por reacción de transesterificación de aceites o grasas con alcoholes de cadena corta, típicamente metanol [1], en presencia de un catalizador básico como los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio (Ec. 4.1). Este procedimiento requiere de materias primas prácticamente libres de ácidos grasos, con niveles de acidez (A) en el orden de 0,1 gr de ácido oleico/100 gr de muestra, y no más de 500 ppm de agua. De otra manera, ocurrirá una importante formación de jabones en el reactor de transesterificación (Ec. 4.2 y 4.3), lo cual dificultará las etapas de purificación del biodiesel, además de disminuir el rendimiento del proceso. Estos requerimientos sólo son cumplidos por los aceites neutralizados, lo cual debido a su elevado precio, limita su utilización a plantas de gran capacidad.



Ec. 4.1. Reacción global de transesterificación.



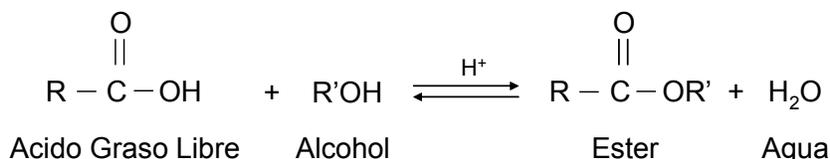
Ec. 4.2. Reacción de neutralización de los ácidos grasos.



Ec. 4.3. Reacción de saponificación del grupo ester (ya sean glicéridos o metil ester).

Las materias primas ácidas son aquellas que presentan alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), y en general son de bajo valor comercial. Para poder utilizarlas en la producción de biodiesel es necesario primeramente eliminar los ácidos grasos, a valores de acidez menores a 2 (gr de ácido oleico (AO)/100 gr de muestra (M)). Si la acidez de la materia prima es relativamente baja (<5) se la puede neutralizar, perdiendo dicha porción del material. Si la acidez es elevada, como por ejemplo en el caso de la grasa de pollo, que típicamente tiene un valor de acidez del 65% (A=65), ya no es posible neutralizar sin una pérdida excesiva de rendimiento. La única alternativa para su aprovechamiento es esterificar los ácidos grasos presentes, transformándolos en biodiesel y aumentando así el rendimiento del material. Como ejemplo de materias primas ácidas se tienen los aceites usados de cocina, fondos de tanque, aceite de algodón y de coco, grasa de cerdo y de pollo, etc.

La reacción de esterificación de ácidos grasos se lleva a cabo con un alcohol de cadena corta y catálisis ácida:



Ec. 4.4. Reacción de esterificación de los ácidos grasos.

La reacción de transesterificación (Ec. 4.1) con catálisis ácida es considerablemente más lenta que la realizada con catálisis básica [2]. Por ejemplo, para aceites refinados y una relación molar metanol/aceite 6:1 a 60°C, con 0,5% de metóxido de sodio se alcanza una conversión de 98% en 1h [2], mientras que al utilizar 3% de ácido sulfúrico serán necesarias 48 y 96 hs para lograr conversiones del 87,8 y 95,1% respectivamente [3].

Otra impureza comúnmente presente en materias primas de bajo valor es el agua. La presencia de ésta inhibe fuertemente la reacción de transesterificación, en mayor medida para la catálisis básica debido a la formación de jabones, siendo muy importante también la inhibición en la catálisis ácida [3]. La presencia de AGL en el

aceite/grasa también inhibe la reacción de transesterificación de manera indirecta, ya que dichos AGL se esterifican generando agua (Ec. 4.4).

Cuando las materias primas ácidas son sometidas a una etapa con catálisis ácida, ocurrirá más rápidamente la reacción de esterificación de los ácidos grasos que la de transesterificación, tal como se verá más adelante. Por lo tanto esta última reacción ha sido considerada despreciable hasta el momento, no solo por ser más lenta sino también por ser inhibida por los productos (agua) de la esterificación.

Se han reportado varios estudios para la utilización de materias primas ácidas en la producción de biodiesel, como aceites vegetales reciclados (0,4 – 3,3 %AGL) [4], grasa de pollo (53 %AGL) [5][6], de cerdo (7,3 %AGL) [7], aceite de coco (12 %AGL) [8][9][10], de algodón (85,3 %AGL) [11], ácidos grasos recuperados de residuos del desgomado, residuos de varias industrias (11,5–24,1 %AGL) [12], etc. Para estas materias primas se plantea una primera etapa con catálisis ácida (en una o más etapas), seguida por la reacción convencional de transesterificación con catálisis básica, de la misma forma que se trabaja con las grasas y los aceites neutros. Por ejemplo, Vilas Ghadge et al [13] plantean dos etapas de catálisis ácida (con metanol y ácido sulfúrico, a 60°C 1h) para el aceite de “madhua indica” reduciendo la acidez inicial de 19% AGL a menos del 1%, y posteriormente una etapa básica (con metanol y KOH). Chongkhong et al [14] trabajan con ácidos grasos de palma destilados con acidez inicial de 93% de AGL, la cual se reduce a menos del 2% mediante la esterificación, y luego se realiza la etapa de transesterificación. Canakci et al [15] estudian mezclas sintéticas de 20 y 40% de AGL en aceite, y distintas grasas con 12 y 33 % de AGL respectivamente, realizando 2 etapas ácidas hasta lograr un valor de acidez del 1%; y una etapa básica.

Sólo recientemente se ha prestado algo de atención al estudio cinético de la reacción de esterificación de ácidos grasos. Kocsisová et al [16] trabajan con ácidos grasos concentrados a presión atmosférica y alimentación continua de metanol al sistema. La temperatura del reactor es de 60°C por encima del punto de ebullición del alcohol, logrando remover de manera efectiva el agua formada de la mezcla reaccionante. En este caso se considera únicamente la reacción directa de esterificación y concentración constante de metanol, ya que al remover el agua no

ocurre la reacción de hidrólisis inversa, resultando una cinética de primer orden. Sin embargo en las graficas mostradas ($\ln C_{AGL}$ vs tiempo) se observa claramente que los datos experimentales presentan una tendencia distinta a la lineal propuesta como modelo, indicando que el mismo no es capaz de representar al sistema real. Aranda et al [17] también estudian la reacción de esterificación de AGL concentrados con metanol y etanol, en un reactor presurizado a 130 – 160°C. Al igual que Kocsisová et al [16] sólo se considera la reacción directa para el modelado de la reacción.

Berrios et al [18] estudian la esterificación de aceite de girasol con índice de acidez entre 5 y 7 (mg KOH/gr muestra), a presión atmosférica y 60°C. En este caso se plantea la reacción reversible de esterificación, considerando constante la concentración de alcohol, determinando las constantes de reacción directa e inversa. Los autores reportan que las $\frac{3}{4}$ partes de los resultados experimentales se reproducen con errores menores al 10%, observándose que para valores bajos de acidez los errores son importantes. Ninguno de los trabajos anteriores incluye en el modelo cinético las otras reacciones que están teniendo lugar en el sistema, como son la transesterificación y/o hidrólisis de los triglicéridos, así como la reacción entre el ácido sulfúrico y el alcohol (metanol o etanol) para formar mono- y dialquilsulfatos. Suwannakarn et al [19] reportaron recientemente esta última reacción entre los sulfatos lixiviados del catalizador de zirconia sulfatada y el alcohol. No hay estudios relacionados con la esterificación de ácidos grasos libres con catálisis homogénea que incluyan esta reacción.

En este capítulo se estudia la esterificación de ácidos grasos presentes en grasas y aceites. Las reacciones se llevan a cabo con metanol y etanol, principalmente anhidro y también se estudia la mezcla azeotrópica con agua (etanol 96%), usando como catalizador ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico. Si bien el etanol es menos activo que el metanol para esta reacción, interesa específicamente estudiarlo por razones de seguridad, relativo a la toxicidad del metanol, y por ser también proveniente de fuentes renovables. El uso de etanol ha sido mucho menos estudiado que el metanol en la bibliografía. En general se estudia de manera comparativa con otros alcoholes [15][17][20][21][22], tanto para la reacción de

esterificación como de transesterificación. Recientemente el etanol ha recibido más atención [23][24].

Si bien en la reacción de esterificación el ácido graso y el alcohol reaccionan mol a mol, se trabaja con exceso molar de alcohol. Con los datos experimentales y los modelos cinéticos propuestos se realiza la estimación de los parámetros correspondientes, y luego se utilizan para predecir la evolución de la acidez en diferentes condiciones experimentales.

En este capítulo se estudia la reacción de esterificación, teniendo en cuenta otras posibles reacciones, como la conversión de los triglicéridos por transesterificación y/o hidrólisis con catalisis ácida, así como también la reacción entre el ácido sulfúrico y el alcohol. La separación de fases también se analiza a fin de comprender el complejo comportamiento de este sistema durante la reacción.

4.2 Experimental

4.2.1 Reacción de esterificación

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch con reflujo, en un baño de agua a la temperatura de trabajo (30, 60 y 70°C) y buena agitación (magnética).

Como materia prima se utilizan: aceite de girasol acidificado en el laboratorio, por saponificación seguida de la neutralización (A=18), grasa vacuna (A=48,7), de pollo (A=62), muestras de oleínas (A=34 y A=18,8), aceite de coco (A=65), ácidos grasos concentrados (A=96,5) provenientes del tall oil (subproducto de la industria celulósica, provistos por Liberman & CIA S.R.L. - Arizona Chemical), así como distintas mezclas de aceite / ácidos grasos / metil esteres (biodiesel) con el fin de realizar determinaciones cinéticas.

Los alcoholes utilizados en reacción fueron etanol anhidro, también metanol y etanol 96%. El alcohol es agregado en una relación molar (RM) alcohol/AGL de 3:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 12:1, 15:1 y 40:1. Se utilizaron dos catalizadores ácidos en igual

concentración (0,07, 0,17 y 0,35 eq/lt), lo que para el caso del ácido sulfúrico representa el 0,2, 0,5 y 1 %v/v, y para el ácido metanolsulfónico 0,45, 1,14 y 2,27 %v/v. En ambos casos los porcentajes son calculados respecto a la mezcla reaccionante. En experiencias preliminares se utilizaron diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, siempre menores al 1%v/v. En un primer paso se termostatiza el aceite y luego se realiza el agregado de alcohol junto con el catalizador. El instante en que es agregado el ácido es considerado el tiempo cero de la reacción.

Si con la primera reacción de esterificación no se logra bajar el contenido de ácidos grasos libres a menos del 2%, será necesaria una segunda etapa de reacción con catálisis ácida para llegar a la acidez deseada. En este caso, la reacción se realiza con la fase orgánica que contiene la mezcla de ácidos grasos no reaccionados, aceite y ésteres (metílicos o etílicos, según corresponda) separada de la etapa anterior, agregando nuevamente el alcohol y el catalizador. Cuando la acidez es suficientemente baja (menor a 2), la fase orgánica separada se somete a la reacción de transesterificación convencional con catálisis básica.

4.2.2 Reacción de transesterificación

Luego de la etapa de esterificación, los triglicéridos presentes en la muestra son transformados, por reacción de transesterificación con catálisis básica, en ésteres y glicerina. Esta reacción sólo se realiza para verificar que el biodiesel obtenido cumple con las especificaciones internacionales.

La reacción se lleva a cabo con metanol (25 %v/v aceite) y metóxido de sodio como catalizador (0,5 %p/p aceite), en un reactor batch con reflujo, a 60°C y presión atmosférica, durante 2 h para garantizar una buena conversión. Luego la mezcla reaccionante se decanta y la fase biodiesel es separada y purificada mediante etapas de neutralizado, lavado y secado.

4.2.3 Toma de muestras y Caracterización

Para estudiar la evolución de la reacción en el tiempo se toman pequeñas muestras de la mezcla reaccionante. Una porción de la misma es utilizada para

determinar la cantidad de agua presente por el método Karl Fischer, el resto de la muestra es lavada y centrifugada, y posteriormente se analiza:

a) ácidos grasos libres: siguiendo la norma IRAM 5-512 para ácidos grasos libres en grasas y aceites, análoga a la norma española UNE-EN 14104 para la determinación de acidez en biodiesel.

b) Contenido de ésteres: se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 14103 por cromatografía gaseosa.

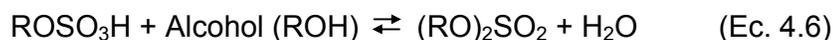
c) Contenido de Mono-, Di- y Triglicéridos (MG, DG y TG respectivamente): según norma UNE-EN 14105 por cromatografía gaseosa.

El biodiesel obtenido se caracteriza de acuerdo a lo estipulado por la norma IRAM 6515, o la norma EN 14214.

4.2.4 Reacción de alquilación del ácido sulfúrico

Para estudiar esta reacción (Ec. 4.5 y 4.6) se llevaron a cabo experiencias mezclando directamente el metanol o etanol con el ácido sulfúrico, a 30, 60 y 70°C, a reflujo y con agitación. La evolución de la reacción en el tiempo fue seguida mediante la titulación de las muestras tomadas del reactor, determinando la acidez de la misma.

También se realizaron experiencias disolviendo el alcohol y el ácido sulfúrico en un biodiesel de muy baja acidez, a fin de simular el comportamiento de la reacción de alquilación durante la esterificación de los ácidos grasos. Tanto en este caso, como durante las reacciones de esterificación, la reacción de alquilación del ácido sulfúrico puede ser evaluada midiendo la acidez de la muestra de dos maneras: 1º) titulando directamente la mezcla de reacción; 2º) lavando la muestra, con el fin de eliminar el catalizador, y luego titular los ácidos grasos presentes. Por diferencia se determina la concentración del ácido sulfúrico. La cantidad de agua producida durante la reacción es determinada por el método Karl Fischer.



4.2.5 Separación de fases y Caracterización

Para estudiar el comportamiento de los distintos compuestos cuando se tiene separación de fases, se prepararon mezclas de 18% de ésteres en aceite (B18), que representaría de manera aproximada la mezcla de 18% de ácidos grasos en aceite luego de la reacción de esterificación; con distintos porcentajes de alcohol (20, 30, 40 y 50%p), agua y catalizador, a 25°C.

Cuando ocurre la separación de fases, se tendrá una fase de menor volumen, rica en alcohol, agua y catalizador (fase alcohólica), y otra de mayor volumen rica en triglicéridos, ésteres y ácidos grasos (fase orgánica). Las distintas mezclas se agitan y luego se dejan reposar con el fin de alcanzar la distribución de equilibrio. Se toman muestras de ambas fases para realizar los siguientes análisis:

- a) contenido de agua en ambas fases por el método Karl Fischer.
- b) Contenido de ésteres en la fase alcohólica de acuerdo a la norma UNE-EN 14103 por cromatografía gaseosa.
- c) Contenido de etanol en la fase rica en triglicéridos y ésteres: en este caso se toma como referencia la norma UNE-EN 14110 (Determinación de Metanol en Biodiesel) realizando las curvas de calibrado correspondientes para este nuevo alcohol descriptas en la sección 2.4.1.4.
- d) Contenido de MG, DG y TG en la fase alcohólica según norma UNE-EN 14105 por cromatografía gaseosa.
- e) Acidez: en ambas fases por titulación según norma IRAM 5-512 (UNE-EN 14104) como se mencionó anteriormente.

4.2.6 Modelado cinético

El modelado cinético de la reacción se implementó trabajando en forma conjunta con Scientist® for Windows™ y ERA 2.0 for MS Windows 9x/2000/XP. En una primera etapa se realizaron una serie de simplificaciones en el modelo propuesto, considerando sólo las reacciones más rápidas. Los parámetros obtenidos son una herramienta sencilla y útil para ajustar el sistema y predecir el comportamiento de la reacción en distintas condiciones. En una segunda etapa se

plantea un modelo más completo, considerando las reacciones secundarias, con lo que se busca una mejor aproximación del sistema real.

4.3 Resultados y discusión

En el desarrollo de esta tesis se han estudiado diferentes materias primas ácidas de aplicación industrial. En la Figura 4-1 se muestra la evolución de la acidez de una muestra de grasa de pollo, durante la reacción con metanol (40%v/v aceite o grasa) y catálisis ácida, a 60°C. La acidez inicial de la muestra es de 62 %AGL. En la figura se muestran dos experiencias en las cuales se varió la concentración de ácido sulfúrico usado como catalizador (0,14 y 0,21 %v/v respecto de la mezcla reaccionante). En la primera etapa de reacción se logra bajar la acidez a valores de 19,5 y 18,6% respectivamente. Si bien la acidez decrece con mayor velocidad al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, se obtiene prácticamente el mismo valor final en ambos casos, lo cual es obviamente consecuencia de que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio.

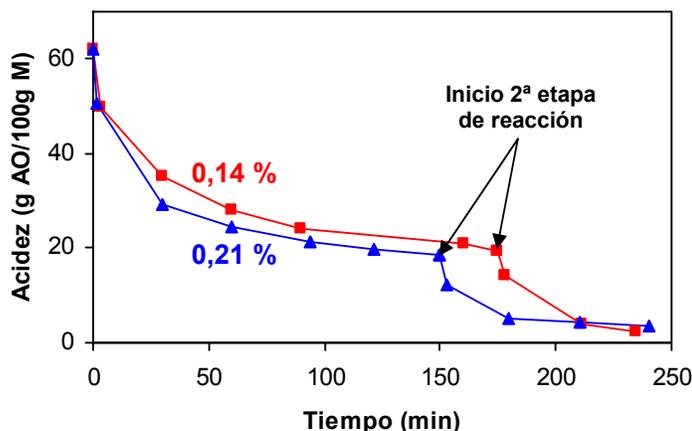


Figura 4-1. Evolución de la acidez para la reacción con grasa de pollo ($A=62$) y metanol (40 %v/v), a 60°C con H_2SO_4 : 0,14 (■) y 0.21 (▲) %v/v.

En este caso es necesaria una segunda etapa con catálisis ácida para disminuir la acidez a los valores deseados (alrededor de 2). A la fase orgánica

separada luego de la primera etapa de reacción, se le agrega nuevamente alcohol y catalizador, logrando bajar la acidez a valores inferiores a dos, quedando en condiciones de entrar en la etapa catalizada por álcalis.

En la Figura 4-2 se muestra la evolución de la acidez para una grasa vacuna de $A=48,7$, durante la reacción con metanol (30%v) y 0,25%v de ácido sulfúrico, a 60°C . Si bien esta materia prima presenta una acidez un poco menor a la mostrada en el ejemplo anterior, también serán necesarias dos etapas de reacción para bajar suficientemente la acidez. Recordando que la reacción se encuentra limitada por el equilibrio, se puede notar que la cantidad de metanol utilizada es menor al caso anterior, lo cual dependerá fuertemente de la acidez inicial de la muestra, pero también de la cantidad de agua presente en cada materia prima.

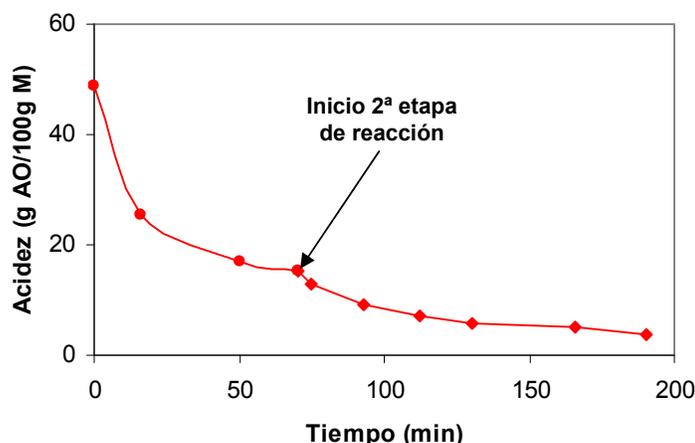


Figura 4-2. Evolución de la acidez para la reacción con grasa vacuna ($A=48,7$) y metanol (30%v/v), con 0,25 %v/v H_2SO_4 a 60°C .

También se ha trabajado con oleínas, las cuales son un residuo que resulta del proceso de refinado de aceites vegetales. Éstas se componen de una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres. En algunos casos el contenido de estos últimos superan el 50%. El mercado de oleínas es fluctuante, con lo que en ocasiones surge el problema de su eliminación.

Para una muestra de oleína de acidez $A=18,8$ será suficiente una sola etapa de reacción, con 29%v de metanol y 0,2%v H_2SO_4 , a 60°C , para alcanzar una acidez menor a 2 en 100 minutos (Figura 4-3).

Para el caso de otra muestra de oleínas con mayor acidez inicial ($A=34$), después de una etapa de reacción con metanol (40%v) y catálisis ácida (0,19%v H_2SO_4) se llega a una acidez del 7%, y luego de la segunda etapa ácida se tiene un contenido de AGL del 1%. En la Figura 4-3 se muestran los datos de esta experiencia, donde se puede observar que, si bien se alcanza el nivel de acidez deseado, la velocidad de reacción de la segunda etapa es muy baja. Esto puede deberse a que la separación de fases, posterior a la primer etapa de reacción, no fue correctamente realizada, arrastrando parte de la fase alcoholica que contiene el agua formada en la primer reacción, la cual limitará el equilibrio de la segunda etapa.

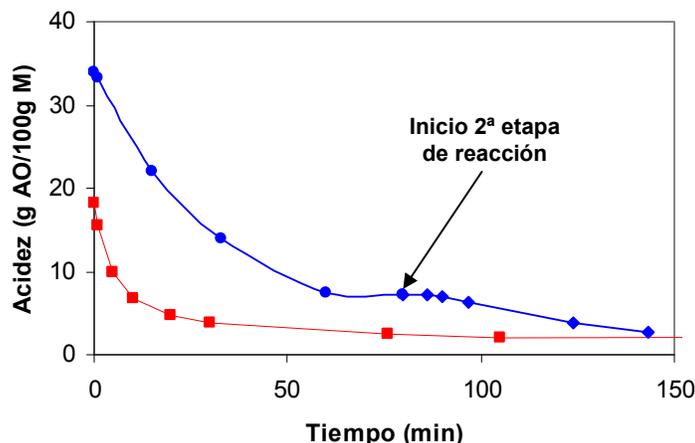


Figura 4-3. Evolución de la acidez para la reacción con muestras de oleínas de acidez: 34 (●) y 18,8% (■), con metanol (40%v/v) y 0,19%v/v H_2SO_4 a 60°C.

En este caso la separación de fases no se realiza correctamente ya que es difícil observar la interfase debido a que la materia prima es de color oscuro (Figura 4-4), y luego de la reacción ambas fases presentan el mismo color. Este inconveniente se puede solucionar, tanto a escala laboratorio como a nivel industrial, monitoreando alguna propiedad que presente valores bien diferenciables entre ambas fases, como es el caso de la conductividad, a la salida del decantador.

Muchas de las materias primas ácidas estudiadas presentan color oscuro, como el aceite de coco ($A=65$) y las oleínas ($A=34$ y $A=18,8$), lo cual dificulta observar los cambios fisicoquímicos del sistema, como la separación de fases, durante y después de la reacción. Por otro lado, según el origen de la materia prima

pueden presentar en su composición importantes cantidades de fosfolípidos (gomas), agua, etc.



Figura 4-4. Materias primas ácidas: oleínas (A=18,8) y aceite de girasol acidificado (A=18).

Por estas razones, se decidió acidificar en el laboratorio un aceite refinado para poder contar con una materia prima ácida sin impurezas y sin coloración oscura (Figura 4-4), con el fin de apreciar los cambios fisicoquímicos durante la reacción, evaluar el impacto de los distintos parámetros (temperatura, alcohol, relación molar y catalizador) en la velocidad de reacción, así como también estudiar la cinética de la reacción de esterificación y posibles reacciones acopladas.

Algunos autores han estudiado la reacción de esterificación para mezclas sintéticas de 20 y 40% de AGL en aceite, encontrando resultados muy diferentes a los obtenidos para grasas ácidas con 12 y 33 % de AGL respectivamente [15]. Por el contrario, en nuestro caso se obtuvieron resultados similares para muestras de oleínas (A=18,8) y el aceite acidificado (A=18).

4.3.1 Aceite de girasol acidificado

4.3.1.1 Efecto del alcohol y la temperatura

En la Figura 4-5 se grafica la evolución temporal de la acidez para el aceite de girasol acidificado de acidez A=18 con metanol y etanol. En este caso se muestran

los resultados para una relación molar alcohol/AGL de 15:1, lo cual representa aproximadamente un 34,5 %v para el metanol y un 50%v para el etanol, ambos referidos al aceite, y 0,2%v de ácido sulfúrico. Se puede observar claramente que el metanol es mucho más activo que el etanol a 60 °C. Sin embargo éste último, por presentar un punto de ebullición más alto (78°C) que el metanol (65°C), permite trabajar a mayores temperaturas, sin incrementar la presión de trabajo. Cuando se trabaja a temperaturas superiores al punto de ebullición la velocidad de reacción decrece debido a la disminución de concentración del alcohol en la fase líquida.

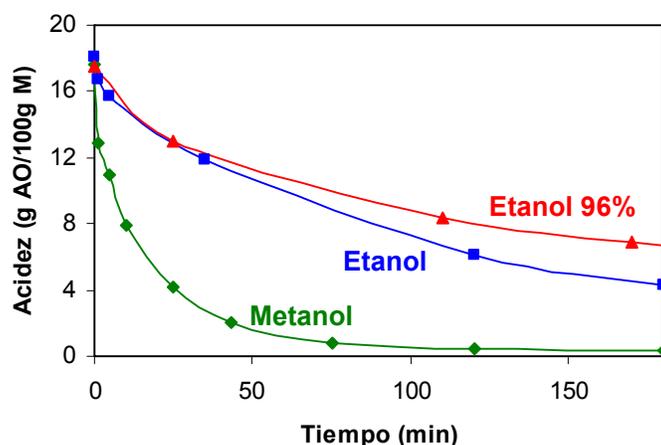


Figura 4-5. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18, RM alcohol/AGL 15:1, 0,2% H₂SO₄. 60°C: metanol (♦) y etanol (■) anhidros; 70°C: etanol 96% (▲)

En la Figura 4-6 se puede observar un notable aumento en la velocidad de reacción con etanol al aumentar la temperatura. La reacción realizada a 70°C con etanol presenta una evolución similar a la llevada a cabo con metanol a 60°C. Como se mencionó anteriormente, nos interesa específicamente el uso de etanol con el cual se obtiene un combustible completamente renovable y un proceso más seguro en comparación con el metanol.

Una de las ventajas que se obtiene de trabajar con etanol en lugar de metanol, es que los ésteres obtenidos presentan menor punto de niebla y escurrimiento, y como consecuencia, menor punto de obturación de filtro en frío, si se los compara con los metil ésteres. Esta característica es relevante en países con períodos invernales donde las temperaturas están en el rango de los puntos de

niebla y escurrimiento típicos para el biodiesel, así como para la producción de biodiesel a partir de grasas.

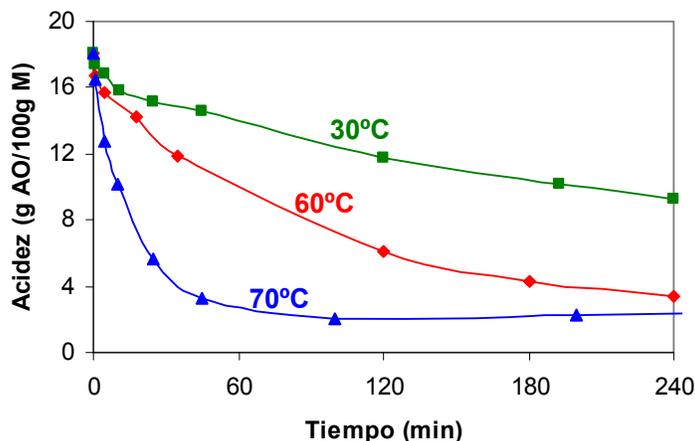


Figura 4-6. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18, y etanol: RM 15:1, 0.2% H₂SO₄, a 30 (■), 60 (♦) y 70°C (▲)

Por otro lado también se investigó la utilización de etanol 96% (mezcla azeotrópica con agua), que si bien es menos activo que el alcohol anhidro (Figura 4-5), es posible reducir significativamente la acidez inicial, siendo necesaria más de una etapa dependiendo de la acidez inicial de la materia prima. Como ejemplo de aplicación industrial, en la Figura 4-7 se muestra la evolución de la acidez para una muestra de oleína de A=18,8 presentada anteriormente, pero en este caso las experiencias fueron realizadas con metanol y etanol 96%, con una relación molar alcohol/AGL de 12:1. Para el caso del metanol se requiere de una sola etapa de reacción a 60°C para alcanzar una acidez de 2, mientras que para el etanol 96% después de dos etapas a 60°C se llega a una A=5, y a 70°C se alcanza una A=3. Sin embargo, la utilización de etanol 96% a escala industrial sería de gran impacto económico ya que no se requiere del complejo sistema de purificación necesario para obtener etanol anhidro de alta pureza. Se tendrá que evaluar su utilización dependiendo de la materia prima de la que se parta, teniendo en cuenta principalmente su acidez y contenido de agua.

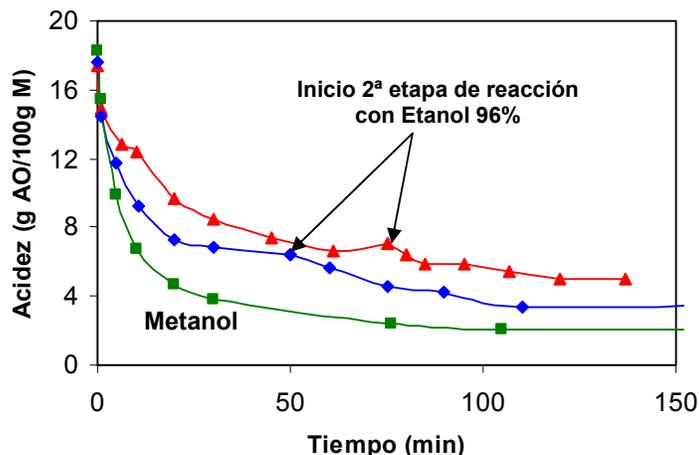


Figura 4-7. Evolución de la acidez para la reacción de una muestra de oleínas de $A=18,8$ y distintos alcoholes, RM 12:1: Metanol (■): 0,2%v H_2SO_4 a 60° ; Etanol 96%: 0,5%v H_2SO_4 , $60^\circ C$ (▲) y $70^\circ C$ (◆).

4.3.1.2 Efecto del catalizador, relación molar y la presencia de agua

Sólo en determinadas condiciones la reacción se lleva a cabo en fase homogénea. En la mayoría de las experiencias realizadas se cuenta con sistemas homogéneos al inicio de la reacción cuando se trabaja con materias primas prácticamente libres de agua y alcohol anhidro, a $60-70^\circ C$. Con el transcurso de la reacción se va formando agua y consumiendo alcohol. Ambos cambios mueven el sistema hacia una zona de miscibilidad parcial, donde puede aparecer una segunda fase. Otro parámetro importante que determinará si el sistema tiene una o dos fases es la temperatura. El etanol actúa como solvente, aumentando la solubilidad entre el agua y los glicéridos y ésteres. Sin embargo, cuando se trabaja con etanol 96% o bien con materiales anhidros a $30^\circ C$, generalmente se tiene separación de fases desde el inicio de la reacción.

Para el aceite de girasol de acidez 18, se estudiaron relaciones molares de etanol/AGL 9:1, 12:1 y 15:1. En todos los casos se parte de sistemas miscibles, pero únicamente para la relación molar más alta no se observa separación de fases durante la reacción, mientras que para los otros casos se genera una segunda fase.

En la Figura 4-8 se muestra la evolución temporal de la acidez durante la reacción de esterificación del aceite vegetal de acidez 18, con etanol en una RM de

15:1, para distintas concentraciones de catalizador (0; 0,2; 0,5 y 1%v H₂SO₄) a 70°C. En este caso se puede observar que esta reacción sin catalizador es extremadamente lenta, y el agregado de tan sólo un 0,2 %v H₂SO₄ aumenta notablemente la velocidad de reacción. Por otro lado es claro el aumento de dicha velocidad al aumentar la concentración de catalizador. El sistema permanece homogéneo durante toda la reacción.

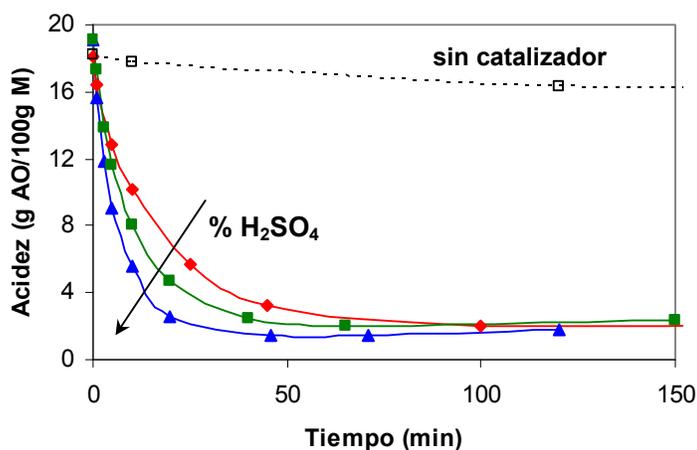


Figura 4-8. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, 70°C, sin catalizador (□) y con H₂SO₄: 0.2% (♦), 0.5% (■) y 1% (▲).

Cuando se disminuye la RM de etanol/AGL a 12:1 para la misma materia prima se observa el fenómeno de la separación de fases durante la reacción. La separación de fases se determina mediante la cristalinidad o turbidez del sistema, pero en ningún momento se detiene la agitación de la reacción (Figura 4-9).

Para mostrar este fenómeno se graficará con línea llena (—) aquellas experiencias que se llevan a cabo en fase homogénea, y a partir del instante en que se observó la separación de fases, la evolución de los datos se mostrará en línea de puntos (- - -). En la Figura 4-10 se grafican los resultados de las experiencias con 0,2 y 1%v H₂SO₄, a 70°C, donde se puede observar que la separación de fases ocurre aproximadamente a los 60 y 20 minutos respectivamente. Si bien la velocidad de reacción aumenta al aumentar la concentración de catalizador, para la experiencia realizada con 1%v H₂SO₄ se puede apreciar una disminución en la velocidad de reacción luego de producirse la separación de fases.

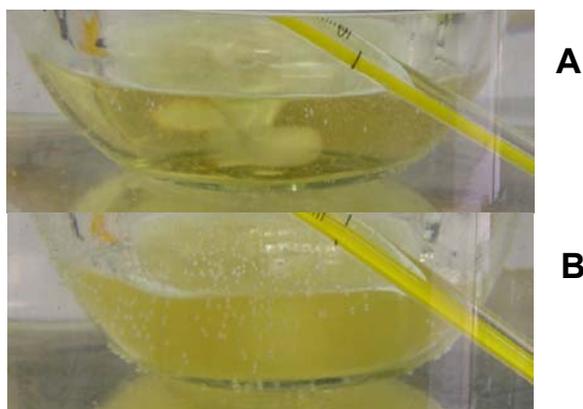


Figura 4-9. Fotos del sistema reaccionante: homogéneo (A) y heterogéneo (B).

La separación de fases disminuirá la concentración de alcohol (reactivo) y catalizador en la fase rica en aceite y AGL, donde ocurre la reacción, lo que disminuirá la velocidad de reacción. Si la agitación es insuficiente la transferencia de masa será la etapa controlante de la velocidad. A mayor concentración de ácido sulfúrico, mayor probabilidad de formación de una nueva fase polar con alto contenido de agua y metanol.

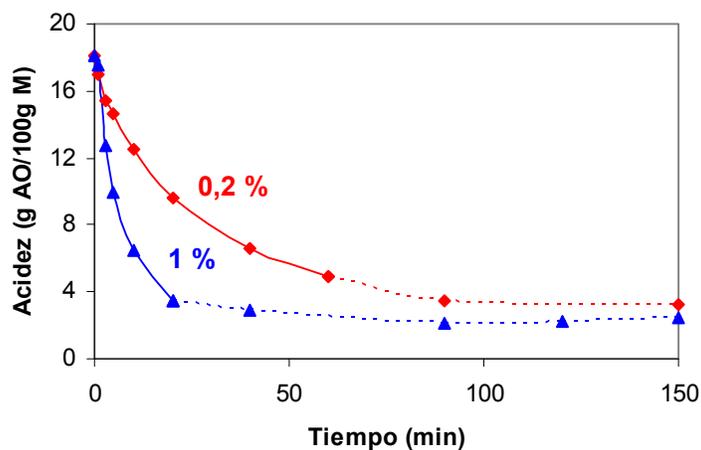


Figura 4-10. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 12:1, 70°C, H₂SO₄: 0,2 (♦) y 1%v (▲).

También se realizaron experiencias con el aceite de girasol acidificado y una relación molar aún menor (9:1). En este caso se observa separación de fases luego de 1 minuto de reacción para la experiencia realizada con 1%v H₂SO₄, mientras que

la realizada con 0,2%v H₂SO₄ permanece homogénea hasta los 50 minutos de reacción (Figura 4-11). En la gráfica se puede observar que prácticamente no hay diferencia en la evolución de la acidez para las diferentes concentraciones de catalizador. Inclusive se observa que la velocidad de reacción es levemente mayor para la experiencia con menos catalizador durante la primera hora de reacción. De experiencias complementarias de estudio de equilibrio de fases, se determinó que todo el catalizador se encuentra en la fase alcohólica. Esto explica el hecho de que la velocidad de reacción sea levemente mayor para un sistema homogéneo con 0,2%v H₂SO₄, que en el caso del sistema con 1%v H₂SO₄ en el cual se genera separación de fases.

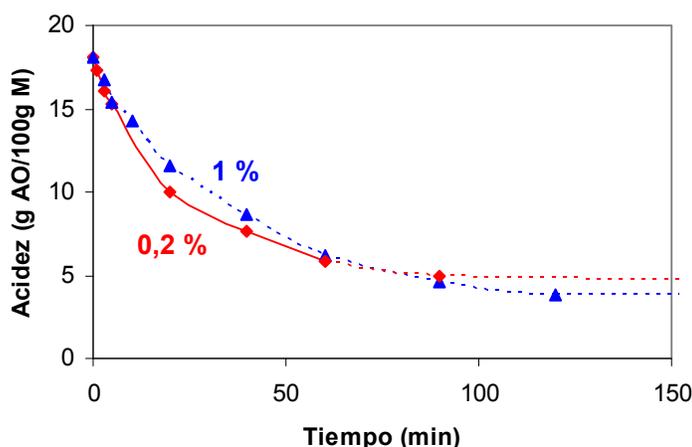


Figura 4-11. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 9:1, 70°C, H₂SO₄: 0,2 (♦) y 1%v (▲).

Al aumentar la relación molar etanol/AGL se espera un aumento en la velocidad de reacción. Esto se observa en la Figura 4-12 A, donde se muestran los resultados para la reacción del aceite de girasol acidificado, con etanol (RM 9:1, 12:1 y 15:1) y 0,2%v H₂SO₄, a 70°C. En este caso también se puede observar que el nivel de acidez alcanzado en el equilibrio, para las distintas relaciones molares, disminuye acorde aumenta la cantidad de alcohol utilizado. Para 0,2%v H₂SO₄ se tiene separación de fases en las experiencias realizadas con RM 9:1 y 12:1 a los 50 y 60 minutos respectivamente.

En estos casos la separación de fases se dá para conversiones cercanas a las de equilibrio, por lo que no se observan grandes cambios en la evolución de la reacción. Mientras que para las experiencias realizadas con 1%v H_2SO_4 , los efectos de la separación de fases son más notorios (Figura 4-12 B). Para las experiencias con RM 9:1 y 12:1 el sistema reaccionante se vuelve heterogéneo luego de 1 y 20 minutos de reacción respectivamente. La velocidad de reacción es notablemente más lenta cuando se tiene separación de fases, como puede observarse en la Figura 4-12 B.

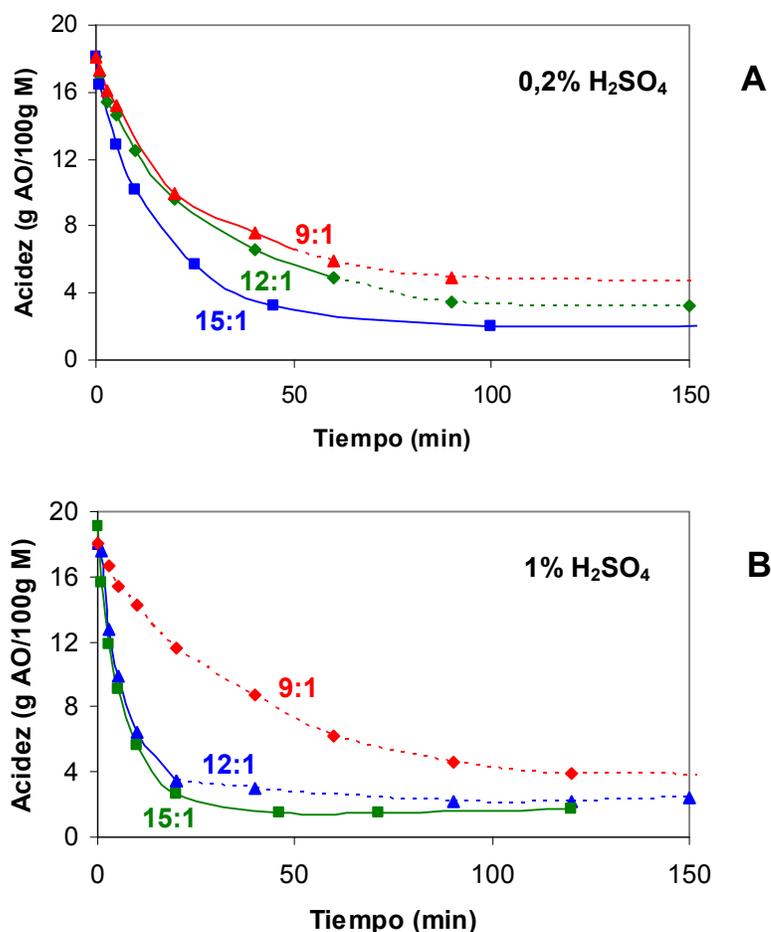
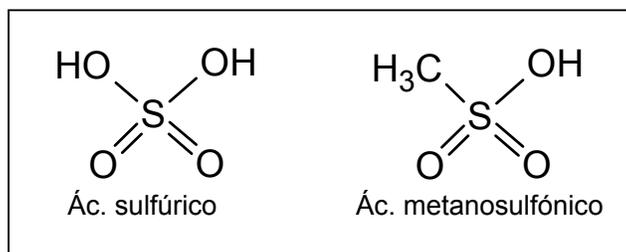


Figura 4-12. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM: 9:1 (\blacktriangle), 12:1 (\blacklozenge) y 15:1 (\blacksquare), $70^\circ C$, H_2SO_4 : (A) 0,2%v y (B) 1%v,

Si bien el ácido sulfúrico es el catalizador más utilizado para la reacción de esterificación de ácidos grasos, se han estudiado otros ácidos, principalmente

clorhídrico, fosfórico y organosulfónicos. Aranda et al realizaron estudios comparativos para distintos catalizadores ácidos: fosfórico, tricloroacético, sulfúrico y metanosulfónico [25]. Estos últimos dos mostraron ser notablemente más activos que el resto, con resultados muy similares entre ambos. Otro ácido organosulfónico utilizado en la industria para la reacción de esterificación es el p-toluensulfónico (PTSA).

El ácido metanosulfónico (MSA) presenta ventajas medioambientales, por ser más biodegradable que el ácido sulfúrico y el PTSA, y es alrededor de 10-20 veces menos corrosivo que el ácido sulfúrico frente al acero inoxidable. Por otro lado el ácido sulfúrico reacciona con el alcohol para formar alquilsulfatos, lo cual no ocurre para el MSA, como se mostrará más adelante. Las fórmulas correspondientes a los ácidos: sulfúrico y metanosulfónico se muestran a continuación:



En el desarrollo de esta tesis se realizaron algunas experiencias con el MSA como catalizador. Las concentraciones estudiadas son análogas a las utilizadas para el ácido sulfúrico expresadas en eq/lit: 0,07 / 0,17 / 0,35. Estas concentraciones en porcentaje en volumen respecto a la mezcla reaccionante representan: 0,2 / 0,5 / 1 %v para el H₂SO₄; y 0,45 / 1,14 / 2,27 %v para el MSA (H₄CSO₃).

En la Figura 4-13 se muestra la evolución de la reacción del aceite acidificado con etanol, y ambos catalizadores en una concentración de 0,08 eq/lit. Se puede observar que presentan resultados muy similares. La velocidad de reacción es ligeramente superior para la experiencia llevada a cabo con MSA los primeros 50 minutos de reacción, sin embargo, alcanza una conversión de equilibrio levemente inferior al ácido sulfúrico.

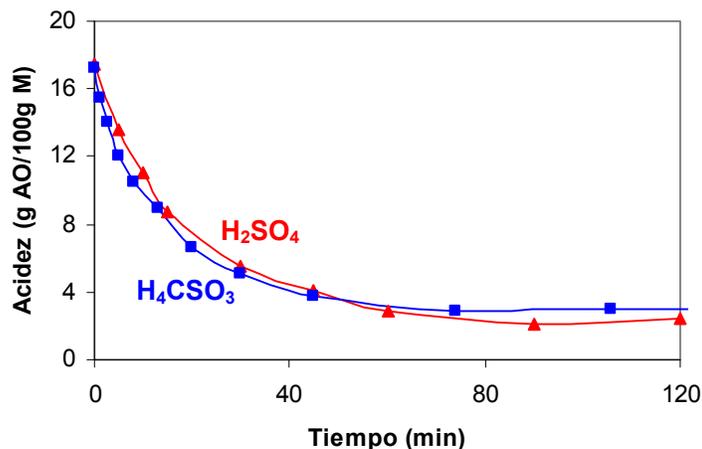


Figura 4-13. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, a 70°C y 0,08 eq/lt: H₂SO₄ (▲) y H₄CSO₃ (■)

Al aumentar la concentración de catalizador a 0,17 eq/lt, la diferencia en la velocidad de reacción inicial es más acentuada. Es más, la experiencia realizada con 0,17 eq/lt de MSA presenta una velocidad de reacción ligeramente mayor que la mostrada para la experiencia realizada con mayor concentración de ácido sulfúrico (0,35 eq/lt, o bien 1%v), como se observa en la Figura 4-14.

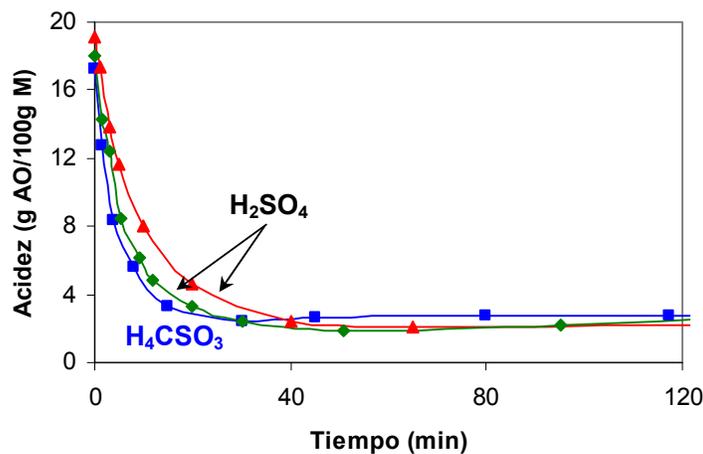


Figura 4-14. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, a 70°C. 0,17 eq/lt: H₂SO₄ (▲) y H₄CSO₃ (■). 0,35 eq/lt: H₂SO₄ (◆)

En algunas de las experiencias mostradas hasta aquí en este capítulo, se observa un mínimo en la evolución de la acidez (Figuras 4-6, 4-8, 4-10, 4-12 y 4-13). Estos resultados, que son consecuencia de un sistema reaccionante complejo, serán discutidos más adelante.

Para evaluar el efecto del agua generada durante la reacción se realizan experiencias con agregado inicial de agua en cantidades equivalentes al 50 y 100% de conversión para el aceite vegetal de A=18, lo que representa un 0,575 y 1,15%p de agua (referido al aceite) respectivamente.

En la Figura 4-15 se grafican estas experiencias para ambos catalizadores. Para el caso del ácido sulfúrico (Figura 4-15 A) se puede observar que la velocidad de reacción disminuye con el agregado de agua. A los 10 minutos de reacción se alcanzan valores de acidez de 10,2; 11,5 y 12,8, para las experiencias con 0, 0,575 y 1,15% de agua agregada respectivamente. Sin embargo las evoluciones de las reacciones con agua agregada son prácticamente idénticas para tiempos mayores a los 30 minutos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la separación de fases. Si bien se parte de sistemas homogéneos en todos los casos, luego de 17 y 25 minutos de reacción se tiene separación de fases para las reacciones con agregado de 0,575 y 1,15% de agua respectivamente, disminuyendo la concentración de alcohol y catalizador en la fase reaccionante. Bajo estas condiciones, la velocidad de reacción pasa a ser muy similar en ambos casos.

Para las experiencias realizadas con MSA (Figura 4-15 B) se observa que el agregado de agua genera una disminución en la velocidad de reacción menor a la mostrada al usar ácido sulfúrico. Cuando se adiciona 0,575% de agua (que correspondería al 50% de conversión de la reacción) es casi imperceptible la disminución en la velocidad de reacción cuando se utiliza MSA.

Es evidente que, en las condiciones estudiadas, el sistema reaccionante es más tolerante a la presencia de agua cuando se trabaja con MSA como catalizador, ya que a diferencia del ácido sulfúrico no contiene agua. De hecho, con este catalizador, no se observó separación de fases en ninguna de las experiencias realizadas.

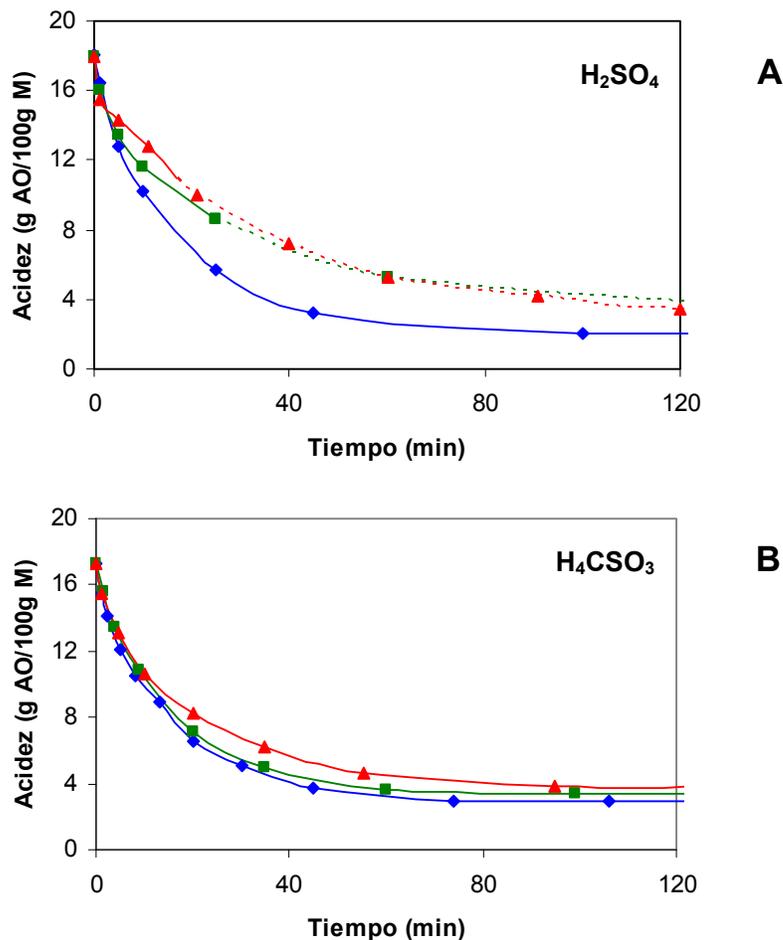


Figura 4-15. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, a 70°C y 0,08 eq/lt: H₂SO₄ (A) y H₄CSO₃ (B). Agua agregada equivalente a la conversión de AGL: 0%(◆), 50%(■) y 100%(▲)

Debemos recordar que la reacción de esterificación con catálisis ácida es una etapa previa a la reacción de transesterificación con catálisis básica, para la cual será indeseable la presencia de agua y ácidos.

Si bien es deseable que la separación de fases no ocurra durante la reacción de esterificación, ya que ello disminuye la velocidad de la misma como se mostró en las figuras anteriores, por otro lado es necesario que después de la reacción se pueda separar fácilmente tanto el agua formada durante la misma, como el catalizador ácido de la mezcla ésteres – triglicéridos – AGL no reaccionados.

Para el aceite de girasol acidificado (A=18) se tendrán sistemas de reacción homogéneos cuando se utiliza etanol en una RM de 15:1, a 60 y 70°C, para las distintas concentraciones de catalizador estudiadas. Sin embargo, se determinó que se tendrá separación de fases al enfriar la mezcla reaccionante (por debajo de los 40 °C).

4.3.2 Separación de fases

Con el fin de cuantificar y entender el comportamiento de los distintos compuestos cuando se tiene separación de fases, se prepararon mezclas de alcohol y B18. El B18 contiene 18% de esteres en aceite, lo que representa de manera aproximada el sistema con 18% de ácidos grasos libres en aceite completamente convertidos por reacción de esterificación. Estas mezclas se prepararon con distintos porcentajes de etanol, usando 21,56; 29,5; 39,77 y 50,09%p), variando además el contenido de agua y catalizador.

Las distintas mezclas se agitan y luego se dejan reposar con el fin de alcanzar la distribución de equilibrio. Cuando ocurre la separación de fases, se tiene una fase de menor volumen, rica en alcohol, agua y catalizador (fase alcohólica), y otra de mayor volumen rica en triglicéridos, ésteres y ácidos grasos (fase orgánica).

La mezcla de 29,5 %p Etanol en B18 es equivalente a la cantidad de alcohol agregada al inicio de la reacción con relación molar 15:1. Para las mezclas de 21,56 y 29,5 %p Etanol/B18 se tienen sistemas homogéneos a 25°C. Cuando a ese sistema se le agrega una cantidad de agua equivalente a la conversión del 18% de AGL en esteres, ocurre la separación de fases. La Figura 4-16 presenta esquemáticamente el comportamiento del sistema, y las composiciones determinadas en cada una de las fases. Se puede ver que ocurre un cambio significativo en las concentraciones, teniendo la fase orgánica tan sólo un 11,4 y 16,4%p de etanol para las experiencias realizadas con 21,56 y 29,5 %p Etanol/B18 respectivamente. Estos valores son prácticamente igual a la mitad del alcohol inicialmente cargado al reactor. Por otro lado la concentración de agua es prácticamente un orden de magnitud mayor en la fase alcohólica que en la orgánica.

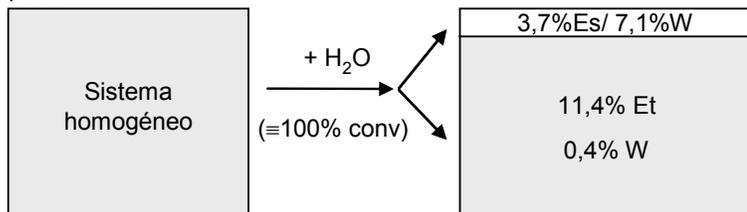
La fase alcohólica también contiene pequeñas cantidades de ésteres y aceite (triglicéridos).

Para la mezcla de 29,5 %p Etanol/B18 por encima de los 40°C el sistema se vuelve homogéneo, de la misma manera que ocurre en el sistema reaccionante real. Por otro lado al agregarle el ácido sulfúrico a esta mezcla, luego de agitar y alcanzar nuevamente el equilibrio, no se pudo detectar catalizador en la fase orgánica. El valor de acidez (0,21) es el mismo tanto para la muestra analizada sin lavar y lavada y posteriormente centrifugada. Esto significa que el catalizador se encuentra en la fase alcohólica. Este es un resultado muy importante, dado que la fase orgánica antes de ingresar a la transesterificación, no deberá ser purificada para eliminar el ácido utilizado como catalizador.

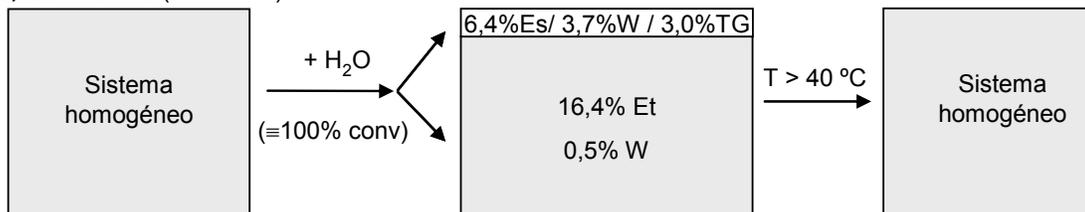
Al aumentar el contenido de etanol a 39,77 y 50,09%p Etanol/B18, se tiene separación de fases a 25°C. Cuando se realiza el agregado de agua la distribución de los componentes del sistema cambia notablemente. Para la mezcla de 39,77%p Etanol/B18 el contenido de etanol en la fase orgánica disminuye de 26,3 a 18,0%, mientras que en la fase alcohólica la concentración de esterres cambia de 7,3 a 6,4% y la de triglicéridos de 11,0 a 4,7%.

Estos resultados muestran claramente la complejidad de modelado de este sistema, dado que la cinética de la reacción se verá fuertemente influenciada por la separación de fases, y la consecuente disminución de la concentración de alcohol y catalizador en la fase orgánica. Por otro lado, estos datos permiten interpretar los resultados mostrados más arriba, en los que se vió que en algunos casos la velocidad de reacción era prácticamente insensible a la concentración de alcohol o catalizador.

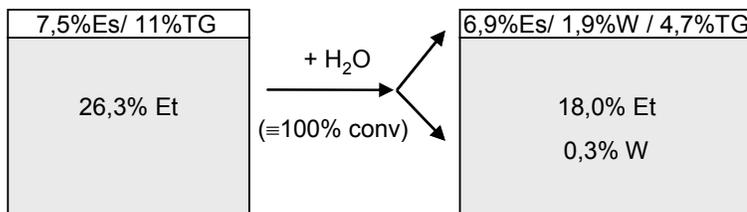
21,56%w Et/B18



29,5%w Et/B18 (≅RM 15:1)



39,77%w Et/B18



50,09%w Et/B18 (B18: 693ppm W)

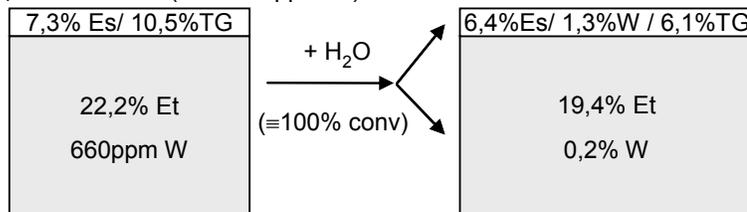


Figura 4-16. Equilibrios de fases que simulan el sistema reaccionante en distintas condiciones. B18: 18% Ésteres/aceite, Et: Etanol; Es: Ester; W: Agua; TG: Triglicéridos

4.3.3 Modelo cinético simplificado

Para estudiar la cinética de la reacción, en una primera instancia se utilizó un mecanismo simplificado, teniendo en cuenta únicamente la reacción de esterificación reversible (Ec- 4.4). Dicha reacción de esterificación se encuentra limitada por el equilibrio:



Para la determinación de los parámetros cinéticos se trabajará con aquellas experiencias que se llevan a cabo en fase homogénea, para las cuales la velocidad de reacción (r) se puede escribir:

$$r = k C_f C_a - k' C_e C_w \quad (\text{Ec. 4.7})$$

$$r \cdot v_i = dC_i / dt \quad (\text{Ec. 4.8})$$

siendo k y k' , las constantes cinéticas directa e inversa respectivamente, incluyendo el efecto de la concentración de catalizador; C_f , C_a , C_e y C_w , son las concentraciones de ácido graso, alcohol, metil/etil éster (biodiesel) y agua correspondientemente.

De esta manera con los datos experimentales se ajustan los parámetros de la ecuación (Ec. 4.7) utilizando Scientist® for Windows™ y ERA 2.0 for MS Windows 9x/2000/XP, determinando así el valor de las constantes de reacción (k y k'), y con ellos el valor de la constante de equilibrio:

$$K = k / k' \quad (\text{Ec. 4.9})$$

En la Figura 4-17 se grafica la evolución temporal de la acidez (datos experimentales y modelados) de la reacción de esterificación para el aceite vegetal de acidez 18, para distintas concentraciones de ácido metanosulfónico (MSA) usado como catalizador. Se puede observar que este simple modelo ajusta muy bien los datos experimentales. También se puede notar un significativo aumento en la velocidad de reacción al aumentar la concentración de catalizador. La velocidad inicial es de 0,035 y 0,063 mol/L.min para las concentraciones de catalizador de 0,45 y 1,14 %v respectivamente. Los parámetros estimados se muestran en la Tabla 4-1. La constante de equilibrio estimada es esencialmente la misma en ambas

experiencias, lo cual indica la confiabilidad de estos datos. Puede verse además que las constantes cinéticas aumentan con el incremento de la concentración de ácido.

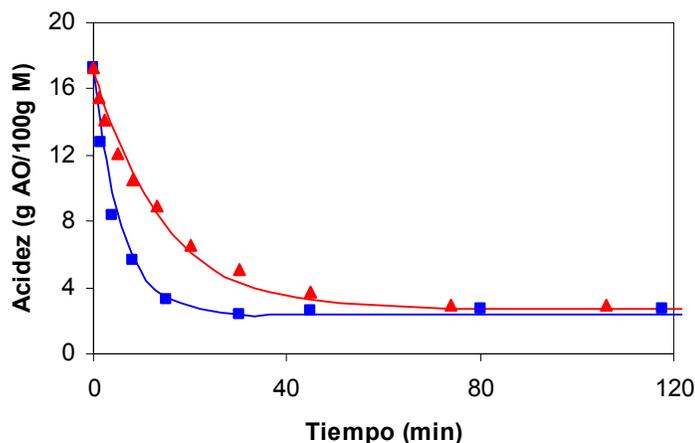


Figura 4-17. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, 70°C, H₄CSO₃: 0.45% (▲) y 1.14% (■). Datos experimentales (puntos) y modelados (líneas)

Tabla 4-1. Parámetros cinéticos para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, a 70°C, con H₄CSO₃ como catalizador.

H ₄ CSO ₃ (%v)	K	k (L/mol.min)	k' (L/mol.min)
0,45	0,355	0,011	0,031
1,14	0,369	0,035	0,095

En la Figura 4-18 A se muestran los resultados cuando se utiliza ácido sulfúrico como catalizador en las concentraciones: 0,2, 0,5 y 1%v. En todos los casos, los datos experimentales y modelados muestran un ajuste correcto con la reacción reversible de segundo orden. Las Tabla 4-2 y Tabla 4-3 muestran los parámetros cinéticos estimados a 60 y 70°C respectivamente. En la Figura 4-18 B se grafica la variación de k y k' en función de la concentración de catalizador,

observando una dependencia lineal. Las ecuaciones que representan esta dependencia son las siguientes:

$$k = 0,0239 C_{H^+} + 0,0048 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$$k' = 0,0252 C_{H^+} + 0,0219 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

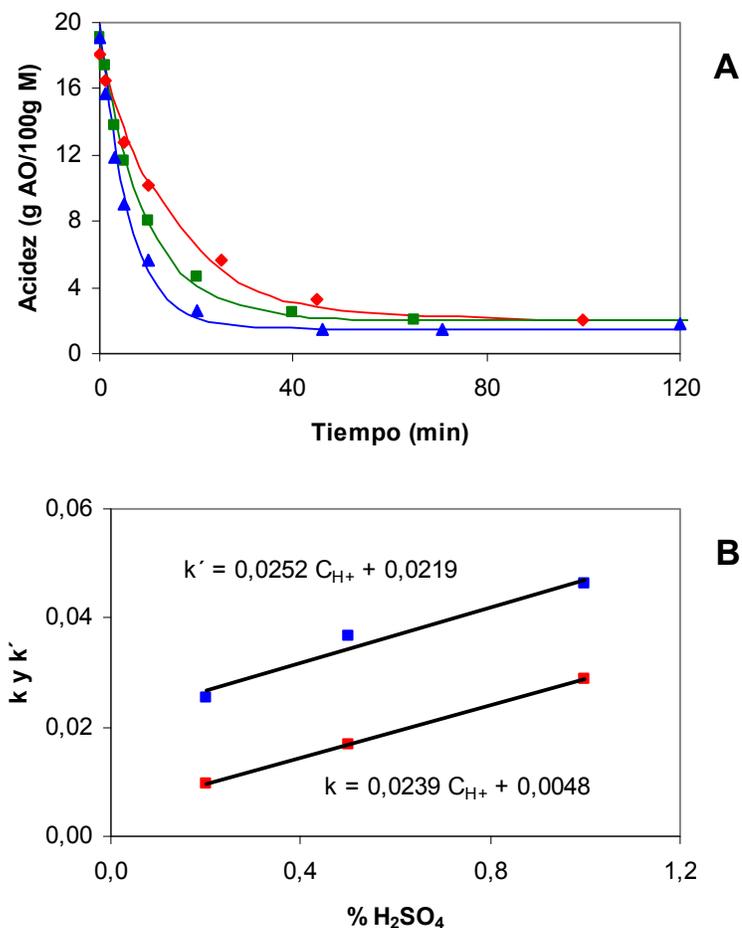


Figura 4-18. A) Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, 70°C, H₂SO₄: 0.2% (♦), 0.5% (■) y 1% (▲); Datos experimentales (puntos) y modelados (líneas). **B)** Constantes cinéticas en función de la concentración de H₂SO₄

La constante de equilibrio para la esterificación con metanol es casi dos veces más grande que la correspondiente para etanol (Tabla 4-2). Además, la constante directa es más de cinco veces mayor con metanol que con etanol. Sin embargo, la acidez alcanza el valor final de equilibrio en menos de 30 minutos cuando se utiliza

etanol y 1%v de ácido sulfúrico como catalizador, lo que indica que desde el punto de vista de diseño de proceso, el etanol es lo suficientemente reactivo como para llevarlo adelante sin complicaciones.

La Tabla 4-3 muestra que la constante de equilibrio obtenida utilizando las constantes cinéticas, para el caso de usar 1%v de catalizador, es diferente a la obtenida con menor concentración. Como se explicó más arriba, esto se debe a los efectos aparentes que introduce la separación de fases en la cinética, y consecuentemente la constante de equilibrio obtenida en estas condiciones no será representativa del valor real.

Tabla 4-2. Parámetros cinéticos para la reacción con aceite vegetal de A=18, RM 15:1, a 60°C, con H₂SO₄ como catalizador.

Alcohol	H ₂ SO ₄ (%v)	K	k (L/mol.min)	k' (L/mol.min)
Metanol	0,2	1,12	0,013	0,012
Etanol	0,2	0,43	0,002	0,005
Etanol	1	0,41	0,024	0,059

Tabla 4-3. Parámetros cinéticos para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, a 70°C, con H₂SO₄ como catalizador.

H ₂ SO ₄ (%v)	K	k (L/mol.min)	k' (L/mol.min)
0,2	0,42	0,010	0,025
0,5	0,45	0,017	0,037
1	0,62	0,029	0,046

4.3.4 Aceite de coco

Este aceite es una materia prima compleja, de aplicación industrial. El aceite de coco tiene en general una acidez elevada, siendo en este caso de 65%. Por otro lado presenta una composición diferente comparada con el aceite de girasol usado

en las experiencias previamente mostradas. La distribución de los principales ácidos grasos, agrupados por longitud de cadena, se muestra en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4. Distribución de AGL para las distintas materias primas.

Materia Prima	Acidos Grasos			
	C12	C14	C16	C18
Aceite vegetal (A=18)	-	-	5,6	94
AGL concentr. (A=96.5)	-	-	-	94
Aceite de coco (A=65)	2,3	0,8	20,1	69,6

La Figura 4-19 muestra los resultados de la reacción de esterificación del aceite de coco. Se puede observar que si se utilizan los parámetros cinéticos obtenidos con el aceite de girasol (de acidez 18%) para predecir la evolución de la acidez en el tiempo para esta materia prima, el modelo predice correctamente los valores iniciales. Sin embargo, para tiempos de reacción más largos el modelo no puede predecir la evolución de la acidez. Esto se debe a que la constante de equilibrio que representa la reacción de esterificación para el aceite de coco es diferente a la del aceite de girasol. La razón es que hay una diferencia en la composición de ácidos grasos, principalmente debido a la presencia de cantidades significativas de ácidos de cadena corta en el caso de aceite de coco, como se muestra en la Tabla 4-4.

Sin embargo, si los datos experimentales obtenidos con el aceite de coco se utilizan para estimar los parámetros cinéticos, el ajuste es muy bueno, como se muestra en la Figura 4-19. Los valores de las constantes para este caso, con una relación molar etanol/AGL de 7:1, 0,3%v H₂SO₄ a 70°C, son $k=0,011$ lt/mol.min, $k'=0,004$ lt/mol.min y $K=3,02$.

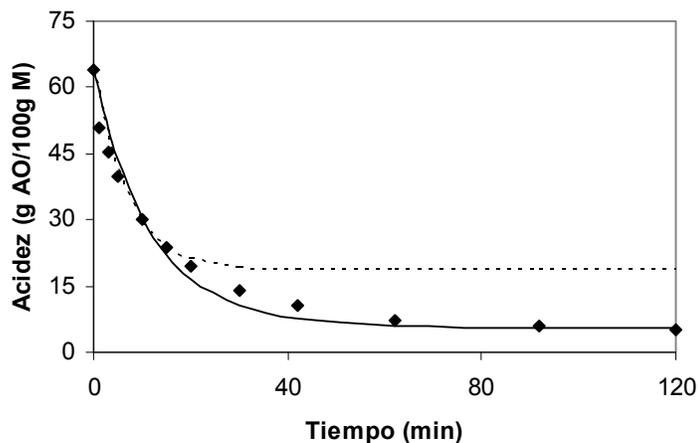


Figura 4-19. Evolución de la acidez para la reacción con aceite de coco A=65 y etanol, RM 7:1, 0,3% H₂SO₄, 70°C. Datos experimentales (♦), modelados (línea llena) y estimados con datos cinéticos obtenidos con aceite vegetal de A=18 (línea partida)

4.3.5 Ácidos grasos concentrados

En la Figura 4-20 A se muestran los resultados obtenidos en la esterificación de ácidos grasos concentrados (A=96,5), con metanol (RM 8:1), ácido sulfúrico (0,5%) a 60°C. Estas condiciones son similares a las usadas en otros estudios anteriores [16][17]. No obstante, es importante destacar en este trabajo de tesis se tiene en cuenta la reacción inversa para el modelado cinético, mientras que en los dos trabajos citados solo se consideró la reacción directa. El valor de la constante de equilibrio estimada para estas condiciones es $K=1,58$, siendo $k=0,019$ y $k'=0,012$ lt/mol.min. El valor de la constante de equilibrio es similar a la estimada para el aceite vegetal de A=18, el cual fue $K=1,12$ (ver Tabla 4-2). Es interesante notar que a pesar de utilizar diferentes condiciones iniciales (concentración de AGL, de ácido sulfúrico y relación alcohol:AGL), las constantes de equilibrio estimadas con los datos experimentales obtenidos son muy similares en ambas experiencias. Un factor importante relacionado con esta constante es el perfil de AGL de cada materia prima. En la Tabla 4-4, se observa que son muy similares, con el 94% de C18 para ambas materias primas, siendo los valores de acidez de 96 y 18% para los ácidos grasos concentrados y el aceite acidificado respectivamente. La Figura 4-20 A

muestra los datos experimentales y la curva calculada con los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estos datos. El ajuste del modelo es muy bueno.

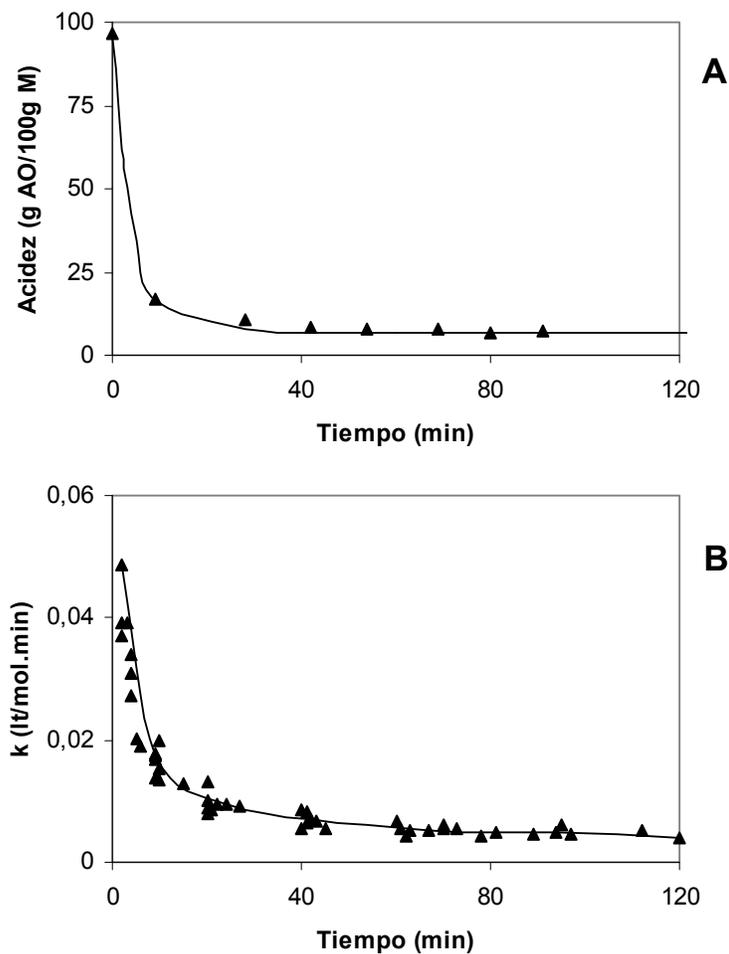


Figura 4-20. A) Evolución de la acidez para la reacción con AGL concentrados de $A=96,5$ y metanol, relación molar 8:1, 0,5% H_2SO_4 , $60^\circ C$. Datos experimentales (▲) y modelados (línea). **B)** Constante cinética calculada para cada punto experimental de distintas experiencias (▲). Para las condiciones usadas en (A) se grafica con línea llena (—)

Si bien se lograron buenos resultados de modelado y predicción de la evolución de la reacción de esterificación planteando una cinética muy simple, lo cual es una herramienta sencilla muy importante para el diseño de procesos, la cinética real del sistema es más compleja.

Para el ajuste de los parámetros cinéticos, además del software utilizado, se realizaron cálculos estimando los valores de k y k' para cada punto, tomando como valor de equilibrio las concentraciones obtenidas a tiempos de reacción muy largos. Por un lado se observó, sistemáticamente para todas las experiencias, que el valor de k calculado punto a punto disminuye con el avance de la reacción. Este efecto puede observarse en la Figura 4-20 B, donde se muestran los valores de k para distintas experiencias (condiciones de reacción: AGL concentrados de $A=96,5$ con metanol, RM: 3:1 / 5,5:1 / 8:1 / 40:1, a 60°C y H_2SO_4 %v: 0,18 / 0,35 / 0,5) graficando con línea llena los valores correspondientes a la experiencia mostrada en la Figura 4-20 A.

Este comportamiento ha sido atribuido a un posible efecto inhibitor del agua [26]. Sin embargo, como se mostrará más adelante, la reacción del ácido sulfúrico con el metanol hace que se produzca una disminución de la constante cinética durante el transcurso de la reacción. Por otro lado, el valor medio de los parámetros calculados punto a punto para cada experiencia, son muy similares a los estimados en forma global asumiendo un único valor de la constante durante toda la reacción. No obstante, los resultados mostrados en la Figura 4-20 B indican claramente que el modelado utilizando sólo la reacción reversible (4), no representa el comportamiento fisicoquímico detallado del sistema.

4.3.6 Reacciones acopladas

Las materias primas de alta acidez son una mezcla compleja que contiene triglicéridos y ácidos grasos libres, entre otros compuestos. Por lo tanto, es necesario evaluar la posible interacción entre estos dos componentes principales para explicar el comportamiento que este sistema muestra bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, se ha observado que la acidez alcanza un valor mínimo luego del cual comienza a aumentar para ambos catalizadores en concentraciones de 0,17 eq/lt (Figura 4-21 A) o superiores (Figura 4-21 B), lo que muestra que hay otras reacciones involucradas además de la reacción de esterificación.

En la Figura 4-21 se muestra la evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de acidez 18% y etanol, en distintas condiciones de reacción. Algunos

de estos resultados fueron mostrados en Figuras anteriores, presentándose en la Figura 4-21 una escala ampliada de manera de poder apreciar el detalle de los mínimos en la evolución de la acidez.

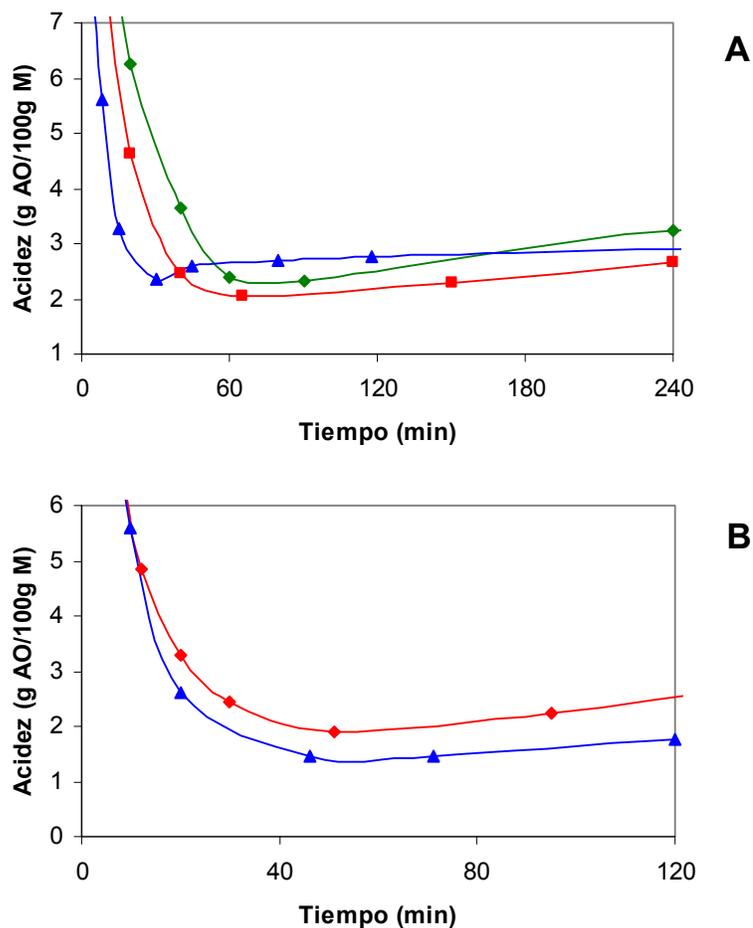
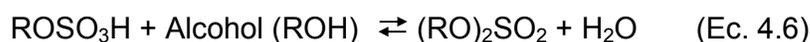


Figura 4-21. Evolución de la acidez para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol.

A) 70°C, 0,17 eq/lt catalizador: H₄CSO₃: RM 15:1 (▲); H₂SO₄, RM: 12:1 (◆) y 15:1 (■).

B) H₂SO₄ 0,35 eq/lt, 65°C (◆) y 70°C (▲).

Las posibles reacciones que podrían tener lugar en este sistema, además de la reacción de esterificación (Ec. 4.4), son las de transesterificación (Ec. 4.12, 4.13 y 4.14) e hidrólisis de los glicéridos (Ec. 4.15, 4.16 y 4.17), así como la alquilación del ácido sulfúrico con el alcohol (Ec. 4.5 y 4.6) de la siguiente manera:



Si bien otros autores han estudiado la cinética de las reacciones que ocurren en sistemas en los cuales se tiene la presencia de materias primas ácidas, sólo se ha considerado la reacción de esterificación, no habiéndose tenido en cuenta las otras reacciones mencionadas (Ec. 4.5, 4.6, 4.12 a 4.17) [18].

Con el fin de evaluar los grados de avance de las reacciones del sistema, se realizó la determinación del contenido de ésteres, mono-, di- y triglicéridos mediante técnicas de cromatografía gaseosa, así como también se midió la acidez y el contenido de agua para distintos tiempos de reacción.

En la Figura 4-22 se pueden observar los valores experimentales de concentración de las distintas especies para la reacción llevada a cabo con aceite vegetal ácido ($A=18$), y etanol, relación molar 15:1, 0,2%v H_2SO_4 , y 70°C . En la figura se muestran las concentraciones en mol/lit. Inicialmente la materia prima utilizada está exenta de mono- y diglicéridos. A los 10 minutos de reacción se tiene un 2,1%p de diglicéridos y aún no hay formación de monoglicéridos. A las 2 hs de reacción se observa 1,02%p de mono- y 7,4%p de diglicéridos, lo que indica la importancia de las reacciones arriba mencionadas. Por otro lado, se observa que luego de 2 hs de reacción, las concentraciones de ácidos grasos y agua se estabilizan, lo que indica que se han alcanzado valores cercanos al de equilibrio, mientras que la concentración de ésteres aumenta constantemente. A las 2 hs de

reacción se tiene 21,7% de ésteres y una acidez de 3,2%, y a las 3 hs de reacción la acidez es prácticamente la misma y el contenido de ésteres asciende al 30,4%. Estas experiencias ponen en evidencia que están ocurriendo otras reacciones, además de la de esterificación, en forma significativa. La hidrólisis de los triglicéridos lleva a la formación de diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres. La transesterificación forma ésteres y los otros compuestos intermedios (di-, monoglicéridos y glicerol).

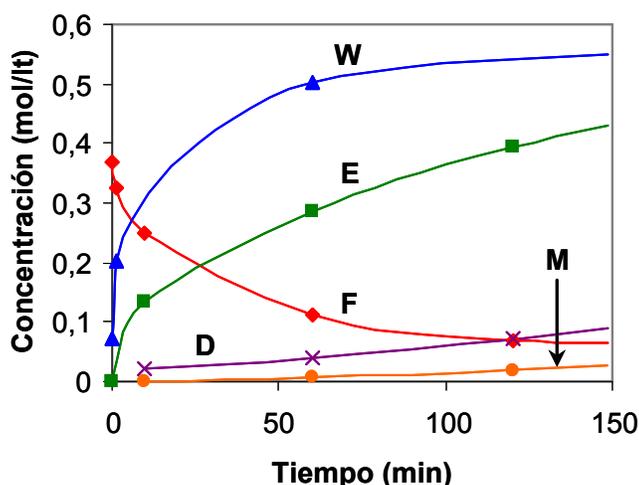


Figura 4-22. Reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, 0,2%v H₂SO₄, y 70°C, Evolución temporal de las especies: AGL (F), éster (E), agua (W), monoglicéridos (M) y diglicéridos (D).

Estos resultados muestran que en los sistemas en los cuales se realiza la esterificación de ácidos grasos, en presencia de triglicéridos, se debe considerar la gran cantidad de ésteres producida por transesterificación con catálisis ácida. Esto es relevante desde el punto de vista de diseño de procesos, dado que esta conversión de triglicéridos en ésteres afectará la etapa de transesterificación alcalina, que requerirá una menor conversión total.

4.3.6.1 Reacción de Transesterificación e Hidrólisis

Para evaluar las reacciones secundarias que tienen lugar durante la reacción de esterificación de los ácidos grasos, se llevaron a cabo experiencias complementarias con aceite refinado (A=0,15). En estas experiencias se utilizó

etanol y catálisis ácida, en las mismas condiciones que las utilizadas con la materia prima ácida (A=18). El etanol es agregado al 50%v respecto del aceite, lo que equivale aproximadamente a una relación molar 15:1 para la materia prima de acidez 18. La temperatura fue de 70°C y la concentración de ácido sulfúrico de 0,2 y 0,5%v. Los resultados se muestran en la Figura 4-23 donde se grafica la concentración (mol/lit) de cada compuesto. Se observa claramente la creciente formación de ésteres, así como una pequeña cantidad de ácidos grasos libres. Para la experiencia realizada con 0,2%v de ácido sulfúrico, se tiene un contenido de ésteres de 32,3 y 52,5 % y una acidez de 1,39 y 1,76 a los 250 y 400 minutos de reacción respectivamente. Al aumentar la concentración de catalizador a 0,5%v la velocidad de reacción aumenta notablemente, alcanzando un contenido de ésteres de 37,4 y 55,7% a los 120 y 180 minutos respectivamente. La evolución de la acidez de estas últimas experiencias es similar a las anteriores, alcanzando valores entre 1 y 2% AGL.

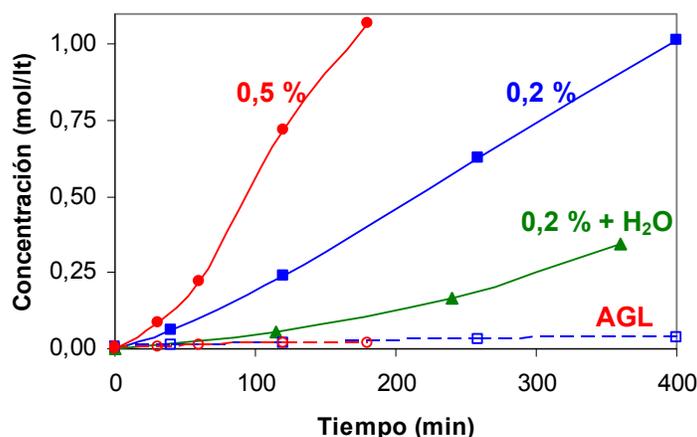


Figura 4-23. Reacción con aceite refinado (A=0,15) a 70°C. 50%v etanol; H₂SO₄: 0,2%, excepto en la curva de 0,5% (●); H₂O agregada: 0% (■) y 1,15% (▲); 1,15% H₂O (sin etanol) (□). Concentración: ester (●/■/▲) y AGL (○/□/Δ);

Estos comportamientos implican que estas reacciones secundarias pueden jugar un rol muy importante durante la esterificación de ácidos grasos en presencia de triglicéridos. La reacción de transesterificación en medio ácido no es lo suficientemente lenta como para considerarla despreciable durante la esterificación.

Esta suposición ha sido realizada por otros autores [18]. Por otro lado, la acidez medida puede atribuirse a la reacción de hidrólisis tanto de los glicéridos (Ec. 4.15, 4.16 y 4.17) como a la de los ésteres (Ec. 4.4).

El contenido inicial de agua en el sistema es muy bajo, ya que el alcohol contiene menos de 0,2% agua y el ácido sulfúrico, si bien tiene 2%p de agua, se utiliza en dosis muy bajas. Sin embargo, la alquilación del ácido sulfúrico (Ec. 4.5 y 4.6) genera agua como producto de reacción, lo cual favorece que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis, lo que se mostrará más adelante.

La reacción de hidrólisis de los glicéridos y los ésteres produce la formación de AGL, lo cual explica el mínimo en la evolución de la acidez durante la reacción de esterificación de materias primas de alta acidez, como se mostró en la Figura 4-21.

También se realizaron experiencias complementarias con aceite refinado y pequeñas cantidades de agua (1,15%p respecto al aceite) y ácido sulfúrico (0,2%v), a fin de evaluar la reacción de hidrólisis en forma independiente. Esta cantidad de agua agregada corresponde a la que se formaría de esterificar al 100% los ácidos grasos libres de una materia prima de acidez 18. La acidez generada en este sistema es muy similar a la obtenida en las experiencias con aceite refinado, etanol y ácido sulfúrico citadas anteriormente (Figura 4-23, curva AGL).

Todas las reacciones planteadas (Ec. 4.4 a 4.6 y 4.12 a 4.17) para este complejo sistema ocurrirán, en menor o mayor medida, dependiendo principalmente de la acidez de la muestra y el agua presente en el sistema. Aunque inicialmente se parta de sistemas prácticamente anhidros, con el transcurso de la reacción de esterificación y debido a la alquilación del ácido sulfúrico, se generará agua la cual, aparentemente, inhibe fuertemente la reacción de transesterificación [3]. Para verificar dicho efecto se realizaron experiencias con aceite refinado ($A=0,15$), etanol, catálisis ácida (0,2%v H_2SO_4) y una cantidad de agua agregada equivalente a la formada por la reacción de esterificación del aceite vegetal de acidez 18. En la Figura 4-23 se puede observar el notable efecto inhibitor del agua en la reacción de transesterificación catalizada por ácidos (curvas 0,2% vs 0,2%+ H_2O).

4.3.6.2 Aporte de las distintas reacciones al sistema global

Los resultados descritos en las secciones anteriores, se utilizarán como base para el análisis cinético del sistema en forma global. En la Figura 4-24 se muestra la concentración de ésteres formados en dos experiencias. En una de ellas se parte de ácidos grasos concentrados y en la otra de aceite. Ambas reacciones se realizan con alcohol y catalizador en las mismas condiciones. Se observa claramente que la reacción de esterificación de los ácidos grasos ocurre más rápidamente que la de transesterificación de los triglicéridos.

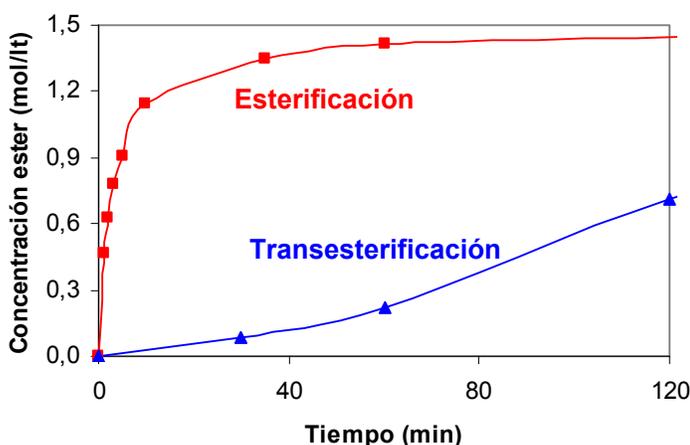


Figura 4-24. Reacciones con: AGL (Esterificación) o Aceite (Transesterificación), con 50%v de etanol y 0,5% H₂SO₄, a 70°C.

Cuando se parte de materias primas ácidas, la cantidad total de ésteres formados en el sistema, es la contribución de los obtenidos por esterificación de los AGL (Ec. 4.4) y los obtenidos por transesterificación de glicéridos (Ec. 4.12, 4.13 y 4.14).

En la Figura 4-22 se mostraron resultados de la experiencia llevada a cabo con el aceite vegetal ácido (A=18) y etanol (RM 15:1), con 0,2%v de ácido sulfúrico, a 70°C. Durante dicha reacción se cuantifica la cantidad total de ésteres formados y la de ácidos grasos libres que desaparecen. Por lo tanto, con esta última información es posible determinar la cantidad de ésteres procedentes de la reacción de esterificación, la cual produce un mol de éster por cada mol de AGL consumido. En consecuencia, la cantidad de ésteres provenientes de la reacción de

transesterificación (ε_T) se puede calcular como la diferencia entre la cantidad total de ésteres medida experimentalmente (n_E), y los ésteres formados debido al consumo de AGL (ε_E), de la siguiente manera:

$$\varepsilon_T = n_E - \varepsilon_E \quad (\text{Ec. 4.18})$$

Estos valores, experimentales y calculados, se muestra en la Figura 4-25. Es interesante observar que la cantidad de ésteres formados por la esterificación alcanza un valor constante (ε_E), ya que se trata de una reacción limitada por el equilibrio. Sin embargo, la cantidad de ésteres medida experimentalmente (n_E) sigue aumentando debido a la contribución de la transesterificación (ε_T). Con fines comparativos, en la Figura 4-25 también se graficó la experiencia de transesterificación con catálisis ácida y agregado inicial de agua. Se puede observar una evolución muy similar a la calculada, sin embargo la cantidad de ésteres experimentales fue inferior a la calculada (curvas ε_T vs Trans+H₂O). Esto se debe a que para la experiencia "Trans+H₂O" la cantidad total de agua equivalente a la generada por la reacción de esterificación, se añadió al principio de la experiencia, mientras que durante la esterificación de los AGL (curva ε_T) el agua se produjo gradualmente, dando lugar a un menor efecto inhibitorio.

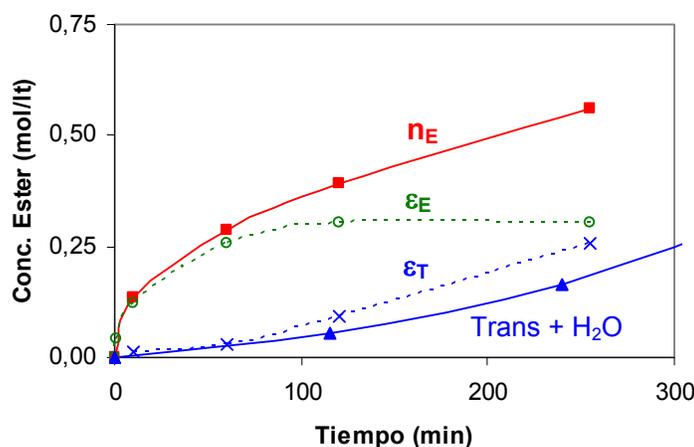


Figura 4-25. Reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, relac. molar 15:1, 0,2%v H₂SO₄, y 70°C, Concentración de ésteres: experimental (■) y calculado: debido a la esterificación de los AGL (○) y transesterificación de los glicéridos (x); Reacción con aceite neutro (A=0,15), 50%v etanol, 0,2%v H₂SO₄, 1,15% H₂O y 70°C (▲).

4.3.6.3 Alquilación de ácido sulfúrico

Esta reacción tiene varios efectos importantes en este sistema de reacción. En primer lugar, consume tanto el metanol o etanol como el ácido sulfúrico, lo que disminuye la concentración de catalizador. En segundo lugar, se produce agua que tiene un efecto negativo tanto en la cinética, como en la conversión de equilibrio de los ácidos grasos libres. Esta reacción no se ha considerado anteriormente en la reacción de esterificación con catálisis homogénea. Suwannakarn et al [19] estudiaron la estabilidad del catalizador de zirconia sulfatada utilizado en la transesterificación de triglicéridos, y determinaron que esta reacción se produjo entre los sulfatos disueltos en el medio de reacción y el alcohol. En ese trabajo la temperatura de reacción fue de 120°C, lo cual es muy superior a la usada típicamente para la esterificación con ácido sulfúrico (60 - 70°C). No existen datos sobre la velocidad de esta reacción en condiciones similares a las utilizadas en la esterificación de los ácidos grasos. Por lo tanto, se realizaron experiencias midiendo la acidez en función del tiempo, para mezclas de alcohol (metanol o etanol) y ácido sulfúrico (0,68 mol/lit) a 30, 60 y 70°C; y también se analizaron dichas mezclas disueltas en éster metílico. En el caso de las experiencias realizadas a 30°C la concentración de ácido sulfúrico se mantuvo constante en el tiempo por más de 24 hs. Al aumentar la temperatura a 60 y 70°C, se observó una disminución de la acidez en ambos alcoholes (Figura 4-26). Puede observarse que las reacciones se encuentran limitadas por el equilibrio.

Las constantes de equilibrio calculadas a partir de estos datos son 0,02 para la alquilación con etanol, y 0,0089 con metanol, teniendo en cuenta sólo la reacción de formación del monoalquilsulfato, despreciando la del dialquilsulfato, lo cual será discutido más adelante:



No se han medido las cantidades de los mono- y dialquilsulfatos. Sin embargo, al determinar la disminución de la acidez, se puede calcular la cantidad de agua producida. Estas concentraciones afectan el comportamiento cinético de este sistema.

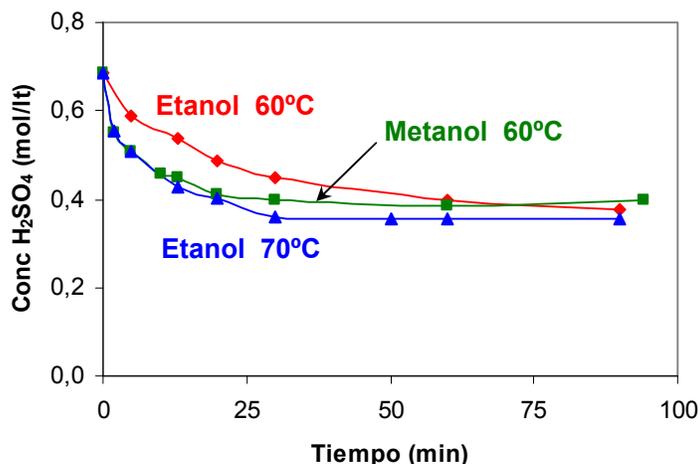


Figura 4-26. Evolución de la reacción de alquilación del ácido sulfúrico, con metanol a 60°C y etanol a 60 y 70°C.

En la Figura 4-27 se muestran los resultados obtenidos para la experiencia realizada con etanol (50%v) y ácido sulfúrico (1%) disueltos en biodiesel de muy baja acidez ($A < 0,08$). Durante la experiencia, la acidez fue medida a distintos tiempos de dos maneras, por un lado se analizó toda la muestra tomada del reactor, y por otro, una alícuota fue lavada con el fin de eliminar el catalizador. Los resultados muestran que la acidez debida al ácido sulfúrico disminuye rápidamente, y por lo tanto el efecto catalítico sobre la velocidad de las otras reacciones que tienen lugar en el sistema, se verán muy afectados. Dado que la constante cinética depende de la concentración del ácido sulfúrico, se puede esperar una disminución de la constante cinética de esterificación. Esto fue encontrado experimentalmente como se mencionó más arriba (ver Figura 4-20 B). Por lo tanto, la disminución del valor de esta constante, no es debida solamente al efecto de la inhibición de agua, sino que tendrá un efecto significativo la disminución de la concentración de catalizador. Es importante enfatizar, que esta disminución de la constante ha sido previamente asignada al efecto inhibitor del agua [26].

Para la experiencia de etanol y ácido sulfúrico disueltos en biodiesel, la concentración de ácido disminuyó de un valor inicial de 0,36 a 0,16 eq/lit, es decir, la concentración de catalizador se redujo a menos del 50% del valor inicial debido a la

reacción de alquilación. Es muy importante remarcar el impacto que este consumo de catalizador tendrá en la velocidad de reacción.

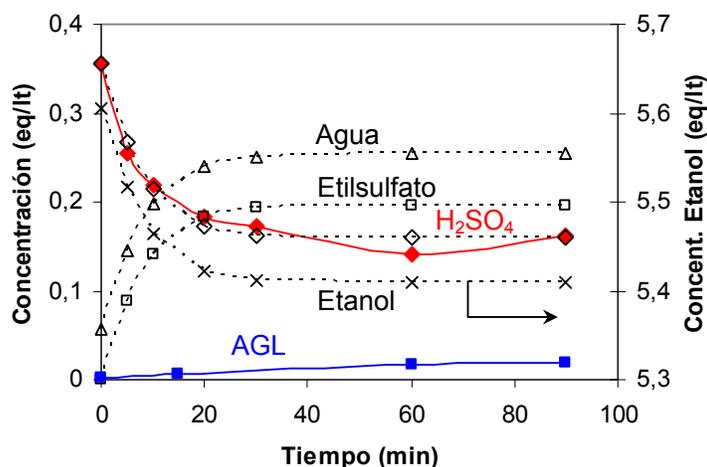


Figura 4-27. Evolución de la reacción de alquilación del ácido sulfúrico. 50%v etanol en metilester y 1%v H₂SO₄ a 60°C. Datos experim. (líneas llenas) y simulados (líneas cortadas).

Se analizó la cantidad de agua al final de las experiencias mostradas en la Figura 4-26. Se calculó la diferencia entre el valor inicial y el final de la concentración del ácido (eq/lt), así como para el agua. Los resultados se muestran en la Tabla 4-5. Se puede ver que existe una buena concordancia entre estos valores, indicando que los protones consumidos debido a la reacción de eterificación, forman agua como uno de los productos.

Tabla 4-5. Reacción entre el ácido sulfúrico y el metanol (o etanol): Consumo de ácido y formación de agua

	Especie	Concentración (eq/lt)		
		t=0 min	t=90 min	Diferencia
Metanol – 60°C	H ₂ SO ₄	0,686	0,397	0,290
	H ₂ O	0,032	0,436	0,404
Etanol – 70°C	H ₂ SO ₄	0,686	0,356	0,330
	H ₂ O	0,159	0,443	0,284

La alquilación del ácido sulfúrico con metanol o etanol involucra las reacciones (Ec. 4.5) y (Ec. 4.6), formando mono- y dialquilsulfatos respectivamente. Sin embargo, la segunda reacción está menos favorecida termodinámicamente y cinéticamente, y en consecuencia, el grado de avance será mucho más bajo que en la primera reacción. La alquilación de ácido sulfúrico con alcoholes en soluciones acuosas diluidas, ha sido estudiada por Robertson y Sugamori [27]. En ese estudio mostraron que la velocidad de reacción de hidrólisis del dimetilsulfato (es decir, la inversa de la reacción (Ec. 4.6)) es mucho más rápida que para el monometilsulfato, lo que indica que la estabilidad de este último es superior al dimetilsulfato. Resultados similares se han descrito para la hidrólisis de mono- y dietilsulfatos [28]. J.P. Guthrie [29] reportó las energías libres para la hidrólisis de ambas etapas, que son las inversas de las reacciones (Ec. 4.5) y (Ec. 4.6), en solución acuosa diluida. Con esta información es posible determinar que la constante de equilibrio de la reacción de formación del monometilsulfato (Ec. 4.5) es casi un orden de magnitud mayor que la del dimetilsulfato (Ec. 4.6).

Es posible suponer entonces que en las condiciones estudiadas, la cantidad de dialquilsulfato es inferior a la del monoalquilsulfato. Teniendo en cuenta esto, se puede introducir una simplificación al modelo cinético de esta reacción, para tener una aproximación del sistema y poder simularlo en soluciones diluidas. Suponiendo que el ácido sulfúrico se consume principalmente por la reacción (Ec. 4.5), la experiencia con ácido sulfúrico y alcohol diluida en biodiesel (mostrada en la Figura 4-27) fue utilizada para estimar los valores de las constantes cinéticas, siendo $k = 0,011$ L/mol.min para la reacción directa, y $k' = 0,19$ L/mol.min para la reacción inversa.

Las concentraciones de ácido sulfúrico calculadas con estos parámetros se muestran en la Figura 4-27. Se puede observar que los datos simulados para la evolución de la concentración del ácido sulfúrico están perfectamente de acuerdo con los datos experimentales. Esta aproximación no permite calcular las concentraciones del mono- y dialquilsulfato. Sin embargo, es muy útil para poder estimar: i) el consumo de catalizador (ácido sulfúrico), ii) el consumo de alcohol, iii) la producción de agua; iv) la cantidad total de alquilsulfatos.

Estos resultados indican claramente que hay una disminución en la constante cinética debido al consumo de catalizador, en concordancia con los valores encontrados experimentalmente para la constante cinética mostrado en la Figura 4-20 B. El efecto inhibitor del agua en la reacción de esterificación ha sido previamente estudiado en detalle (ver Ref. [26] y las referencias citadas en él). Los resultados mostrados en este trabajo indican claramente que la disminución de la velocidad de reacción también se debe al consumo del catalizador y, por lo tanto, estos dos efectos deben ser considerados simultáneamente.

Es importante destacar que el esquema de reacción discutido hasta el momento a lo largo de este capítulo, no incluye algunos compuestos de menor importancia que podrían formarse en este sistema. Por ejemplo, puede ocurrir la formación de éteres debido a la deshidratación del alcohol catalizada por ácido [29]. Sin embargo, no hay reportes que cuantifiquen la cantidad de éteres, como el dimetiléter, formado en las condiciones experimentales utilizadas durante la esterificación de los ácidos grasos libres. Estos compuestos pueden afectar el nivel del contenido de ésteres totales en el producto final. Por otra parte, pueden aparecer otros compuestos sulfurados que no sean mono- y dialquilsulfatos en cantidades muy pequeñas. No hay estudios publicados en bibliografía detallando sobre esta posibilidad.

Este es un aspecto importante a estudiar, ya que podrían formarse compuestos sulfurados solubles en biodiesel, lo que afectaría el nivel de azufre del producto.

Las muestras de biodiesel utilizado como disolvente en las experiencias con etanol (50%v) y ácido sulfúrico son de baja acidez, teniendo una de ellas un valor de 0,29% y la otra de 0,075%. Para esta última se mostró la evolución de la concentración del ácido sulfúrico y los AGL en la Figura 4-27. En la Figura 4-28 se muestra únicamente la evolución de los AGL (como acidez) a tiempos muy largos, donde se observa que la acidez alcanza un valor máximo y luego disminuye. Este comportamiento se repite para las experiencias realizadas con biodiesel de $A=0,075$ y $A=0,29$ en distintas condiciones, alcanzando valores máximos de acidez de 0,75 y

2,85% respectivamente (siendo un orden de magnitud mayores a los valores de acidez iniciales).

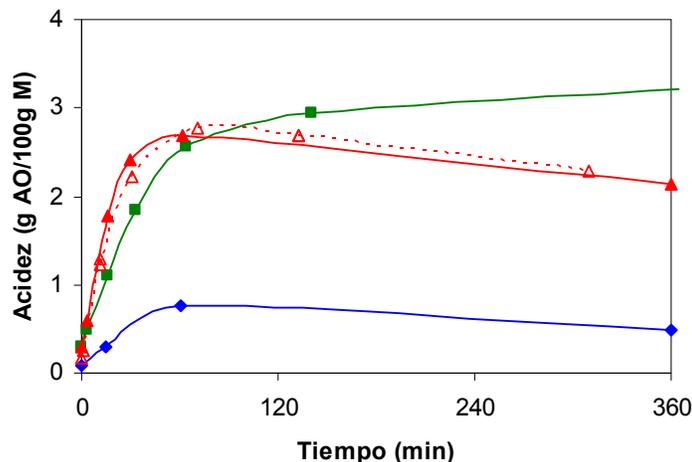


Figura 4-28. Experiencias con 50%v etanol en metilester con: A=0,075 (♦) a 60°C y 1%v H₂SO₄; y A=0,29: 0,2%v H₂SO₄ a 60°C (■) y 70°C (▲/△) (experiencias replicadas)

Sin embargo para la experiencia realizada con el biodiesel de A=0,29, a 60°C y 0,2%v H₂SO₄ se observa que la acidez aumenta continuamente. Por lo tanto, la aparición del máximo en la acidez se ve favorecido tanto por un aumento en la concentración del ácido sulfúrico a la misma temperatura (biodiesel de A=0,075, 60°C y 1%v H₂SO₄), o bien, por el aumento de temperatura a la misma concentración de ácido (biodiesel de A=0,29, a 70°C y 0,2%v H₂SO₄). Esta última experiencia se realizó por duplicado (Figura 4-28), verificando el comportamiento de la acidez y la repetitividad de las experiencias.

El aumento inicial de la acidez se explica considerando, en una primera etapa, la reacción de alquilación del ácido sulfúrico con el alcohol, la cual genera agua y favorece la hidrólisis de los ésteres aumentando la acidez del sistema. Dada la baja concentración de ácido sulfúrico y la relativamente alta velocidad de alquilación de este ácido, su concentración cae significativamente en pocos minutos (ver Figura 4-26). Luego de este período deja de producirse agua, y comienza a cobrar importancia la reacción de esterificación de los ácidos grasos formados con el exceso de alcohol. Por lo tanto, puede observarse una disminución de acidez, dependiendo ésto de las condiciones experimentales.

4.3.7 Modelo cinético multi-reacción

En las secciones anteriores se ha mostrado que, además de la reacción de esterificación, en el sistema en estudio existen otras reacciones, las cuales no pueden considerarse despreciables. En la

Figura 4-29 se esquematizan las reacciones más importantes de este sistema, incluyendo esterificación, transesterificación, hidrólisis, alquilación y eterificación. Esta última reacción es la de menor importancia en este sistema:

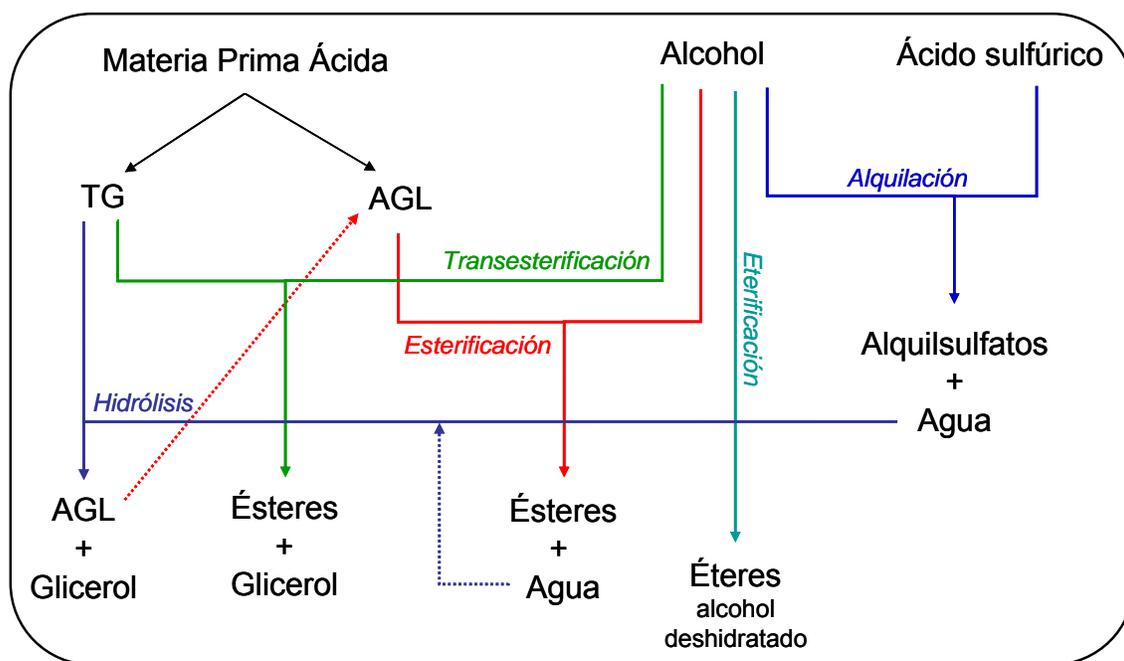


Figura 4-29. Esquema de las reacciones planteadas para el sistema en estudio

El modelo cinético multi-reacción planteado incluye las siguientes reacciones:





Como simplificación, se considera despreciable la reacción de alquilación del monoalquilsulfato a dialquilsulfato (Ec. 4.6), que como se discutió en la sección anterior (4.3.6.3) es menos importante que la formación del monoalquilsulfato. También se considera de menor importancia la deshidratación del alcohol (Ec. 4.19).

Para la determinación de los parámetros cinéticos se utilizaron los datos obtenidos en las experiencias en las cuales el sistema se mantuvo homogéneo, utilizando como herramienta de modelado los programas: Scientist® for Windows™ y ERA 2.0 for MS Windows 9x/2000/XP.

A continuación se muestra el sistema de ecuaciones diferenciales, planteado para cada especie. Para las constantes cinéticas se utilizan subíndices con números y signos; los números denotan la reacción a la cual corresponde, y los signos indican si se trata de la reacción directa (+) o inversa (-). Por ejemplo, para la reacción de esterificación de los AGL (Ec. 4.4) las constantes son: k_{4+} y k_{4-} .

Nomenclatura:

F: AGL

A: Alcohol

E: Ester (metil o etil)

W: Agua

TG: Triglicéridos

DG: Diglicéridos

MG: Monoglicéridos

G: Glicerina

S: Ácido sulfúrico

AS: Alquilsulfato

t: tiempo

Ecuaciones:

$$dF/dt = -k_{4+} * F * A + k_{4-} * E * W + k_{15+} * TG * W - k_{15-} * F * DG + k_{16+} * DG * W - k_{16-} * F * MG + k_{17+} * MG * W - k_{17-} * F * G$$

$$dA/dt = -k_{4+} * F * A + k_{4-} * E * W - k_{12+} * TG * A + k_{12-} * DG * E - k_{13+} * DG * A + k_{13-} * MG * E - k_{14+} * MG * A + k_{14-} * G * E - k_{5+} * A * S + k_{5-} * W * AS$$

$$dE/dt = k_{4+} * F * A - k_{4-} * E * W + k_{12+} * TG * A - k_{12-} * DG * E + k_{13+} * DG * A - k_{13-} * MG * E + k_{14+} * MG * A - k_{14-} * G * E$$

$$dW/dt = k_{4+} * F * A - k_{4-} * E * W - k_{15+} * TG * W + k_{15-} * F * DG - k_{16+} * DG * W + k_{16-} * F * MG - k_{17+} * MG * W + k_{17-} * F * G + k_{5+} * A * S - k_{5-} * W * AS$$

$$dTG/dt = -k_{12+} * TG * A + k_{12-} * DG * E - k_{15+} * TG * W + k_{15-} * F * DG$$

$$dDG/dt = k_{12+} * TG * A - k_{12-} * DG * E - k_{13+} * DG * A + k_{13-} * MG * E + k_{15+} * TG * W - k_{15-} * F * DG - k_{16+} * DG * W - k_{16-} * F * MG$$

$$dMG/dt = k_{13+} * DG * A - k_{13-} * MG * E - k_{14+} * MG * A + k_{14-} * G * E + k_{16+} * DG * W - k_{16-} * F * MG - k_{17+} * MG * W + k_{17-} * F * G$$

$$dG/dt = k_{14+} * MG * A - k_{14-} * G * E + k_{17+} * MG * W - k_{17-} * F * G$$

$$dS/dt = -k_{5+} * A * S + k_{5-} * W * AS$$

$$dAS/dt = k_{5+} * A * S - k_{5-} * W * AS$$

Por tratarse de un sistema multicomponente no lineal, altamente acoplado, la obtención de parámetros confiables no es sencilla. Por lo tanto se utilizan parámetros cinéticos obtenidos en algunas de las experiencias anteriores, en las cuales no ocurren todas las reacciones en forma simultánea.

Los parámetros cinéticos determinados para la reacción de alquilación del ácido sulfúrico con etanol diluidos en biodiesel (sección 4.3.6.3), se considera que son válidos para este sistema, por lo que dichos valores fueron fijados al realizar el ajuste.

Por otro lado, para las experiencias complementarias de transesterificación e hidrólisis se realizó la estimación de los parámetros cinéticos correspondientes. Sin embargo en estas experiencias no se siguió la evolución de los productos intermedios (mono- y diglicéridos). Dichos parámetros fueron utilizados luego como valores iniciales para el ajuste del modelo multireacción.

Los parámetros cinéticos estimados para este sistema se resumen en la Tabla 4-6. En la Figura 4-30 se muestran los datos experimentales y los modelados con dichos parámetros. Se puede observar que sólo se logran buenos ajustes para algunas especies, observando una desviación importante para el caso de la concentración de agua (\blacktriangle), lo cual puede deberse a que participa en varias reacciones, y por otro lado existe alguna incertidumbre en el valor inicial de esta variable en el sistema.

Puede observarse que a pesar de la complejidad del sistema reaccionante, la tendencia general puede reproducirse satisfactoriamente respecto de las variables importantes relacionadas con el diseño del proceso, tal como el contenido de ésteres y de ácidos grasos libres.

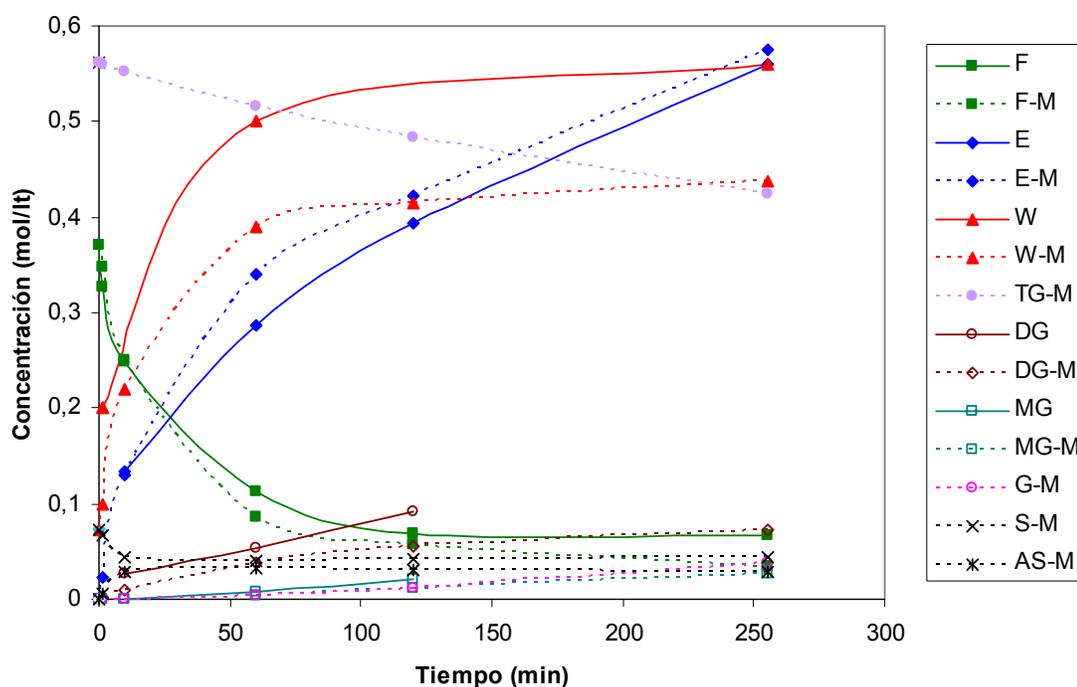


Figura 4-30. Evolución temporal de las distintas especies para la reacción con aceite vegetal de A=18 y etanol, RM 15:1, 0,2%v H₂SO₄, a 70°C. Datos experimentales (líneas llenas) y modelados (M) (líneas de puntos)

Tabla 4-6. Constantes cinéticas estimadas para el modelo multireacción

Reacción	Constante cinética	Valor estimado (L/mol.min)
Esterificación	k_{4+}	0,00714
	k_{4-}	0,02917
Transesterificación	k_{12+}	0,00036
	k_{12-}	0,00684
	k_{13+}	0,00091
	k_{13-}	0,00005
	k_{14+}	0,05921
	k_{14-}	0,07063
Hidrólisis	k_{15+}	0,00313
	k_{15-}	0,27191
	k_{16+}	0,03416
	k_{16-}	1,21995
	k_{17+}	0,00005
Alquilación	k_{5+}	0,01100
	k_{5-}	0,19000

4.4 Conclusiones

Es factible la utilización de materias primas ácidas para la producción de biodiesel mediante la esterificación de los ácidos grasos con etanol. Dependiendo de la acidez inicial de la materia prima y las condiciones de reacción, puede ser necesario más de una etapa de esterificación para llegar a un valor de acidez suficientemente bajo (menor a 2) para poder proseguir con la reacción de transesterificación con catálisis básica.

Es posible utilizar un modelo simple para estimar la dependencia de la acidez con el tiempo para la reacción de esterificación de materias primas ácidas con etanol. Se obtuvieron los parámetros cinéticos de la reacción de esterificación tanto con metanol como con etanol, en el caso de usar materias primas conteniendo ácidos grasos libres y triglicéridos. Estos parámetros se obtuvieron en primer lugar considerando una situación muy simplificada, teniendo en cuenta sólo la reacción de esterificación reversible. Existe una relación lineal entre las constantes cinéticas de esta reacción y la concentración de ácido sulfúrico utilizado como catalizador. La constante de equilibrio de esterificación difiere cuando se comparan materias primas con diferentes perfiles de ácidos grasos libres, especialmente si tienen distinto número de átomos de carbono, tales como aceite de coco en comparación con el aceite de girasol.

Dependiendo de las condiciones de reacción, se puede observar un mínimo en la evolución temporal de la acidez. Con el fin de modelar este comportamiento, es necesario incluir la transesterificación con catálisis ácida, y la hidrólisis de los glicéridos. La cantidad de ésteres producida por transesterificación ácida es significativa, sin embargo en los trabajos reportados hasta el momento esta reacción se ha considerado despreciable. Con el fin de obtener parámetros cinéticos confiables, se deben diseñar las experiencias de manera de evitar la separación de fases durante la reacción, ya que el agua formada durante la esterificación modifica en gran medida la mutua solubilidad de los compuestos presentes en el medio de reacción. Otras reacciones que tienen un gran impacto en la cinética de la esterificación es la alquilación de ácido sulfúrico con el alcohol. El principal efecto producido por esta reacción es el consumo de prácticamente la mitad del catalizador agregado inicialmente, y por lo tanto, la constante cinética de la reacción de esterificación varía en función del tiempo. Este comportamiento se ha atribuido al efecto inhibitor del agua, que es un subproducto de la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres. Sin embargo, se puede esperar que el consumo de catalizador tenga un efecto mayor sobre la cinética que el efecto de inhibición del agua.

Otro aspecto que se debe resaltar de este estudio, es que la dosificación de reactivos debe hacerse con la debida fundamentación fisicoquímica. Como se demostró en este estudio, en algunos casos aumentar la concentración del catalizador o el alcohol, conduce a una separación de fases y consecuente pérdida de efectividad tanto del alcohol, como del catalizador, desmejorando la cinética del sistema.

4.5 Referencias

- [1] The Biodiesel Handbook. G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl (Ed.). AOCS Press, Urbana, USA (2005)
- [2] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts *JAOCS* 61 (1984) 1638
- [3] M. Canakci, J. Van Gerpen *Trans. ASAE* 42 (1999) 1203
- [4] A. Fröhlich, B. Rice, Sources of methyl ester yield reduction in methanolysis of recycled vegetable oil, *JAOCS* 86 (2009) 269
- [5] B.O. Dalla Costa, M.L. Pisarello, C.A. Querini, Biodiesel Production From High Acidity Raw Materials, ENPROMER 2005-Río de Janeiro-Brasil, 14-18 de Agosto de 2005
- [6] M. Gürü, A. Koca, O. Can, C. Çinar, F. Şahin, Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine, *Renewable Energy* 35 (2009) 637
- [7] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, Production of biodiesel from acid waste lard, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6355
- [8] M.L. Pisarello, B. Dalla Costa, S.N. Pato, C.A. Querini, Biodiesel: producción a partir de materias primas de alta acidez, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis- Mérida-México, 5–11 de Septiembre de 2004
- [9] Zanuttini, M.S., Pisarello, M.L., Querini, C.A. – en preparación
- [10] S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai, K. Bunyakiat, Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil, *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 468

-
- [11] A. Keskin, M. Gürü, D. Altıparmak, K. Aydın, Using of cotton oil biodiesel–diesel fuel blends as alternative diesel fuel, *Renewable Energy* 33 (2008) 553
- [12] Y.P. Huang, J.I. Chang, Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth, *Renewable Energy* 35 (2010) 269
- [13] S. Vilas Ghadge; H. Raheman *Biomass and Bioenergy* 28 (2005) 601
- [14] S. Chongkhong; C. Tongurai; P. Chetpattananondh; C. Bunyakan *Biomass and Bioenergy* 31 (2007) 563
- [15] M. Canakci, J. Van Gerpen *Trans. ASAE* 44 (2001) 1429
- [16] T. Kocsisová; J. Cvengros; J. Lutisan *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 87
- [17] D. Aranda; R. Santos; N Tapanes; A. Ramos; O. Antunes *Catal. Lett.* 122 (2008) 20
- [18] M. Berrios; J. Siles; M.A. Martín; A. Martín; *Fuel* 86 (2007) 2383
- [19] K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., C. Lu, Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 279
- [20] Y. Warabi, D. Kusdiana, s. Saka *Bioresource Technology* 91 (2004) 283
- [21] A. Demirbas *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2271
- [22] M. Diasakou, A. Louloudi, N. Papayannakos *Fuel* 77 (1998) 1297
- [23] D.E. López, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, S. Furuta, Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 76.
- [24] J.M. Marchetti, A.F. Errazu, Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 892.
- [25] Donato A. G. Aranda, Rafael T. P. Santos, Neyda C. O. Tapanes, André Luis Dantas Ramos y Octavio Augusto C. Antunes, Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters* 122 (2008) 20.
- [26] Y. Liu; E. Lotero; J.G. Goodwin Jr.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *J. Mol. Catal. A* 245 (2006) 132

- [27] R.E. Robertson, S.E. Sugamori, The hydrolysis of dimethylsulfate and diethylsulfate in water, *Canadian Journal of Chemistry* 44 (1966) 1728
- [28] L.A. Bannon, C.E. Morrel, US Patent 2.474.568 (1949)
- [29] J.P. Guthrie, Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Bronsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range of 20 pK units, *Canadian Journal of Chemistry* 53 (1978) 2342.

CAPÍTULO 5

Esterificación con catálisis heterogénea

5.1. Introducción

En el capítulo anterior se estudió la reacción de esterificación con catálisis ácida homogénea (ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico) con metanol y etanol.

La utilización de catalizadores heterogéneos en reemplazo de los ácidos minerales líquidos actualmente empleados, tiene por objetivo la sustitución de estos peligrosos y corrosivos ácidos, así como también simplificar las etapas de purificación del proceso de producción de biodiesel. Será importante entonces encontrar un catalizador sólido ácido suficientemente activo para esta reacción, y de ser posible, que lo haga a baja temperatura y presión atmosférica. Otro aspecto importante, es que la utilización de ácido sulfúrico en el medio reaccionante modifica la solubilidad mutua del sistema, generando una fase con alto contenido de alcohol, agua y catalizador, lo que dificulta el avance de la reacción al introducir problemas de transferencia de masa.

Como se mostró antes, la reacción de esterificación es extremadamente lenta en ausencia de catalizador [1][2][3], por lo que se lleva a cabo con catálisis ácida, siendo el más utilizado el ácido sulfúrico [4]. Dentro de los catalizadores homogéneos también se ha reportado en bibliografía el uso del ácido clorhídrico, ácidos organosulfónicos, trifluoruro de boro y ácido fosfórico [5].

En la esterificación de ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos se ha reportado el uso de materiales mesoporosos [6], resinas aniónicas [7], resinas comerciales (Nafion1) soportadas [8] y materiales soportados como WO_3/ZrO_2 , $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ [9][10]. Todos ellos mostraron actividad para la esterificación de diferentes ácidos grasos. En la mayoría de los casos se estudia la reacción de esterificación usando como materia prima un determinado ácido graso puro (por ejemplo ácido palmítico), y sólo algunos estudian la mezcla de ácidos grasos provenientes de aceites o grasas vegetales o animales. Esto es una simplificación del sistema reaccionante, al no contener las impurezas propias de las materias primas de interés. En general los catalizadores sólidos ácidos sólo son activos a altas temperaturas, lo cual implica altas presiones de vapor.

Los sólidos inorgánicos son adecuados para trabajar a altas temperaturas. Sin embargo, para la mayoría de los catalizadores más ampliamente estudiados (zeolitas, sílices, heteropoliácidos, óxidos metálicos sulfatados, etc) la formación de agua durante la reacción de esterificación disminuye su capacidad catalítica (y por ende la velocidad de reacción) disolviendo o modificando los sitios activos.

El catalizador $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ [11] debido a su alta fuerza ácida presenta buena actividad en la esterificación de ácidos grasos (AGL), pero se desactiva debido a la pérdida de grupos sulfatos. Sin embargo, otros autores [12] lograron atenuar la desactivación modificando la ruta de preparación. Juan et al. [13] propusieron soportar el $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ (ZS) en carbón activado (CA) con resultados muy promisorios. En este trabajo se estudia la esterificación del ácido oleico y n-butanol, obteniendo como mejor resultado una conversión del 93,7% en las siguientes condiciones: relación molar alcohol/ácido graso de 1,4:1, con 5%p de 10%ZS/CA, a 120°C por 4h. Por otro lado analizan su reutilización, observando una disminución de la conversión después de cada ciclo.

Los heteropoliácidos (HPAs) son típicamente ácidos de Brønsted fuertes y catalizan una gran variedad de reacciones en fase homogénea y heterogénea, ofreciendo procesos más limpios y eficientes [14][15][16][17]. La principal desventaja de estos catalizadores es su baja estabilidad térmica y la solubilidad en medios polares. Algunos autores han utilizado dichos HPAs soportados con el fin de obtener catalizadores sólidos ácidos insolubles con buena actividad. Se han utilizado diversos soportes, como la sílice [14][15], titania [16][17], carbón activado [18][19][20], MCM-41 [21][22][23], resinas de intercambio iónico ácidas [24][19] y arcillas [25][26][27].

Las resinas no son estables a temperaturas superiores a los 140°C, lo que limitará sus aplicaciones. Para las resinas comerciales, Amberlyst 15 y BD20 [28], se ha reportado su uso, obteniendo buenos resultados, siendo considerablemente mejores para la BD20 debido a su hidrofobicidad. En este caso se trabaja con metanol en una relación molar alcohol/AGL 6:1, 20 %p de catalizador a 80°C. Las experiencias se llevan a cabo con ácido oleico puro y una grasa ácida (A=50 proveniente de un desecho industrial) obteniendo conversiones del 90 y 80%

respectivamente, luego de 4 hs de reacción. En el estudio de la reutilización del catalizador hasta 5 ciclos, obtuvieron buenos resultados para la BD20.

En el caso de las sílices se han desarrollado materiales mesoporosos funcionalizados, con el objetivo de lograr los requisitos de hidrofobicidad, y tamaños de poros relativamente grandes, para minimizar las limitaciones difusivas. Dichas sílices han sido funcionalizadas con grupos ácidos organosulfónicos [29], evaluando la reacción para la mezcla de 15%p de ácido palmítico (PA) en aceite de soja (SBO) con metanol (1:20 p/p PA:MeOH), 10%p de catalizador a 85°C, con conversiones similares a las obtenidas para el ácido sulfúrico. Las sílices también han sido funcionalizadas con grupos orgánicos hidrofóbicos [30] con conversiones similares al trabajo anterior, pero mucho más resistentes a la presencia de agua, la cual es un inevitable producto de reacción.

El ácido nióbico es el pentóxido de niobio en su forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comercializado por CBMM con el nombre de HY-340[®]. Es un sólido que muestra una fuerza ácida alta a pesar de la gran cantidad de agua que contiene (aproximadamente 20%p). Dicha fuerza ácida corresponde a $H_0 \leq -5,6$ y es equivalente al 70% de la mostrada por el ácido sulfúrico. El ácido nióbico muestra alta actividad catalítica para diversas reacciones catalizadas por ácidos en las que participan o se liberan moléculas de agua [31][32]. Por otro lado, ha mostrado muy buena selectividad en diferentes reacciones estudiadas. Por ejemplo, cuando la reacción de esterificación del ácido acético con etanol es catalizada con la zeolita HZSM-5 o Nafion-H, se reporta la formación de subproductos como el dietil éter y etileno, mientras que ello no ocurre con el ácido nióbico, que presenta una selectividad del 100% para dicha reacción [32].

La fuerza ácida de dicho sólido dependerá de la temperatura de calcinación, presentando la mayor acidez cuando es calcinado a bajas temperaturas manteniendo su estructura amorfa (100-300°C), mientras que cuando es tratado por encima de los 500°C cambia su estructura perdiendo sus propiedades ácidas [33].

En el presente capítulo se estudiará la reacción de esterificación de ácidos grasos con catalizadores sólidos ácidos en reactor presurizado. En una primera etapa se realizaron experiencias exploratorias utilizando como catalizador el óxido

de niobio comercial (HY-340) motivados por el hecho que se reporta su aplicación industrial para la esterificación de AGL en una patente [34]. Previamente se había reportado entonces su uso para las reacciones de esterificación del ácido acético con etanol y del ácido acrílico con metanol [35]. Las experiencias se realizaron con el fin de obtener resultados comparativos de la cinética de reacción del catalizador sólido con el ácido sulfúrico.

Sólo recientemente se ha reportado el uso del óxido de niobio para la esterificación de AGL, ya sea como soporte [36] o directamente como catalizador [37]. Srilatha et al [36] lo utilizan como soporte de ácido tungstofosfórico para la esterificación de ácido palmítico y ácidos grasos de aceite de girasol con metanol. En este trabajo, a diferencia de todos los anteriores, se trabaja a presión atmosférica, lo cual es muy novedoso. Sin embargo, reporta como condiciones típicas de reacción: 2 gr de AGL y 60ml de metanol, lo cual correspondería a una relación molar (metanol/AGL) mayor a 200:1. También se reportan conversiones del 99 y 97% para el ácido palmítico y los AGL de aceite de girasol, respectivamente, después de 4 hs de reacción a 65°C, sin aclarar la concentración de metanol utilizada en dichas experiencias.

Aranda et al [37] han publicado el uso del pentóxido de niobio como catalizador para la esterificación de una mezcla de ácidos grasos provenientes de la industria del aceite de palma. En este trabajo se reportan resultados para las distintas presentaciones de dicho catalizador (polvo y pellets pequeños y grandes), 4 tipos de zeolitas y el ácido polinaftalensulfónico. Los mejores resultados se obtuvieron para el pentóxido de niobio, el cual se estudia en distintas condiciones de reacción, trabajando en el rango de temperaturas de 150-170°C, mostrando conversiones menores al 80%.

Basándonos en los resultados publicados y las experiencias preliminares, se propone como objetivo evaluar la actividad de este catalizador tanto para la reacción con ácidos grasos concentrados, como para materias primas ácidas de aplicación industrial. Otro aspecto importante a analizar fue la desactivación y regenerabilidad de estos catalizadores, lo cual prácticamente no ha sido estudiado previamente.

También se realizaron algunas experiencias preliminares para la reacción de esterificación de AGL utilizando catalizadores de sílice mesoporosa (SBA-15) funcionalizadas con grupos sulfónicos. Estos materiales fueron sintetizados por el grupo de investigación a cargo de la Dra. Elena Basaldella del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) de la Universidad Nacional de La Plata.

5.2. Experimental

5.2.1 Reacción de esterificación

La reacción se lleva a cabo en un reactor presurizado de acero inoxidable a presión autógena. Los reactivos se cargan inicialmente a temperatura ambiente, se cierra el reactor y se comienza a ejecutar el programa de temperatura, que incluye una rampa de calentamiento, luego 2 hs a la temperatura de reacción, y finalmente el enfriamiento.

Como materia prima se utilizan: ácidos grasos concentrados (A=96,5) provenientes del tall oil (subproducto de la industria celulósica, provistos por Liberman & CIA S.R.L. - Arizona Chemical), aceite de coco (A=65), así como también distintas mezclas de ácidos grasos y aceite.

Las experiencias se realizaron con metanol, en relaciones molares metanol/AGL 2:1, 3:1 y 4:1, con temperaturas de reacción en el rango de 130 a 180 °C, y los catalizadores se utilizaron al 10 y 12 %p/p para el HY-340[®] y al 6% p/p para el caso del SBA-15, ambos referidos a los AGL. El ácido níobico HY-340[®] fue pretratado antes de cada experiencia a 300°C durante 2 hs, mientras que a las distintas muestras de SBA-15 no se le realizó ningún tratamiento.

Se ensayaron 3 muestras de SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos preparadas de diferentes maneras con el objetivo de lograr una adecuada acidez en la superficie de los mismos:

- ❖ SBA-15-29: *funcionalización con grupos mercapto (SH) durante la síntesis del material mesoporoso (SBA-15) y posterior oxidación a grupos sulfónicos (SO₃H).*

Estos materiales se prepararon por co-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) y mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) en presencia de poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol) (PE-PP-PE) en medio acidificado con HCl. Luego, la oxidación del grupo SH se realiza colocando el sólido en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30 % vol) siguiendo la metodología descrita en [38]. Finalmente el sólido es lavado con etanol para eliminar el estructurante, luego se filtra y se seca durante 2h a 120 °C.

- ❖ SBA-15-M: *funcionalización con el grupo mercapto (SH) post-síntesis del material mesoporoso (SBA-15) y posterior oxidación.*

En este caso se utiliza el método tradicional de funcionalización [39], en el cual la sílice sintetizada, libre del template, se coloca a reflujo con MPTS para realizar la funcionalización. Luego, se oxida el grupo SH con una solución acuosa de H₂O₂ 30 % vol. El sólido es lavado con metanol, filtrado y posteriormente secado a 60 °C.

- ❖ SBA-15-32: *funcionalización con el grupo mercapto (SH) post-síntesis del material mesoporoso (SBA-15) y posterior funcionalización con grupos sulfónicos.*

La sílice SBA-15 mesoporosa calcinada obtenida previamente por el procedimiento descrito por Zhao [39], se coloca a reflujo con una solución de MPTS en tolueno, bajo agitación y en atmósfera de N₂ durante 24 h. Luego el sólido es sumergido en una solución de ácido clorosulfónico siguiendo el método empleado por Niknam et al [40].

5.2.1.1 Toma de muestras y análisis

En una primera etapa se realizaron experiencias exploratorias en un reactor con agitación magnética sin muestreador, por lo que sólo se tienen los valores de conversión final. En una segunda etapa, se utilizó un reactor Parr (modelo 4842), el que cuenta con sistema de muestreo (refrigerado), permitiendo estudiar la evolución de la reacción en el tiempo. Por otro lado se verifica que la alícuota de muestra extraída no modifica la presión del sistema reaccionante. Las alícuotas de muestra son lavadas, centrifugadas, y posteriormente se analizan las siguientes propiedades:

a) Ácidos grasos libres: siguiendo la norma IRAM 5-512 para ácidos grasos libres en grasas y aceites, análoga a la norma española UNE-EN 14104 para la determinación de acidez en biodiesel. Dichas normas prevén la disolución de una cantidad pesada de muestra, para su posterior titulación, expresando la acidez como gramos de ácido oleico por cada 100 gramos de muestra.

b) Contenido de ésteres: se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 14103 por cromatografía gaseosa.

5.2.2 Catalizadores: reutilización y caracterización

Luego de la etapa de reacción, los catalizadores se separaron por decantación y filtración. En un ensayo, el catalizador post-reacción es filtrado para ser reutilizado en ensayo de actividad sin ningún tratamiento. Se realizaron además otros tratamientos, lavando los catalizadores con diferentes alcoholes. El procedimiento consiste en 3 etapas de lavado manual, tanto con metanol como con etanol, y buena agitación. Posteriormente se secan en estufa por 1h. Estos catalizadores fueron ensayados en reacción para analizar su actividad. Una pequeña porción del catalizador lavado se analizó para cuantificar el material carbonoso depositado, y otra porción se sometió nuevamente a 3 etapas de lavado iguales a las anteriores, para evaluar la eficiencia de los lavados.

5.2.2.1 TPO (Oxidación a Temperatura Programada)

Estos ensayos fueron realizados a muestras de catalizadores frescos y usados, así como también luego de distintas etapas de lavado, con el fin de evaluar los posibles depósitos de coque y las temperaturas necesarias para eliminarlos.

Las experiencias de Oxidación a Temperatura Programada se realizan colocando entre 10-20 mg de catalizador en el reactor, con una corriente gaseosa de 5% de O₂ en N₂ a un caudal de 40 ml/min y una velocidad de calentamiento de 12 °C/min. En este trabajo se usó una técnica de TPO modificada [41] la cual consiste en hacer circular los gases de salida del reactor a través de un reactor de metanación, en donde CO y CO₂ se convierten en CH₄. Luego, el CH₄ se mide continuamente con un detector FID. El reactor de metanación contiene un catalizador de níquel y opera a 400 °C. En las condiciones de operación utilizadas (400 °C, 5% O₂, 40 ml/min) se verificó un 100% de conversión de CO y CO₂ a CH₄ en el reactor de metanación [41].

5.2.2.2. Propiedades texturales

Las determinaciones de superficie específica de los sólidos se realizaron mediante experiencias de fisisorción de N₂, aplicando la teoría BET [42] para los cálculos. El volumen de poros fue estimado aplicando el método t-plot [43]. Las isothermas de adsorción de N₂ se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb 1. Previamente, las muestras se desgasaron en vacío a 100°C durante 12 h.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1 Propiedades texturales de los catalizadores

Las isotermas de adsorción para todos los catalizadores estudiados son del tipo IV, lo cual indica que se trata de materiales mesoporos [44]. En el caso del HY-340, se trata de un material amorfo con área superficial BET entre 150 y 200 m²/g, y el volumen y diámetro de poro promedio es de 0,15 cm³/g y 22 Å respectivamente. Para las SBA-15 se analizaron las muestras funcionalizadas y sin funcionalizar. La superficie BET de la SBA-15 sin funcionalizar es de 904 m²/g, mientras que para las muestras funcionalizadas los valores varían entre 631 y 660 m²/g. Los resultados indican una clara reducción de la superficie BET luego de la funcionalización, como así también una disminución en los valores de diámetro de poro (de 85 a 60-69 Å) y de volumen de poros (de 0,82 a 0,40-0,42 cm³/g). Esto se debe a la presencia de los grupos propilsulfónicos anclados en la superficie interna de los catalizadores.

5.3.2 Reacción de esterificación: ensayos de actividad y reutilización del catalizador

5.3.2.1 Acido níobico - HY-340®

Los resultados de las experiencias preliminares de esterificación de AGL concentrados (A=96,5) con metanol, utilizando como catalizadores el sólido ácido HY-340 (en las condiciones sugeridas por el fabricante) y el ácido sulfúrico, se muestran en la Tabla 5-1. Se puede observar que la esterificación realizada con catálisis homogénea logra bajar la acidez a un valor de 3,4 (2 hs de reacción, 140°C), siendo prácticamente un orden de magnitud inferior al correspondiente con catálisis heterogénea. Sin embargo, es importante profundizar el estudio de sistemas heterogéneos, ya que éstos permiten simplificar las etapas de purificación del proceso de producción de biodiesel. Al aumentar la temperatura de reacción y

la relación molar se logra una conversión levemente superior al 90%, lo cual es satisfactorio. Es importante notar que el incremento de temperatura producirá sobre la conversión un efecto muchísimo mayor que el aumento de la relación molar.

Tabla 5-1. Experiencias de esterificación en reactor presurizado de AGL concentrados (A=96,5) y metanol, con catálisis homogénea (0,38%v) y heterogénea (12%p).

Exp.	Relación molar	Temperatura reacción (°C)	Catalizador	Acidez (2h reacción)	Conversión (2h reacción)
1	2:1	130	HY-340	39,1	59,5
2	3:1	130	HY-340	36,4	62,3
3	2:1	180	HY-340	10,4	89,2
4	3:1	180	HY-340	8,1	91,6
5	2,5:1	155	HY-340	8,4	91,3
6	2:1	140	H ₂ SO ₄	3,4	96,4

El catalizador HY-340 también fue ensayado a presión atmosférica, a 60°C con reflujo de manera análoga a como se trabaja con catálisis homogénea. En este caso no se modificó la acidez de la materia prima, mostrándose inactivo el catalizador en estas condiciones.

En las experiencias preliminares se observó la fuerte dependencia de la conversión con la temperatura, por lo que en las experiencias siguientes se trabajó en un rango mas acotado de temperaturas (150-170°C) y relaciones molares metanol/AGL de 3:1 y 4:1. En la Figura 5-1 se muestran los resultados de dichas experiencias con AGL concentrados y metanol con ácido nióbico HY-340 como catalizador. Se puede observar que la velocidad de reacción es mayor al aumentar la temperatura. Por otro lado, al aumentar la relación molar de 3:1 a 4:1, se obtienen conversiones del 73,3 y 81,7% respectivamente a 150°C, y del 93,9 y 95,4% a 170°C.

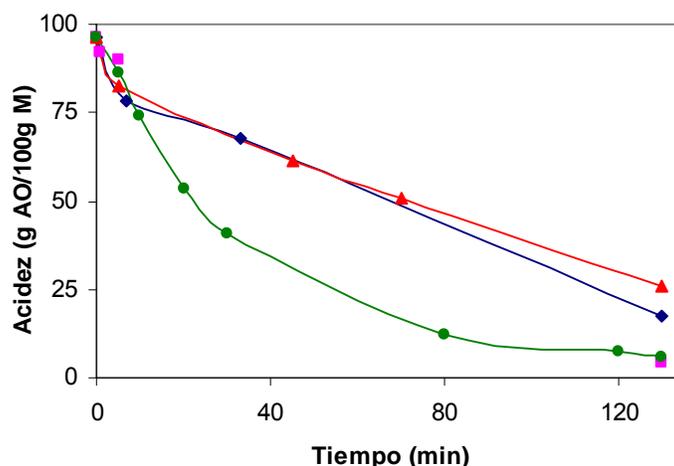


Figura 5-1. Evolución de la acidez para la reacción con AGL concentrados y metanol, RM 3:1 a 150 (▲) y 170°C (●); y RM 4:1 a 150 (◆) y 170°C (■); 10%w HY-340

El aceite de coco (de la especie *Butia Yatay*) es una materia prima típicamente ácida, la cual ya fue estudiada en el capítulo anterior con catálisis homogénea. En la Figura 5-2 se muestran los resultados de las experiencias de esterificación con catálisis heterogénea llevadas a cabo tanto con AGL concentrados como con el aceite de coco de $A=55,4$. Si bien el HY-340 es un

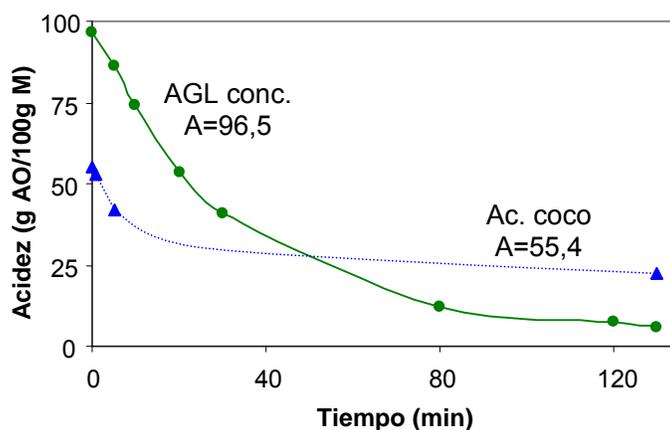


Figura 5-2. Evolución de la acidez para la reacción con distintas materias primas: AGL concentrados (●) y Aceite de coco con $A=55,4$ (▲), con metanol, RM 3:1 a 170°C, 10%w HY-340

catalizador eficiente para esterificar los AGL concentrados, en el caso del aceite de coco se alcanza un valor final de acidez de 22,4%, lo que corresponde a una

conversión menor al 60%. Evidentemente, las impurezas propias de esta materia prima disminuyen la eficiencia del catalizador.

Otro aspecto analizado fue la reutilización del catalizador. Según especificaciones del fabricante, el catalizador podría ser reutilizado sin ningún tipo de tratamiento, por lo que se procedió al filtrado del catalizador post-reacción, para ser luego utilizado en un segundo ciclo. En este caso se observó una pequeña pérdida de actividad. Por ejemplo, para la reacción realizada con AGL concentrados y metanol, en una RM 3:1 a 180°C, se tuvieron conversiones del 91,6 y 88,4% a las 2h de reacción, en el 1° y 2° ciclo respectivamente.

Para evaluar la cantidad de material carbonoso depositado en dicho catalizador se realizaron ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (TPO), tanto al material fresco como al usado (post-reacción). En la Figura 5-3 se muestran los perfiles de TPO ensayados, observando la ausencia de picos para el catalizador fresco. El catalizador usado presenta picos de material carbonoso, que corresponden a un 16,5% C en la muestra. Por otro lado serán necesarias temperaturas mayores a 500°C para eliminar completamente dicho residuo carbonoso.

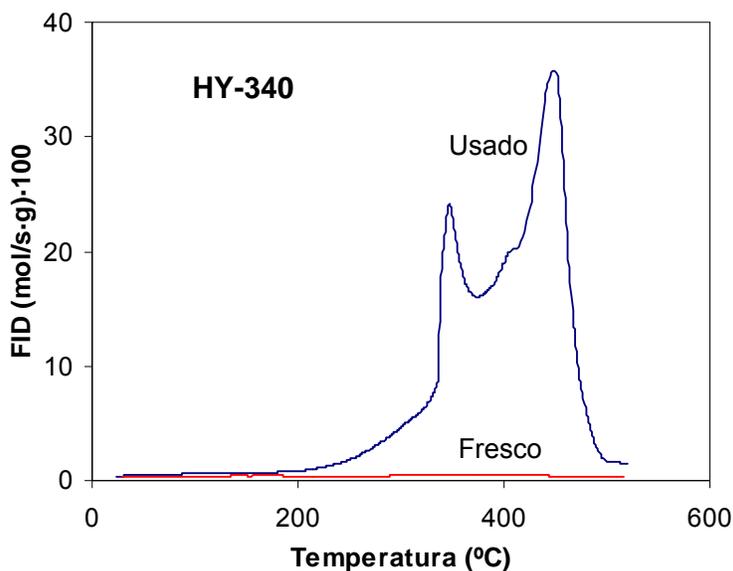


Figura 5-3. Perfiles de TPO para el catalizador HY-340 fresco y usado

Con el objeto de regenerar el catalizador se realizaron lavados con metanol o etanol, a fin de extraer los depósitos carbonosos. Para ello se realiza una serie de lavados a los catalizadores post-reacción, y luego se evaluó nuevamente su actividad para la esterificación.

En la Figura 5-4 se muestran los perfiles de TPO para el catalizador usado sin lavar y lavado con los distintos alcoholes. Se puede observar que los lavados reducen notablemente la cantidad de material carbonoso presente en el catalizador. Por otro lado, se obtienen resultados muy similares para ambos alcoholes. El material carbonoso presente en el catalizador fue 3,4 y 3,1% C luego de ser lavado con etanol y metanol respectivamente.

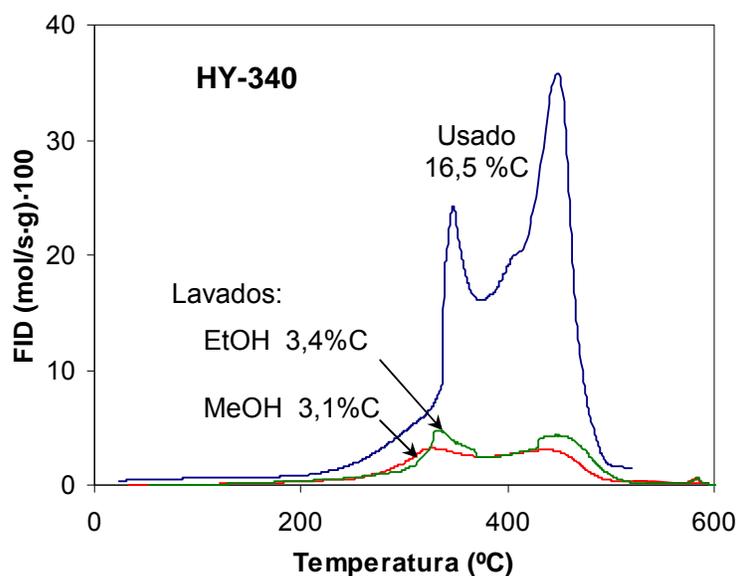


Figura 5-4. Perfiles de TPO para el catalizador HY-340 usado, sin lavar y lavado con metanol y etanol

A las muestras lavadas del catalizador, se le realizaron nuevos lavados, repitiendo el mismo procedimiento para ambos alcoholes. Esta segunda etapa de lavados logra disminuir aun más el residuo carbonoso en el catalizador. Estos resultados se muestran en la Figura 5-5, donde se observa que para el catalizador lavado con metanol (Figura A) se reduce de un 3,1 a 2,4% C, mientras que el realizado con etanol (Figura B) disminuye de 3,4 a 2,1% C.

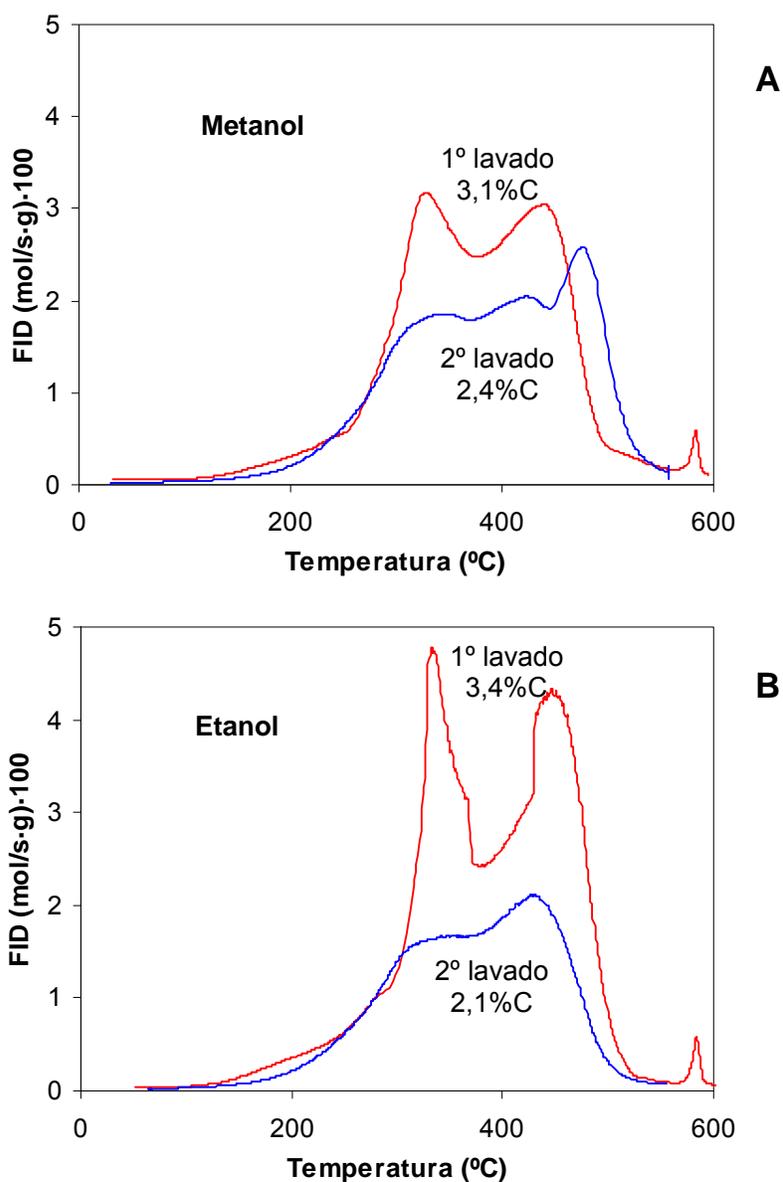


Figura 5-5. Perfiles de TPO para el catalizador HY-340 lavado con metanol (A) y etanol (B) en 2 etapas

Teniendo en cuenta que el lavado del catalizador con ambos alcoholes tuvo resultados similares, se adopta como tratamiento regenerativo el lavado con metanol por tratarse del reactivo a utilizar en la reacción.

Para analizar la actividad del catalizador lavado se realizaron experiencias tanto para la esterificación de los AGL concentrados como para el aceite de coco.

Dichas experiencias mostraron resultados muy similares en los dos ciclos de reacción para ambas materias primas, como puede observarse en la Figura 5-6.

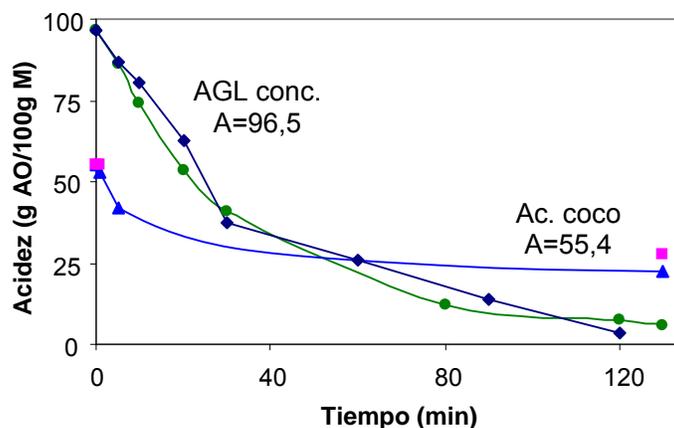


Figura 5-6. Evolución de la acidez para la reacción con distintas materias primas y metanol, RM 3:1 a 170°C; 10%w HY-340. Ciclos de reacción (1º / 2º): AGL concentrados (● / ◆); y Aceite de coco con A=55,4 (▲ / ■)

5.3.2.2 Sílice mesoporosa (SBA-15) funcionalizada con grupos sulfónicos

Para este catalizador se realizaron algunas experiencias preliminares, evaluando la actividad de tres muestras de SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos, sintetizadas de diferentes maneras.

Las reacciones se llevaron a cabo con mezclas (AGL/aceite) de una acidez en el orden del 40%AGL, con metanol en una relación molar alcohol/AGL 3:1 y 170°C. Los resultados se muestran en la Figura 5-7. Se obtuvieron conversiones del 89,3%, y 89,7% para los catalizadores SBA-15-M y SBA-15-29 respectivamente, a las 2 hs de reacción. Aunque la conversión obtenida fue muy similar para ambos catalizadores, la experiencia realizada con SBA-15-M presenta mayor velocidad de reacción, alcanzando la conversión de equilibrio a los 30 minutos, mientras que el catalizador SBA-15-29 alcanzó dicha conversión a los 120 minutos. Para el caso de las experiencias catalizadas con SBA-15-32, si bien la velocidad inicial de reacción es mayor a las mostradas anteriormente, la conversión final es menor (78,7% a los 120 minutos).

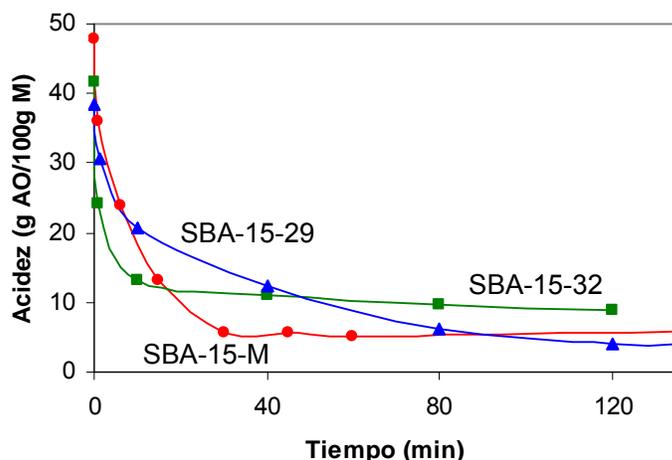


Figura 5-7. Evolución de la acidez para la reacción con mezclas AGL/aceite y metanol, RM 3:1 a 170°C; 6% catalizador: SBA-15-M (●), SBA-15-29 (▲) y SBA-15-32 (■)

Para la experiencia realizada con la SBA-15-M se observa un mínimo en la evolución de la acidez, con un valor de 5,1%AGL a los 60 minutos, alcanzando una acidez de 6,25 y 6,6% a las 2 y 4 horas de reacción respectivamente. Este comportamiento ya fue observado en las experiencias realizadas con catálisis homogénea (Capítulo 4) y pone de manifiesto que se están llevando a cabo otras reacciones además de la esterificación de AGL. Es por ello que se analizó el contenido de ésteres en las reacciones mostradas en la Figura 5-7. Por otro lado, teniendo en cuenta los AGL desaparecidos, se calcula la cantidad de ésteres formados por la reacción de esterificación (*calculados*) y se comparan con los valores obtenidos experimentalmente (*experimentales*). Dichos valores se muestran en la Tabla 5-2.

El contenido de esteres expresado como *diferencia* podrá ser debido a la transesterificación de los triglicéridos presentes y/o hidrólisis de los glicéridos seguida por la esterificación de los mismos. La actividad de los catalizadores para dichas reacciones sigue el mismo comportamiento que lo observado en la reacción de esterificación, con un mayor contenido de ésteres para la experiencia realizada con la SBA-15-M, seguida por la SBA-15-29 y siendo menor para la SBA-15-32.

Tabla 5-2. Contenido de ésteres (experimental y calculados) para las reacciones con mezclas AGL/aceite y metanol, RM alcohol/AGL 3:1 a 170°C; 6%p catalizador.

Catalizador	Tiempo de reacción (min)	Contenido de ésteres (%)		
		<i>experimental</i>	<i>calculado</i>	<i>diferencia</i>
SBA-15-M	120	66,8	43,5	23,3
SBA-15-29	120	50,6	36,3	14,3
SBA-15-32	10	29,7	29,7	0
	120	44,5	34,4	10,1

Algunos autores estudian el uso de catalizadores heterogéneos para las reacciones de esterificación junto con la de transesterificación, utilizando condiciones más extremas para favorecer esta última reacción [45][46]. Sólo algunos autores plantean la reacción de hidrólisis, como Yan et al [45], los cuales utilizan $ZnO-La_2O_3$ como catalizador, trabajando en un dado rango de temperaturas (170–220 °C) para favorecer las reacciones de esterificación y transesterificación, y evitar las de hidrólisis (>250°C). En dicho trabajo se reportan conversiones superiores al 90% para distintas materias primas, con menos del 4 %AGL, y relaciones molares metanol/aceite de aproximadamente 40:1.

En función de los estudios realizados en catálisis homogénea y lo reportado en bibliografía se puede suponer que la reacción de transesterificación es la responsable del aumento del contenido de ésteres, y sólo en pequeña medida ocurre la reacción de hidrólisis, aumentando la acidez del sistema reaccionante, como lo observado para la reacción catalizada con SBA-15-M. Si bien para las experiencias realizadas con las otras dos muestras de SBA, no se observan mínimos en la evolución de la acidez, el contenido de ésteres medido a las 2hs de reacción es mayor al generado por la esterificación de los ácidos grasos.

Los catalizadores ensayados han sido preparados con distintos métodos. En la Figura 5-8 se muestran los perfiles de TPO para los catalizadores frescos, en el que se observan varios picos en todos los casos. En dicha figura se marcan tres zonas (bandas grises) que corresponden a un rango de temperaturas en el que se

observan picos típicos (presentes en 2 o más muestras) que están asociados a especies carbonosas propias de los catalizadores.

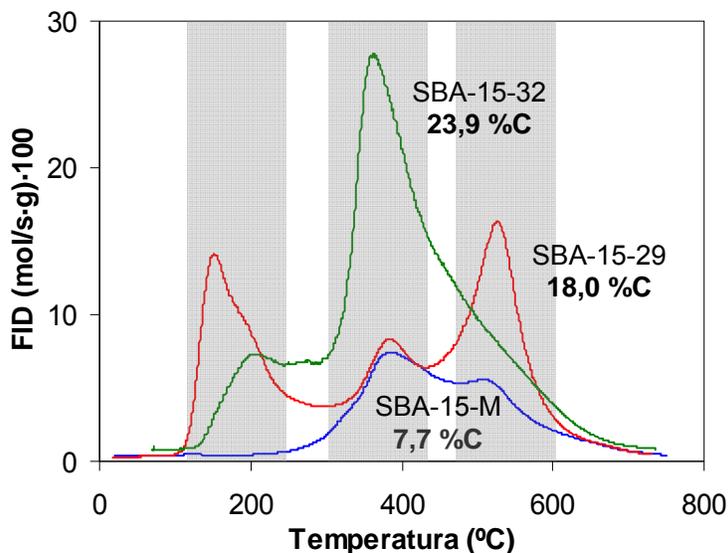


Figura 5-8. Perfiles de TPO para los catalizadores frescos: SBA-15-M, SBA-15-29, SBA-15-32

Las muestras de catalizador post-reacción fueron lavadas de manera análoga al catalizador de niobio presentado en la sección anterior. Luego de ello se le realizaron ensayos de TPO para evaluar la cantidad y el tipo de especies carbonosas presentes. En la Figura 5-9 se presentan dichos resultados, así como también el perfil de TPO del catalizador de niobio usado (lavado y sin lavar). Teniendo en cuenta que el perfil de TPO del catalizador HY-340 fresco no presenta picos (Figura 5-3) y el usado si, éstos pueden atribuirse a los reactivos y productos de la reacción adsorbidos en el catalizador. Dichos picos han sido remarcados (bandas grises) en la Figura 5-9 donde se puede observar que los catalizadores SBA y HY-340 presentan picos a la misma temperatura, por lo que podría pensarse que corresponden a las mismas especies. La muestra SBA-15-32 presenta un pico a mayor temperatura lo cual será discutido más adelante. Sin embargo, hay una diferencia notable en cuanto al tamaño de los picos, y por ende, en el contenido de carbón presente, entre las muestras de SBA y de HY-340.

Si bien las SBA y el HY-340 han sido lavados con el mismo procedimiento, el HY-340 presenta un 3,1%C, mientras que las SBA-15-M, SBA-15-29 y SBA-15-

32 muestran un 28; 13,4 y 26,5 %C, y el HY-340 sin lavar contiene un 16,5%C. El alto contenido de carbón de las muestras SBA tratadas con alcoholes, corresponde al material que forma parte del catalizador, como los grupos propil.

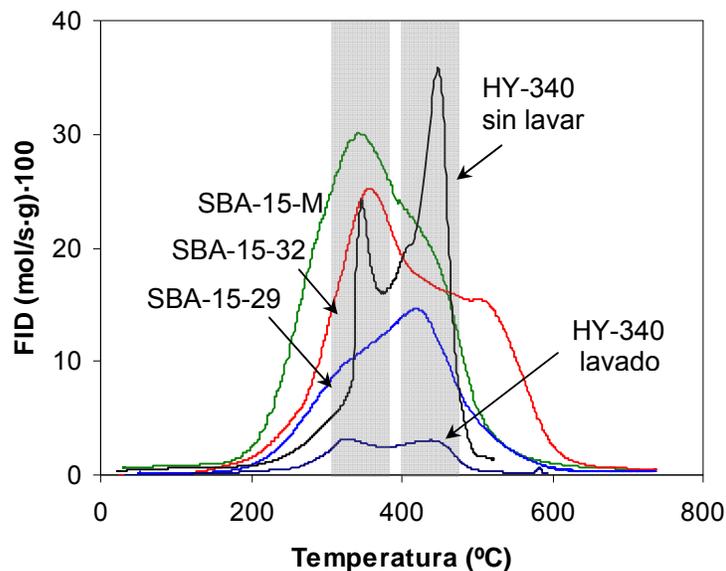


Figura 5-9. Perfiles de TPO para los catalizadores SBA-15-M, SBA-15-29, SBA-15-32 (post-reacción/lavados) y HY-340 (post-reacción/ lavado y sin lavar)

El contenido de carbón al final de cada experiencia para las muestras SBA, debería corresponder a la suma del correspondiente al fresco, más lo depositado durante la reacción. En la Figura 5-10 se presentan los perfiles de TPO de los catalizadores frescos y post-reacción/lavados para las tres muestras de SBA. Para la SBA-15-M (Figura A) se tiene una diferencia del 20,3%C, sin embargo el catalizador fresco presenta un pico alrededor de los 520°C, el cual no se observa en el catalizador post-reacción. En el caso de la SBA-15-32 (Figura B), si bien la diferencia del contenido de carbón es menor (2,6%), se observa que el pico a 200°C presente en el catalizador fresco desaparece en el usado. Además en este último, hay un pico a 520°C que no aparece en el fresco, aunque las otras dos SBA frescas presentan un pico a dicha temperatura. Por último, para la SBA-15-29 (Figura C) el catalizador post-reacción/lavado presenta un contenido de carbón menor al correspondiente fresco, el cual presenta picos a 150-200 y 520°C, los que no se observan en el catalizador usado.

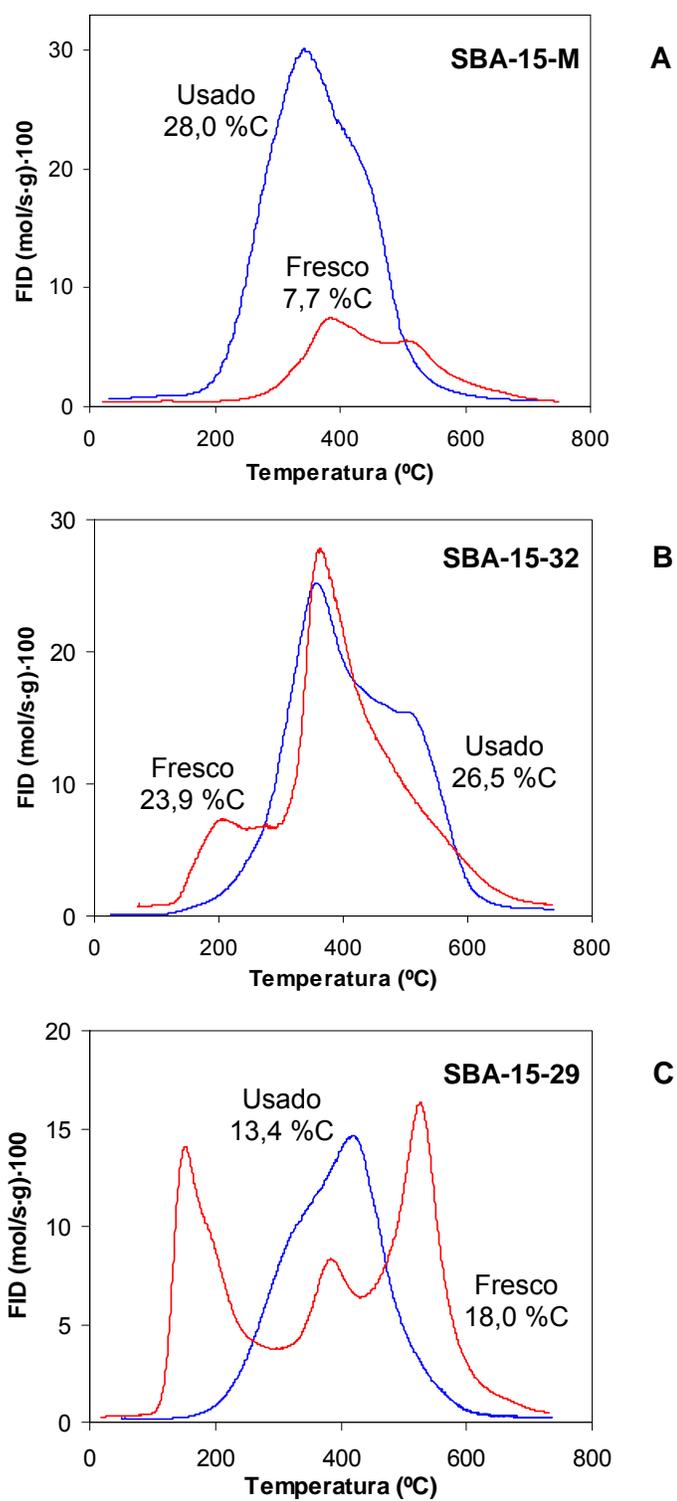


Figura 5-10. Perfiles de TPO para los catalizadores frescos y post-reacción/lavados: SBA-15-M (A), SBA-15-32 (B) y SBA-15-29 (C)

Es claro que las diferencias en los perfiles de TPO están indicando un cambio en las especies presentes en el catalizador, lo cual no es sólo debido a las especies de reacción adsorbidas, sino que corresponde a la transformación de las especies propias de la composición del catalizador. Por otro lado, la diferencia del contenido de carbón entre el catalizador fresco y usado no puede ser correlacionada con la cantidad de especies de reacción adsorbidas en el catalizador. Estos resultados indican que los catalizadores SBA funcionalizados presentan una estructura inestable a estas condiciones de reacción.

5.4. Conclusiones

Si bien los catalizadores heterogéneos utilizados en este trabajo son mucho menos eficientes que el ácido sulfúrico, es importante profundizar su estudio ya que éstos permiten simplificar las etapas de purificación del proceso de producción de biodiesel, y evitan problemas serios de corrosión en las instalaciones industriales.

Para el caso de las experiencias realizadas con el ácido níobico HY-340 se lograron resultados satisfactorios para los AGL concentrados, mostrándose menos activo para el aceite de coco. En las experiencias de reutilización se obtuvieron resultados similares para el 1er y 2do ciclo de reacción.

En estudios futuros será interesante evaluar la reutilización del catalizador HY-340 para un mayor número de ciclos.

Las sílices SBA-15 mostraron ser activas para la reacción de esterificación, así como también para la transesterificación, obteniendo los mejores resultados para el catalizador SBA-15-M. Sin embargo, las experiencias muestran que estos catalizadores modifican su composición durante la reacción. En este caso será importante poder correlacionar la actividad y estabilidad de los catalizadores con los métodos de preparación.

5.5. Referencias

- [1] Canacki, M., Van Gerpen, J. – Trans. ASAE 44, 1429 (2001)
- [2] Berrios, M., Siles, J., Martín, M.A., Martín, A. – Fuel 86, 2383 (2007)
- [3] Kocsisová, T., Cvengros, J., Lutisan, J. – Eur. J. Lipid Sci. Technol. 107, 87 (2005)
- [4] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. - J. Ing. Eng. Chem. Res. 44, 5353 (2005)
- [5] Liu, K.S. – JAOCS 71, 1179 (1994)
- [6] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, J. Catal. 229 (2005) 365–373.
- [7] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto – Bioresour. Technol. 98 (2007) 416–421.
- [8] J. Ni, F.C. Meunier, Appl. Catal. A: Gen. 333 (2007) 122–130.
- [9] S. Ramu, N. Lingaiah, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, I. Suryanarayana, P.S.S. Prasad – Appl. Catal. A: Gen. 276 (2004) 163–168.
- [10] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C.Meher, A.K. Dalai, Green Chem. 8 (2006) 1056–1062.
- [11] Omota, F., Dimian, A.C., Bliet, A. - Chem. Eng. Sci. 58, 3175 (2003)
- [12] Yadav, G.D., Murkute, A.D. - J. Catal. 224, 218 (2004)
- [13] Juan, J.C., Zhang, J., Jiang, Y., Cao, W., Yarmo, M.A. – Catal. Lett. 117,153 (2007)
- [14] C.R. Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouet, J. Catal. 126 (1990) 591–599.
- [15] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C.V. Cáceres, Catal. Lett. 60 (1999) 205–215.
- [16] S. Swanmi, N. Shin-ichi, T. Okuhara, M. Misono, J. Catal. 166 (1997) 263–271.
- [17] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, Appl. Catal. A: Gen. 167 (2) (1998) 283–294.
- [18] M.A. Schwejler, P. Vinke, M. Vijk, H. Bekkum, Appl. Catal. A: Gen. 80 (1992) 41–57.
- [19] P. Dupont, J.C. Vedrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebve, Appl. Catal. A: Gen. 129 (1995) 217–227.

- [20] P. Dupont, F. Lefebvre, *J. Mol. Catal. A* 114 (1996) 299–307.
- [21] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J. Jansen, K. Panin, H.V. Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241–252.
- [22] K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 91–100.
- [23] T. Blanco, A. Corma, A. Martinez, P.M. Escolano, *J. Catal.* 177 (1998) 306–313.
- [24] K. Nomiya, H. Murasaki, M. Miwa, *Polyhedron* 5 (1986) 1031–1033.
- [25] G.D. Yadav, N.S. Doshi, *Catal. Today* 60 (2000) 263–273.
- [26] G.D. Yadav, N. Kirthivasan, *Appl. Catal. A: Gen.* 154 (1997) 29–53.
- [27] G.D. Yadav, N.S. Doshi, *Org. Process. Res. Dev.* 6 (2002) 263–272.
- [28] Ji-Yeon Park, Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee - *Bioresource Technology* 101 (2009) S62-S65
- [29] Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.Y., Shanks, B.H. – *J. of Catal.* 219, 329 (2003)
- [30] Mbaraka, I.K., Shanks, B.H. – *J. of Catalysis* 229, 365 (2005)
- [31] K. Tanabe, *Applied Catalysis* 28 (1986) 1-5
- [32] K. Tanabe, *Materials Chemistry and Physics* 17 (1987) 217-225
- [33] K. Tanabe, Z. Chem, T Iizuka, *Chem. Lett.* (1984) 1085
- [34] Patente N°: WO 2004/096962 A1
- [35] K. Tanabe, *Catal. Today* 78 (2003) 65–77
- [36] K. Srilatha, N. Lingaiah, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, S. Venkateswar, P.S. Sai Prasad – *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 28–33
- [37] Aranda, D.A.G., De Goncalves, J.A., Peres, J.S., Ramos, A.L.D., De Melo, C.A.R., Antunes, O.A.C., Furtado, N.C., Taft, C.A. – *Journal of Physical Organic Chemistry* 22 (2009) 709-716
- [38] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs – *J. Catal.* 182 (1999) 156
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky – *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024
- [40] K. Niknam, D. Saberi, M. Baghernejad – *Chin. Chem. Lett.* 32 (2003) 650
- [41] S.C. Fung, C.A. Querini, *J. Catal.* 138 (1992) 240

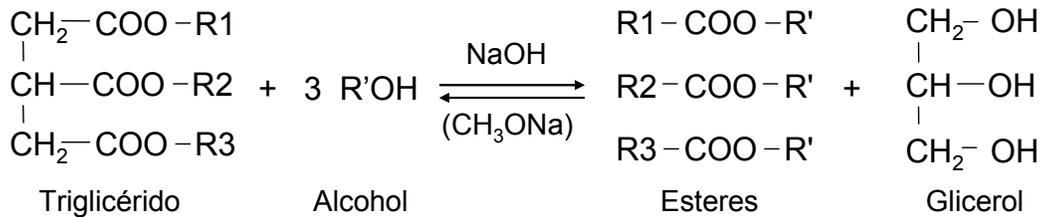
- [42] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller – J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- [43] W.D. Harkins, G. Jura – J. Am. Chem. Soc. 60 (1944) 1366
- [44] IUPAC Recommendations, K.S.W. Sing – Pure Appl. Chem. 54 (1982) 2201
- [45] Shuli Yan, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng – Applied Catalysis A: General 353 (2009) 203–212
- [46] Kathlene Jacobson, Rajesh Gopinath, Lekha Charan Meher, Ajay Kumar Dalai - Applied Catalysis B: Environmental 85 (2008) 86–91

CAPÍTULO 6

Transesterificación

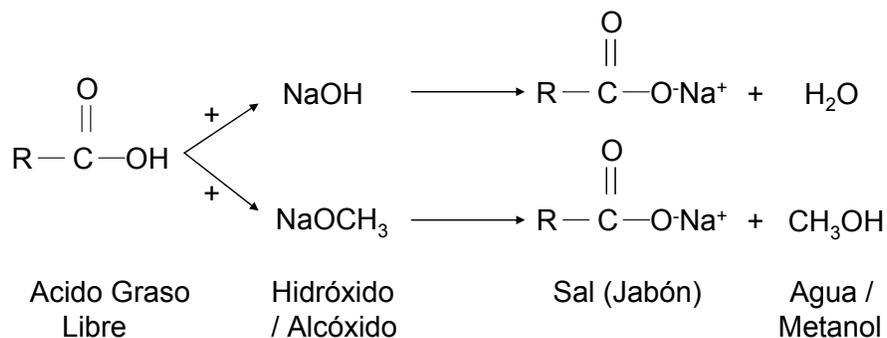
6.1 Introducción

La forma más común de obtener el biodiesel, es mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta (Ec. 6.1). Para obtener velocidades de conversión razonables será necesario el uso de catalizadores básicos o ácidos, siendo mucho más común el uso de los primeros, ya que en condiciones moderadas presentan altas velocidades de reacción [1][2].

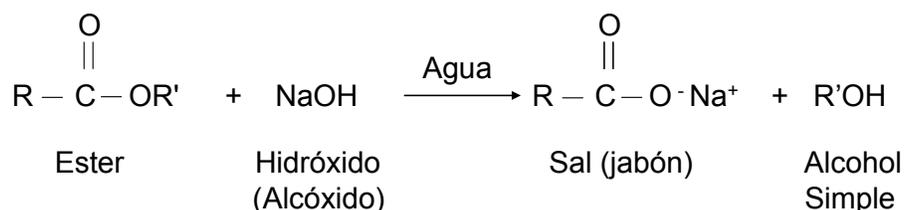


Ec. 6.1. Reacción global de transesterificación con catálisis básica

Los catalizadores básicos presentan el inconveniente de producir jabones, ya sea por neutralización de los ácidos grasos presentes en la materia prima (Ec. 6.2), o bien por saponificación de los glicéridos cuando se tiene presencia de agua en el sistema reaccionante (Ec. 6.3). La formación de jabones es indeseable ya que consume parcialmente el catalizador, dificulta las etapas de separación y purificación del biodiesel, y disminuye el rendimiento del proceso [3].



Ec. 6.2. Reacción de neutralización de los ácidos grasos



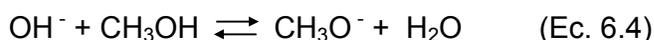
Ec. 6.3. Reacción de saponificación del grupo ester (ya sean glicéridos o metil ester)

Desde el punto de vista básico, se han realizado estudios con diversas materias primas, tales como el aceite de girasol [4], colza [5][6], palma [7][8], soja [9][10], salvado de arroz [11], grasa vacuna [12][13][14], aceite usado de cocina [15], estudiando las variables que afectan la reacción, reportando evoluciones temporales de composiciones, efecto de la presencia de agua y ácidos grasos, temperatura, relación alcohol/triglicérido, concentración de catalizador, etc. También se han realizado estudios comparativos para distintas materias primas [1][9][16][17].

Se ha reportado el uso de diferentes catalizadores básicos como el metóxido de sodio, metóxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Varios autores [3][15][18] reportaron estudios comparativos de estos cuatro catalizadores. Sin embargo, los estudios se realizaron utilizando la misma concentración másica de catalizador sin tener en cuenta los pesos moleculares de éstos, por lo que los resultados no son comparables desde el punto de vista cinético. Por otro lado, estos trabajos reportan el rendimiento de ésteres referido al aceite agregado inicialmente con resultados dispares. Este parámetro es uno de los más utilizados para evaluar el efecto de diversas variables en la reacción de transesterificación. Si la conversión alcanzada es cercana al 100%, el rendimiento de ésteres también debería ser próximo a dicho valor. Sin embargo, las reacciones de neutralización (Ec. 6.2) y saponificación (Ec. 6.3) son las principales responsables de disminuir el rendimiento. Si la conversión de la reacción de transesterificación es insuficiente, el valor correspondiente al rendimiento de ésteres es afectada por varios efectos. En algunos trabajos no se reporta la conversión o el contenido de ésteres en el producto final [15][18], por lo que el valor del rendimiento de ésteres resulta insuficiente para comparar las experiencias.

Los estudios tienden a centralizarse en diferentes materias primas utilizando un catalizador específico [19][20], o bien diferentes catalizadores para una dada materia prima [3][14][15][18][21]. Sólo muy pocos trabajos comparan simultáneamente distintos catalizadores y materias primas [22][23]. Por ejemplo, Dias et al [22] estudiaron el comportamiento de los hidróxidos de sodio y potasio, y metóxido de sodio para aceite vegetal virgen y usado. En este caso los catalizadores también fueron estudiados en determinadas concentraciones másicas, sin tener en cuenta los pesos moleculares. Sólo Leung y Guo [23] han reportado el uso de estos tres catalizadores aproximadamente en la misma concentración molar, para el aceite de canola y el aceite usado de cocina. Para este último aceite se tienen conversiones muy similares para los tres catalizadores a los 30 minutos de reacción, y el rendimiento del metóxido de sodio es mayor al mostrado por los hidróxidos (89 vs. 86%).

Los alcóxidos metálicos son más activos que los correspondientes hidróxidos, de hecho la especie activa que cataliza la reacción de transesterificación es el ión alcóxido. Cuando se utilizan hidróxidos, éstos se disuelven en metanol generando dicho ión y agua (Ec. 6.4), la cual es indeseable ya que favorece la saponificación (Ec. 6.3) durante la transesterificación.



En los últimos años, como consecuencia de la instalación de grandes plantas de producción de biodiesel, se ha difundido el uso del metóxido de sodio; sin embargo, a menor escala es también utilizado el hidróxido de sodio debido al bajo costo y fácil disponibilidad.

La materia prima más utilizada en Argentina para la producción de biodiesel es el aceite de soja. Las principales aceiteras del país han instalado plantas continuas de gran capacidad (100.000 – 480.000 tn/año) que requieren de materias primas de muy buena calidad. De hecho, en estos casos, el aceite se obtiene por extracción con solvente y luego se realizan etapas de refinación parcial.

Las plantas de biodiesel de pequeña escala presentan varios desafíos. La principal desventaja es que muchas de las alternativas tecnológicas empleadas a

gran escala, no resultan viables en estas instalaciones, principalmente desde el punto de vista económico. En pequeña escala, el aceite es extraído por prensado y contiene un alto nivel de acidez, fosfolípidos y humedad. Para eliminar las impurezas es necesario el uso de una centrifuga, lo cual en muchos casos resulta inaccesible debido a su elevado costo. Para estas instalaciones se presenta el reto de obtener un biodiesel de buena calidad a partir de un aceite vegetal no refinado, y además, con la menor cantidad posible de efluentes.

Si bien los aceites crudos presentan alto contenido de acidez y fosfolípidos, en este estudio se busca desarrollar los procesos para utilizar este tipo de materias primas en la producción de biodiesel. La presencia de fosfolípidos ya ha sido estudiada en nuestro grupo de trabajo [24]. Los fosfolípidos presentes en la materia prima se transforman durante la reacción de transesterificación, generando compuestos de fósforo muy solubles en la fase de glicerol. Las operaciones de lavado realizadas a la fase biodiesel, con el fin de extraer las impurezas como la glicerina, el metanol, jabones y catalizador, también elimina todos o una fracción importante de los compuestos restantes de fósforo. Por lo tanto, en general no es una dificultad el obtener un contenido de fósforo en el biodiesel, que cumpla con la norma EN14214, independientemente del fósforo inicial contenido en la materia prima.

En este capítulo se estudia la reacción de transesterificación para diferentes materias primas, utilizando aceite refinado y aceites crudos de soja con distintos niveles de acidez. Las concentraciones de alcohol y catalizador estudiadas son las usadas típicamente en la producción industrial de biodiesel. El objetivo es comparar el comportamiento de los distintos catalizadores, que tienen mayor uso en la actualidad:

- hidróxido de sodio
- hidróxido de potasio
- metóxido de sodio
- metóxido de potasio

Se busca obtener información y determinar el efecto de cada uno de estos catalizadores no sólo respecto de su actividad para la reacción de transesterificación, sino también para las reacciones de saponificación, y la distribución de jabones y catalizador posterior a la reacción en las fases “biodiesel” y “glicerina”. El estudio se realizó con distintas materias primas. La importancia de este estudio, es que en emprendimientos de mediana y baja escala, la producción de biodiesel se lleva a cabo con aceites crudos sin refinar, con las complicaciones que ello implica. El tipo de catalizador aparece como una de las variables importantes a fin de diseñar adecuadamente estos procesos.

En general, se ha atribuido la pérdida de rendimiento a las reacciones de saponificación, sin cuantificar la formación de jabones. Sólo unos pocos trabajos lo hacen [3][25][26][27]. Uno de ellos [3] estudia los cuatro catalizadores para el aceite de girasol refinado, pero lo hace utilizando la misma concentración másica en lugar de la concentración molar. Esta variable es relevante respecto de la cantidad de jabones que puede formarse. En otros trabajos se estudian sistemas catalizados únicamente con hidróxido de potasio, evaluando la formación de jabones al variar la acidez de la materia prima [25] y la cantidad inicial de agua [26]. Estos trabajos analizan la fase glicerina, que es donde se concentra la mayor parte de los jabones presentes en el sistema (alrededor del 90 – 95%), sin cuantificar la composición de la fase biodiesel. En ningún caso se reporta la concentración de los jabones en ambas fases. Por otro lado, en estos trabajos se sugirió que mientras mayor es el contenido de jabones, mayor será la concentración de ésteres en la fase glicerina. Sin embargo, en ningún caso se determinó el contenido de ésteres en la fase glicerina. Estos valores fueron calculados por balance de masas [25][26] y otras determinaciones indirectas como el índice de saponificación en dicha fase [3]. Esta fracción de masa presente en la fase glicerina asumida como ésteres, podría estar compuesta también por mono-, di- y triglicéridos.

No existen publicaciones que reporten el impacto de los distintos catalizadores de forma cuantitativa, no sólo en la reacción, sino a lo largo del proceso, de manera de poder evaluar el más conveniente para el proceso en forma global.

Como etapa alternativa al proceso de producción convencional, se incluirá la evaporación del metanol excedente de la reacción, antes de realizar la separación de fases. Esta alternativa presenta algunas ventajas. Por un lado, concentra los jabones y otras impurezas en la fase glicerina, lo cual facilita la purificación de la fase biodiesel, y por otro lado permite recuperar el metanol presente en la fase glicerina. Si bien dicha fase es mucho más pequeña en proporción a la fase biodiesel, presenta una concentración de metanol aproximadamente un orden de magnitud mayor.

Si el metanol se evapora luego de la decantación y separación de las fases biodiesel y glicerina (proceso convencional), las impurezas contenidas en la fase biodiesel pueden alcanzar su límite de solubilidad al retirar el metanol, no existiendo posibilidad de que se concentren en otra fase, por haber sido ya separada. La combinación de jabones, catalizador, glicerina disuelta, mono-, di- y triglicéridos produce formación de geles, lo cual complica fuertemente el proceso. En la Figura 6-1 se presenta la imagen de cuatro muestras de biodiesel tomadas durante una experiencia de evaporación. A medida que disminuye el contenido de metanol, es evidente el aumento en la cantidad de geles presentes en la fase de biodiesel.



Figura 6-1. Muestras de biodiesel tomadas durante la evaporación de metanol.

Hay varias plantas de producción que utilizan este proceso, y no tienen suficiente control de las etapas de evaporación. En estos casos, los evaporadores sufren frecuentes obstrucciones debido a la formación de geles. El proceso

alternativo propuesto soluciona este inconveniente, ya que al retirar el metanol sin separar las fases las impurezas se concentrarán en la fase glicerina.

Sin embargo, el hecho de retirar el metanol sin realizar la separación de fases puede favorecer las reacciones inversas a las producidas en el reactor (Ec. 6.5), dependiendo de las condiciones utilizadas. Teniendo en cuenta esto, se realizó una serie de experiencias para cuantificar el "retroceso de la reacción" en distintas condiciones.



Ec. 6.5. Reacciones de transesterificación

Las fracciones de jabones y ésteres contenidos en la fase glicerina, pueden ser recuperados de dicha fase como una mezcla de ácidos grasos y ésteres. Éstos podrán ser aprovechados para aumentar el rendimiento del proceso, esterificando dichos ácidos grasos como se mostró en el Capítulo 4.

6.2 Experimental

6.2.1 Reacción de transesterificación

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch con reflujo, en un baño de agua a la temperatura de trabajo (60°C). El sistema se mantiene con muy buena agitación, dada por un agitador magnético.

Como materias primas se utilizaron aceite de girasol refinado y aceites crudos de soja con diferentes contenidos de acidez ($A=0,41$ y $A=1,13$). El alcohol estudiado fue metanol al 25%v/v respecto del aceite, lo cual corresponde prácticamente a un 100% de exceso del contenido estequiométrico. La cantidad de metanol correspondiente a la relación estequiométrica es 12,8%v/v o 11,1%p/p, en ambos

casos referido al aceite. Los catalizadores empleados fueron hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio (NaOH, KOH, NaOCH₃ y KOCH₃), en la misma concentración molar: 7,83 mol/100 Kg de aceite+metanol, que se indicará como mol%. Dicha concentración expresada en porciento en peso (gr catalizador/100 gr aceite+metanol), así como los pesos moleculares de los distintos catalizadores se muestran en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Concentraciones de los catalizadores estudiados en %p (7,83 mol%)

Catalizador	Peso Molecular	Concentración (%p)
NaOH	40	0,31
KOH	56,1	0,44
NaOCH ₃	54,03	0,42
KOCH ₃	70,13	0,55

Dependiendo de la acidez del aceite, se agrega una cantidad extra de catalizador para neutralizarla. Para los aceites crudos con acidez 0,41 y 1,13% se adicionó 1,2 y 3,3 mol%, respectivamente.

En un primer paso, se termostatiza el aceite y luego se realiza el agregado del alcohol junto con el catalizador. El instante en que es agregado el alcohol-catalizador es considerado el punto inicial de la reacción y por ende para la toma de muestras.

6.2.2 Evaporación de metanol – Retroceso de la reacción

Después de transcurridos 90 minutos de reacción, se decanta y luego se realiza la toma de muestras. Posteriormente se conecta la refrigeración y el vacío necesarios para realizar la evaporación del metanol, el cual se colecta en un recipiente sumergido en un baño de hielo para favorecer la condensación del mismo.

Las experiencias de evaporación del metanol se realizaron a 60°C en una etapa de 30 minutos, así como también en 3 etapas de 10 minutos, para evaluar las

composiciones intermedias. Si bien se cuenta con un vacío absoluto de 100 mmHg, se parte de presión atmosférica y se aumenta el vacío gradualmente para evitar la ebullición violenta del metanol.

6.2.3 Toma de muestras y caracterización

Muestras de reacción

El balón de reacción cuenta con una salida lateral por donde se realiza la toma de muestras. Esta salida cuenta con un refrigerante para evitar la evaporación del alcohol de la mezcla reaccionante (esquemático en la Figura 2-1).

Para estudiar la evolución de la reacción en el tiempo se toman pequeñas alícuotas de la mezcla reaccionante a los tiempos: 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 60 y 90 minutos. Es indispensable detener la reacción en cada muestra extraída, para lo cual se colocan en un baño a 4°C durante 5 minutos, donde decanta la fase glicerina. La fase superior (biodiesel) se lava con una solución de HCl al 5%, luego se centrifuga, se separa la fase biodiesel lavada y se seca con burbujeo de N₂ a 50°C. A dichas muestras se les determina el contenido de ésteres de acuerdo a la norma UNE-EN 14103 por cromatografía gaseosa.

Las muestras extraídas de reacción no pueden ser lavadas directamente, ya que en dicha operación se produce una importante formación de jabones que deteriora la muestra. Ésto puede ser solucionado decantando la muestra en un primer paso, ya que entre el 90 y 95%p/p del catalizador y los jabones formados durante la reacción se concentran en la fase glicerina. En un segundo paso se lava la fase biodiesel sin que se generen inconvenientes.

Se debe tener en cuenta que la muestra extraída sigue reaccionando mientras decanta, aunque con menor velocidad debido a la separación de fases. Por ello la decantación se realiza en un baño a 4°C para minimizar aún más la velocidad de reacción.

En experiencias complementarias, se evaluó la velocidad de reacción a 4°C en un sistema agitado, obteniendo conversiones del 3,1 y 4,7% a los 5 y 10 minutos respectivamente. Se analizaron intervalos de 5 minutos ya que será el tiempo

empleado para decantar las muestras de reacción. Si bien la conversión del primer intervalo es del 3,1%, en el segundo sólo es del 1,6%. Por lo tanto, para las muestras de reacción decantadas 5 minutos a 4°C, y teniendo en cuenta que es un sistema no agitado, se asume que la incertidumbre en el valor de la conversión de dichas muestras será sustancialmente menor a lo observado en el sistema agitado. Este error será mayor a tiempos cortos de reacción, y menor para tiempos mayores a los 10 minutos. De todas maneras, el hecho de realizar experiencias sistemáticas permite comparar los valores obtenidos entre ellas.

Reacción / Evaporación de metanol

Las composiciones de las fases biodiesel y glicerina se determinan luego de un período de decantación de 10 minutos, ya sea luego de la reacción de transesterificación llevada a cabo durante 90 minutos, como luego de las etapas de evaporación de 10 ó 30 minutos. En la Tabla 6-2 se detallan los parámetros analizados en ambas fases.

Tabla 6-2. Análisis realizados a las muestras de ambas fases

Muestra	Análisis	Norma
Fase Biodiesel (FB)	Metanol	UNE-EN 14110 - MeOH > 1%p
	Catalizador y Jabón	IRAM 5599 modificada
	Glicerina Total y Libre, Mono-, Di- y Triglicéridos	ASTM D 6584 - UNE-EN 14105
Fase Glicerina (FG)	Metanol	UNE-EN 14110 - MeOH en glic.
	Agua	UNE-EN ISO 12937 - Karl Fisher
	Catalizador y Jabón	IRAM 5599 modificada
Metanol recuperado	Agua	UNE-EN ISO 12937 - Karl Fisher

La determinación de *metanol en biodiesel* según la norma UNE-EN 14110 se realiza mediante cromatografía gaseosa por espacio de cabeza (*head-space*), en un rango de calibración de 0,01 a 0,5%p. La fase biodiesel luego de la reacción

contiene concentraciones de metanol superiores al 4%p, para lo cual fue necesario realizar nuevas curvas de calibrado. Para cuantificar el *metanol en la fase glicerina* se procedió de manera análoga a la determinación en la fase biodiesel, generando las curvas de calibrado correspondientes. Para la fase glicerina, la concentración de metanol al final de la reacción/decantación es alrededor del 30%p. Dichas calibraciones fueron descriptas en la *sección 2.5.1*.

La determinación de *catalizador y jabones* no es requerida como tal en el biodiesel final. Sin embargo es muy importante cuantificarlos durante el proceso, siendo de importancia para el correcto diseño del mismo. Ésto es particularmente relevante cuando se parte de aceites crudos ácidos, como los usados en este estudio a fin de evaluar el impacto de los distintos catalizadores. La norma IRAM 5599 describe la determinación de jabones en aceites vegetales por titulación con ácido clorhídrico, usando azul de bromofenol como indicador. En nuestro caso, para las muestras de reacción, será necesario titular primero el catalizador usando como solvente tolueno/etanol y fenolftaleína como indicador. Luego de este primer paso, se valoran los jabones como indica la norma, disolviendo la muestra en acetona, y valorando con solución de ácido clorhídrico, utilizando azul de bromofenol como indicador.

El análisis de *glicerina total y libre* descripto por las normas ASTM D 6584 y UNE-EN 14105 se realiza mediante cromatografía gaseosa, cuantificando los mono-, di- y triglicéridos presentes en la muestra, así como también la glicerina disuelta.

La *glicerina total* (GT) es uno de los parámetros más importantes para determinar la calidad del biodiesel. El contenido de GT representa la suma del glicerol disuelto, denominado *glicerina libre* (GL), y de los glicéridos no reaccionados (mono- (M), di- (D) y triglicéridos (T)), expresados como glicerol considerando la relación de pesos moleculares, como muestra la siguiente ecuación:

$$GT = GL + 0,255 \times M + 0,146 \times D + 0,103 \times T$$

El coeficiente 0,255 corresponde a la relación entre el peso molecular de la glicerina y el del monoglicérido, el coeficiente 0,146 es el cociente entre el peso

molecular de la glicerina y el del diglicérido, y el coeficiente 0,103 el cociente de los pesos moleculares de la glicerina y el triglicérido.

La fracción de GT correspondiente a los glicéridos no reaccionados se denomina *glicerina enlazada* (GE). Dicho parámetro está directamente relacionado con la conversión, por lo que se utiliza para su análisis no sólo en la etapa de reacción, sino también en otros puntos del proceso de producción de biodiesel. En nuestro caso se evaluará el retroceso de la reacción durante la etapa de evaporación de metanol de ambas fases de manera conjunta.

Debido a las múltiples muestras extraídas durante la reacción no se puede realizar un balance de masas de dichas experiencias. Para ello se realizaron ensayos complementarios en las mismas condiciones pero sin toma de muestras, determinando el porcentaje en peso de cada fase luego de la reacción.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Reacción de transesterificación

6.3.1.1 Influencia de la materia prima

Para comparar la influencia de la calidad del aceite en la reacción de transesterificación, se realizaron experiencias con aceite refinado y aceites crudos con distintos niveles de acidez (0,41 y 1,13%). El metanol se alimentó en una proporción correspondiente al 25 %v y se usó metóxido de sodio como catalizador. En la Tabla 6-3 se presentan las composiciones alcanzadas a los 90 minutos de reacción, así como los valores límites de dichas composiciones para el biodiesel final establecidos en la norma EN 14214.

La reacción presenta muy buena conversión en todos los casos. Las concentraciones de los glicéridos no convertidos, ya sea expresados como tal (M, D y T) o bien como glicerina enlazada (GE), cumplen con las especificaciones internacionales, a excepción de la experiencia realizada con el aceite de mayor

acidez que presenta un contenido de diglicéridos levemente superior. El valor límite de GT es 0,25%. En estas experiencias la contribución correspondiente a la GE está por debajo de ese valor. Las etapas de purificación eliminan la glicerina disuelta así como otras impurezas (catalizador, jabones, metanol, etc.). Luego de las etapas de purificación el contenido de GL está típicamente por debajo de 0,01%, lo que sumado a los valores de GE mostrados en la Tabla 6-3, resulta una GT menor a 0,25 en todos los casos.

Tabla 6-3. Reacción con distintos aceites y metanol (25%v), con NaOCH₃ como catalizador, a 60°C. Composiciones alcanzadas a los 90 minutos.

Materia		Composición (%)			
		M	D	T	GE
Aceite refinado	A=0,01	0,39	0,09	0,07	0,12
Aceite crudo	A=0,41	0,66	0,17	0,10	0,20
Aceite crudo	A=1,13	0,74	0,23	0,12	0,23
valores límites EN 14214		≤ 0,8	≤ 0,2	≤ 0,2	GT≤0,25

Para evaluar la influencia de las distintas materias primas en la reacción de saponificación, se determinó la concentración de catalizador y jabones post-reacción/decantación en ambas fases. Dichas concentraciones se expresan en mol% (mol/100kg) en la Tabla 6-4. Se puede observar que no se detectó la presencia de catalizador en la fase biodiesel (FB). En la fase glicerina (FG), donde se concentra el catalizador, se observa que la concentración del NaOCH₃ disminuye al aumentar la acidez del aceite utilizado debido a la formación de jabones. Éstos son cuantificados, observando concentraciones crecientes en ambas fases al aumentar la acidez de la materia prima. Por otro lado se puede notar que los jabones, al igual que el catalizador, se concentran preferentemente en la FG.

Conociendo el porcentaje en peso de cada fase en el sistema, las concentraciones de catalizador y jabones en ambas fases mostradas en la Tabla 6-4 (mol% referido a cada fase), se puede calcular la concentración referida a la masa total del sistema para las distintas experiencias. Estos resultados se muestran en la

Figura 6-2. Para la experiencia realizada con aceite refinado, el 82% del catalizador agregado inicialmente permanece como tal en la FG, mientras que el 18% restante se convierte en jabones. El 67% de los jabones se concentra en la FG y el 33% restante en la FB. La acidez de esta materia prima es extremadamente baja ($A=0,01$) y su neutralización consume tan sólo un 0,4% del catalizador agregado inicialmente. El resto de los jabones se forman debido a las reacciones de saponificación.

Tabla 6-4. Concentración de catalizador y jabones en ambas fases luego de la reacción/decantación para distintos aceites y metanol (25%v), con NaOCH_3 .

Materia Prima		Catalizador (mol%)		Jabones (mol%)	
		FB	FG	FB	FG
Aceite refinado	$A=0,01$	0	54,0	0,53	7,9
Aceite crudo	$A=0,41$	0	22,9	1,10	46,7
Aceite crudo	$A=1,13$	0	21,9	1,62	53,3

En las experiencias realizadas con los aceites de acidez 0,41 y 1,13%, el 70 y 75% del catalizador agregado inicialmente es transformado en jabones, y sólo el 13 y 30% respectivamente se deben a la neutralización de los ácidos grasos, el resto es debido a las reacciones de saponificación.

Entre el 90 y el 95% del catalizador y los jabones presentes en el sistema se concentran en la fase glicerina. Sin embargo, la concentración de jabones en la fase biodiesel, para las experiencias realizadas con aceite crudo, es suficiente para complicar las etapas de purificación. Para solucionar este inconveniente se propone destilar el metanol excedente de la reacción, sin realizar la separación de fases, con lo cual se logra concentrar los jabones en la fase glicerina, purificando mejor de esta manera la fase biodiesel. Estos resultados serán mostrados y discutidos más adelante (sección 6.3.2).

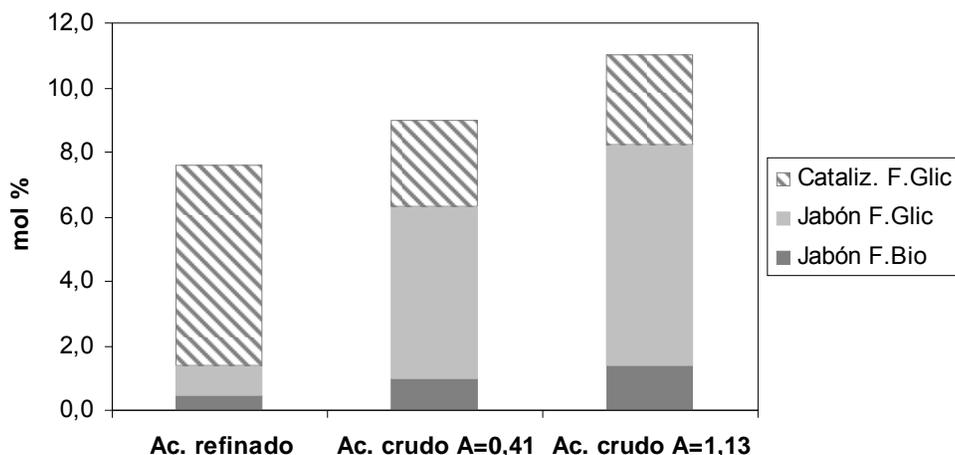


Figura 6-2. Concentración de catalizador y jabones en ambas fases referidos a la masa de todo el sistema, luego de la reacción/decantación con distintos aceites, metanol (25%v) y NaOCH_3 .

La cantidad de catalizador utilizada para cada materia prima es diferente y esto es debido a que, además de la cantidad agregada para catalizar (7,8 mol %), se debe adicionar una cantidad extra para neutralizar la acidez inicial del aceite. La concentración inicial de catalizador respecto al aceite+metanol es de 7,8; 9,0 y 11,1 mol% para los aceites con acidez 0,01; 0,41 y 1,13 % respectivamente. La cantidad total de jabones y catalizador medidas en ambas fases luego de la reacción graficadas en la Figura 6-2 coinciden con dichos valores (7,6, 9,0 y 11,0 mol%).

6.3.1.2 Influencia de los distintos catalizadores

A continuación se mostrarán los resultados de la reacción de transesterificación para el aceite de soja crudo con acidez 0,41 y 1,13% con distintos catalizadores: hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio.

En la Figura 6-3 se muestra la evolución de los primeros 30 minutos de reacción para el aceite de A=0,41 con los cuatro catalizadores. Se puede observar que todos los catalizadores presentan buena actividad. A los 10 minutos de reacción el contenido de ésteres formados es alrededor del 90%. Si bien la velocidad inicial de reacción es elevada, se necesitan conversiones cercanas al 100% para cumplir

con las especificaciones. El contenido de ésteres debe ser mayor al 96,5%, lo cual es alcanzado en 30 minutos para la experiencia catalizada con NaOCH_3 , y en 60 minutos para las realizadas con KOCH_3 y NaOH , mientras que la reacción con KOH sólo alcanza un 95% de ésteres a los 90 minutos.

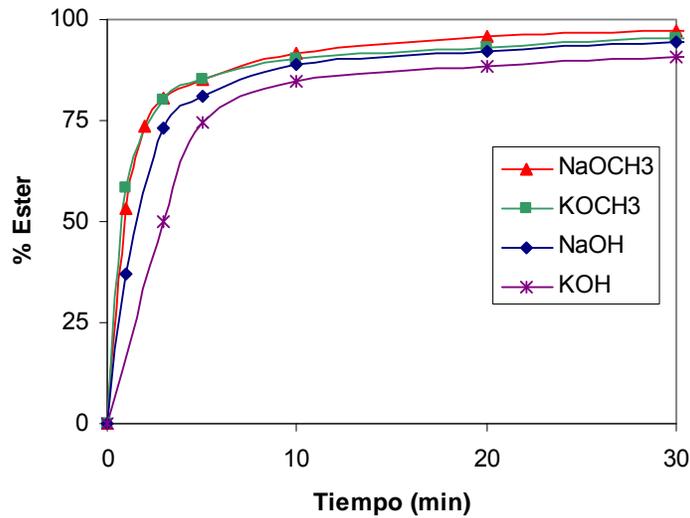


Figura 6-3. Evolución de la reacción de transesterificación del aceite de soja crudo ($A=0,41$) con metanol (25%v), y 1,45 moles de catalizador/100 kg aceite, a 60°C.

Leung y Guo [23] han reportado el contenido de ésteres a los 30 minutos de reacción de un aceite usado de cocina con una acidez del 1% con diferentes catalizadores. Estos resultados se muestran en la Tabla 6-5, donde se puede observar que la experiencia realizada con el NaOH presenta la mayor conversión, siendo levemente menor al emplear el NaOCH_3 y KOH . Estos resultados no coinciden con los obtenidos en nuestro trabajo. Sin embargo, Leung y Guo utilizaron concentraciones molares similares para los distintos catalizadores, pero no son exactamente iguales. Los moles empleados de NaOH son un 12,5 y 3% mayor a los de NaOCH_3 y KOH respectivamente. Esto podría explicar la discrepancia de los resultados.

En la Tabla 6-6 se muestra el contenido de los glicéridos no reaccionados luego de 90 minutos de reacción para los cuatro catalizadores ensayados. También se anexan los valores límites especificados en el biodiesel final para dichos compuestos. Se puede observar que, a los 90 minutos de reacción, la experiencia

realizada con NaOCH_3 alcanza los valores establecidos por norma. Al utilizar KOCH_3 y NaOH como catalizador se superan levemente algunos de estos parámetros, siendo necesario un tiempo de reacción mayor para cumplir con las especificaciones. Para la experiencia catalizada con KOH la concentración de triglicéridos es muy superior a la especificada.

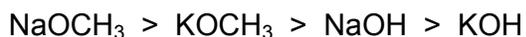
Tabla 6-5. Diferentes catalizadores utilizados en la transesterificación del aceite usado de cocina (A=1) con metanol (RM 7,5:1), a 70°C. Datos a los 30 min de reacción [23].

	Conc. cataliz. (gr/100gr aceite)	Ester (%)	Rendimiento (%)
NaOH	1,1	94,0	85,3
KOH	1,5	92,5	86,0
NaOCH_3	1,3	92,8	89,0

Tabla 6-6. Reacción con aceite crudo de A=0,41 y metanol (25%v), con distintos catalizadores, a 60°C. Composiciones alcanzadas a los 90 minutos.

Catalizador	Composición (%)			
	M	D	T	GE
NaOCH_3	0,66	0,17	0,10	0,20
KOCH_3	0,74	0,23	0,12	0,23
NaOH	0,79	0,26	0,21	0,26
KOH	0,67	0,28	0,85	0,30
valores límites EN 14214	$\leq 0,8$	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$	$\text{GT} \leq 0,25$

Estos resultados, así como los observados en la Figura 6-3, muestran que los catalizadores de sodio presentan mejor actividad para la reacción de transesterificación que los de potasio, y a su vez, los metóxidos son más activos que los hidróxidos. El orden de actividad es el siguiente:



Cuando se utilizan hidróxidos como catalizador, éstos se disuelven en metanol generando el ión metóxido y agua (Ec. 6.4), estando esta reacción limitada

por el equilibrio. El agua formada en esta reacción favorecerá las reacciones de saponificación (Ec. 6.3), siendo por lo tanto los metóxidos más eficientes para catalizar la reacción de transesterificación, como se observó anteriormente.

Para analizar el rol de los distintos catalizadores en las reacciones de saponificación, se determinó la concentración de los catalizadores y jabones luego de las etapas de reacción y decantación en ambas fases. Dichas concentraciones (mol/100 Kg) se muestran en la Tabla 6-7. Se puede observar que los catalizadores de sodio generan más jabones que los de potasio, y por otro lado, los hidróxidos generan mayor proporción que los metóxidos. La experiencia realizada con KOCH_3 es notablemente distinta al resto, se observa una mayor concentración de catalizador, y por ende una menor concentración de jabones.

Tabla 6-7. Concentración de catalizador y jabones en ambas fases. Experiencias realizadas con aceite crudo de $A=0,41$ y metanol (25%v), con distintos catalizadores.

	Catalizador (mol%)		Jabones (mol%)	
	FB	FG	FB	FG
NaOCH_3	0	22,9	1,10	46,7
KOCH_3	0,09	50,0	0,47	18,5
NaOH	0	18,2	1,03	48,7
KOH	0	17,3	0,47	38,2

Para poder cuantificar la distribución de catalizador y jabones en ambas fases, las concentraciones mostradas en la Tabla 6-7 fueron referidas a la masa de todo el sistema. Estos resultados se muestran en la Figura 6-4, donde se observan grandes diferencias. Para las experiencias realizadas con el aceite crudo de $A=0,41\%$, el porcentaje de catalizador agregado inicialmente que se consume formando jabones sigue el orden:

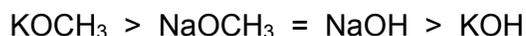
$$\text{NaOH} > \text{KOH} = \text{NaOCH}_3 > \text{KOCH}_3$$

75% 70% 30%

Se debe tener en cuenta que para esta materia prima de $A=0,41$, el 13% del catalizador agregado inicialmente es consumido en la neutralización de esta acidez.

La experiencia catalizada con el KOCH_3 es la que presenta la menor formación de jabones. En este caso, el 70 % del catalizador agregado inicialmente permanece como tal después de la reacción, mientras que para los otros catalizadores este porcentaje no supera el 30%, generando una importante cantidad de jabones (Figura 6-4). Si bien para las experiencias catalizadas con KOH y NaOCH_3 la proporción de catalizador transformada en jabones es del 70% en ambos casos, la cantidad de jabones presentes en la fase biodiesel es menor cuando se utiliza el catalizador de potasio. Ello podría deberse a una diferencia de solubilidad. Los catalizadores de sodio presentarían una mayor solubilidad en la fase biodiesel. Esto implica que durante la reacción de transesterificación, los catalizadores de potasio tenderían a solubilizarse en mayor proporción que los de sodio, en la glicerina formada, disminuyendo su concentración en la fase rica en aceite donde ocurre la reacción. Esto explica el hecho que los catalizadores de sodio son más activos que los respectivos de potasio para la reacción de transesterificación. El KOCH_3 es levemente menos activo que el NaOCH_3 para catalizar esta reacción, sin embargo, será importante tener en cuenta la formación de jabones producida en cada caso para las etapas posteriores de purificación del biodiesel. La formación excesiva de jabones para un dado catalizador puede limitar su utilización para una determinada materia prima.

La actividad de los cuatro catalizadores también fue estudiada para la reacción de transesterificación utilizando como materia prima un aceite crudo de mayor acidez ($A=1,13$). La composición alcanzada a los 90 minutos de reacción de las distintas experiencias se muestra en la Tabla 6-8. Para esta materia prima los mejores resultados fueron obtenidos para la experiencia catalizada con KOCH_3 , mientras que las realizadas con NaOCH_3 y NaOH también presentan muy buena conversión, siendo menor para la experiencia catalizada con KOH . La actividad de los distintos catalizadores para esta materia prima sigue el orden:



A diferencia de lo obtenido en las experiencias realizadas con el aceite menos ácido ($A=0,41$) el $KOCH_3$ resulta levemente más activo que el $NaOCH_3$ para la reacción de transesterificación.

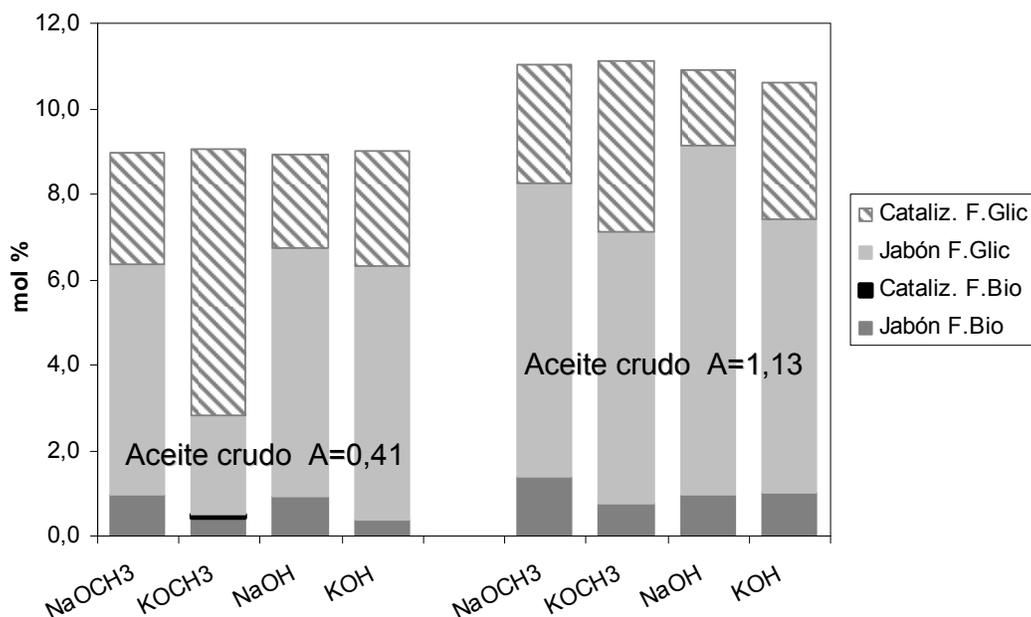


Figura 6-4. Distribución de los jabones y catalizadores en ambas fases, luego de la reacción/decantación con distintos aceites y metanol (25%v)

Tabla 6-8. Reacción con aceite crudo de $A=1,13$ y metanol (25%v), con distintos catalizadores, a 60°C. Composiciones alcanzadas a los 90 minutos.

Catalizador	Composición (%)			
	M	D	T	GE
NaOCH ₃	0,74	0,23	0,12	0,23
KOCH ₃	0,60	0,17	0,08	0,18
NaOH	0,75	0,20	0,16	0,24
KOH	0,80	0,21	0,60	0,30

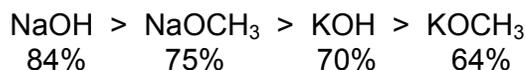
En la Tabla 6-9 se presentan las concentraciones de catalizador y jabones en ambas fases para las experiencias realizadas con al aceite crudo de mayor acidez

(A=1,13). La formación de jabones es mayor para los catalizadores de sodio en comparación a los de potasio.

Tabla 6-9. Concentración de catalizador y jabones en ambas fases. Experiencias realizadas con aceite crudo de A=1,13 y metanol (25%v), con distintos catalizadores.

	Catalizador (mol%)		Jabones (mol%)	
	FB	FG	FB	FG
NaOCH ₃	0	21,9	1,62	53,3
KOCH ₃	0	31,4	0,89	49,6
NaOH	0	11,8	1,13	54,4
KOH	0	20,7	1,21	41,3

En la Figura 6-4 se muestra la concentración de jabones y catalizador en ambas fases referidos a la masa total del sistema, para los aceites crudos de acidez 0,41 y 1,13 %. Para la materia prima de A=1,13, el 30% del catalizador agregado inicialmente es consumido en la neutralización de esta acidez (Ec. 6.2), sin embargo la cantidad total de catalizador transformada en jabones es mayor a ello. Para los distintos catalizadores sigue el orden:



Estos porcentajes son mayores a los observados para las experiencias con la materia prima de menor acidez, a excepción de las catalizadas con KOH que presentan valores similares para ambas materias primas.

Leung y Guo [23] si bien no cuantifican la cantidad de jabones formados, reportan diferencias notorias en la viscosidad de la fase glicerina. Para la experiencia catalizada con KOH la fase glicerina es líquida, mientras que las realizadas con los catalizadores de sodio dicha fase es prácticamente sólida (debido a la cantidad de jabones presentes).

El rendimiento de ésteres referido al aceite agregado inicialmente es una medida indirecta de la formación de jabones. En la Tabla 6-10 se muestra el rendimiento de ésteres publicado por distintos autores. En todos los casos la

reacción realizada con una relación molar metanol/aceite de 6:1 y 1%p de catalizador, a 65°C, con distintos aceites. Los resultados no son comparables con los nuestros, ya que los catalizadores se estudiaron en distintas concentraciones (molares y másicas). Sin embargo, se pueden observar diferencias entre los resultados reportados por los distintos autores para la misma concentración de catalizador. Los rendimientos son menores para la materia prima de mayor acidez, a excepción de las catalizadas con KOH. Para las experiencias realizadas con el aceite refinado los metóxidos muestran mejores rendimientos que los hidróxidos, mientras que para las otras materias primas se observa lo contrario. Sin embargo, en todos los casos se observa que los catalizadores de potasio muestran mejor rendimiento que los de sodio, lo cual coincide con los resultados obtenidos en nuestro trabajo. Únicamente para la experiencia realizada con aceite refinado se observa que el NaOCH_3 es levemente más activo que el KOCH_3 .

Tabla 6-10. Rendimiento de ésteres referido al aceite agregado inicialmente publicado por distintos autores. Reacción.: relac.molar MeOH/Ac. 6:1, 1%p de cataliz., a 65°C.

Materia prima	% ésteres / aceite			
	NaOCH_3	KOCH_3	NaOH	KOH
Aceite refinado de girasol - A = 0,22 - [3]	98	97	85	90
Aceite usado de cocina - A = 1,15 - [15]	74	87	76	93
Aceite de colza - A no reportada - [18]	74	89	84	96

Es claro que los catalizadores de potasio son menos activos que los de sodio para la formación de jabones. Para materias primas neutras o de baja acidez, los catalizadores de sodio muestran mayor actividad que los de potasio para la reacción de transesterificación. Cuando la acidez del aceite es mayor al 1% encontramos que

el KOCH_3 es levemente más activo que el NaOCH_3 , lo cual puede deberse a la diferencia observada en la reacción de saponificación para estos catalizadores.

El KOH es el que presenta la menor actividad de los catalizadores ensayados en la reacción de transesterificación para las distintas materias primas. Si bien se logran buenas conversiones, son insuficientes para cumplir con las especificaciones internacionales en las condiciones estudiadas.

6.3.2 Evaporación de metanol – Retroceso de la reacción

Típicamente, luego de la reacción de transesterificación se realiza la decantación de la mezcla reaccionante. La fase biodiesel es separada y sometida a distintas operaciones de purificación. En este estudio se analiza la evaporación del metanol excedente de la reacción de transesterificación, antes de separar las fases. En estas experiencias se cuantifica el metanol, catalizador, jabones y agua en ambas fases, así como también el contenido de mono-, di- y triglicéridos en la fase biodiesel para evaluar el posible retroceso de las reacciones de transesterificación (Ec. 6.5).

6.3.2.1 Influencia de la materia prima

En la Tabla 6-11 se muestra la composición de la fase biodiesel antes y después de realizar la evaporación del metanol, para las experiencias realizadas con las distintas materias primas. Los valores de glicerina enlazada (GE) indican que hay un retroceso neto en la conversión, sin embargo, se observa una notable disminución en el contenido de jabones presentes en la fase biodiesel, así como también se logra recuperar una muy buena parte del metanol del sistema.

Para la experiencia realizada con aceite refinado, se tiene un valor de GE de 0,21% después de evaporar 30 minutos. Cabe recordar que el valor límite de GT es 0,25%, y la fracción de GL está típicamente por debajo de 0,01% luego de realizar las etapas de purificación, como el lavado y secado. Por lo tanto, el biodiesel así

obtenido cumpliría esta especificación de glicerina total. Si bien para el caso de las experiencias realizadas con aceite crudo de acidez 0,41 y 1,13% se obtienen valores de GE de 0,25 y 0,31% respectivamente, es posible mejorar dichos valores. Esto se puede lograr modificando los parámetros de reacción de manera de obtener mejores conversiones, por ejemplo aumentando el tiempo de reacción, para que luego de la evaporación se tengan valores de GE menores a 0,24.

Respecto de los jabones presentes en la fase biodiesel, se debe tener en cuenta que al realizar la operación de neutralización posterior a la decantación, los jabones hidrolizan generando ácidos grasos, que son solubles en el biodiesel. El índice de acidez máximo permitido según los estándares en el biodiesel final es de 0,50 mg KOH/gr, que equivale a una acidez de 0,25% (gr ácido graso/100 gr), o una concentración de 0,89 mol% (mol ácido graso/100 Kg). Dado que cada mol de jabón genera un mol de ácido graso, la presencia de jabones en concentraciones superiores a este valor (0,89 mol%) conducirá a una acidez fuera de especificación.

La menor concentración de jabones se obtiene con el aceite neutro, ya que en este caso se minimiza la formación de productos indeseables en el sistema reaccionante, como por ejemplo el agua. En ese caso luego de la reacción se tiene una concentración de jabones de 0,53 mol% en la fase biodiesel, la cual podrá ser lavada sin que se presenten problemas operativos, y sin comprometer la acidez final del producto. En cambio, para las experiencias realizadas con aceite crudo, los jabones post-reacción/decantación presentan concentraciones significativamente mayores. Esto dificulta notablemente la operación de lavado y en algunos casos resulta imposible realizarla, y por otro lado, el biodiesel final no cumpliría con las especificaciones de acidez. Sin embargo, en la Tabla 6-11 se puede observar que luego de la etapa de evaporación, se tienen valores de 0,50 y 0,82 mol% de jabón para las experiencias con aceite de acidez 0,41 y 1,13% respectivamente. Estos valores permitirán realizar la purificación de biodiesel sin inconvenientes y obtener un combustible con un valor de acidez dentro de lo especificado.

Tabla 6-11. Composición de la fase biodiesel antes y después de la evaporación del metanol post-reacción/decantación para distintos aceites catalizados con NaOCH₃

Materia prima	Tiempo evap.	Composiciones (%)					
		M	D	T	GE	MeOH	Jabón (mol%)
Ac. refinado	0	0,39	0,09	0,07	0,12	4,5	0,533
A=0,01	30	0,71	0,14	0,12	0,21	1,1	0,362
Ac. crudo	0	0,66	0,17	0,10	0,20	5,0	1,10
A=0,41	30	0,85	0,19	0,09	0,25	0,6	0,50
Ac. crudo	0	0,74	0,23	0,12	0,23	4,5	1,62
A=1,13	30	1,05	0,24	0,05	0,31	0,7	0,82

En cuanto al retroceso de la reacción durante la evaporación del metanol, se puede observar que la concentración de monoglicéridos es la que aumenta en mayor medida, siendo menor el aumento para los di- y triglicéridos (Ec. 6.5). Inclusive en algunas experiencias se observa una disminución en la concentración de triglicéridos. Esto indica que esta operación no puede realizarse sin un adecuado diseño, para evitar sacar de especificación un producto que a la salida del reactor, podía satisfacer el estándar de glicéridos.

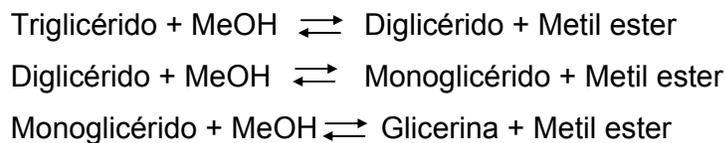
6.3.2.2 Influencia de los distintos catalizadores

A continuación se mostrarán las experiencias realizadas con aceite crudo de acidez 0,41% y metanol con diferentes catalizadores. En este caso la evaporación se realiza en 3 etapas de 10 minutos con el fin de evaluar el comportamiento del sistema en lapsos de tiempo menores. En la Tabla 6-12 se muestra la composición de la fase biodiesel en dichas experiencias. Se puede observar que durante los primeros 10 minutos de evaporación la concentración de glicéridos no convertidos (M, D, T o GE) disminuye en todas las experiencias. Sin embargo, dicha disminución es menor mientras mayor sea el porcentaje de metanol evaporado.

Las diferencias observadas en la concentración de metanol para las distintas experiencias, son debido a que el vacío aplicado al inicio de la evaporación es

variable. Si bien se cuenta con un vacío absoluto de 100 mmHg, se parte de presión atmosférica y se va aumentando paulatinamente para evitar la ebullición violenta del metanol, así como también la excesiva formación de espuma en la superficie, que puede llegar a provocar el arrastre de la mezcla reaccionante junto con los vapores de metanol. La formación de espuma dependerá fuertemente de la cantidad de jabones presentes en el sistema. En la Tabla 6-12 se puede observar que para las experiencias realizadas con KOCH_3 y KOH , la concentración de jabones luego de la etapa de reacción/decantación es mucho menor a la obtenida con los catalizadores sódicos. Esto permite que la operación de evaporación se realice de manera sencilla (sin formación de espuma) alcanzando rápidamente el valor máximo de vacío. De esta manera en el lapso de 10 minutos se logra evaporar una mayor cantidad de metanol para los catalizadores de potasio con respecto a los de sodio. Esto tiene implicancias para el diseño de equipos de evaporación, dado que la formación de espumas es un problema operativo que en muchas ocasiones compromete el buen funcionamiento del equipo.

Al principio de la etapa de evaporación seguirán ocurriendo las reacciones directas de transesterificación (Ec. 6.5), con menor velocidad a medida que aumenta la cantidad de metanol evaporado:



Ec. 6.5. Reacciones de transesterificación

La velocidad de las reacciones inversas tomará importancia al evaporar una mayor cantidad de metanol. Durante los primeros 10 minutos de evaporación se tiene una cantidad de glicéridos no convertidos menor a la que se tenía antes de realizar la evaporación. En el caso de los catalizadores de potasio, se logra evaporar más del 80% del metanol sin obtener retroceso en la conversión.

Tabla 6-12. Composición de la fase biodiesel durante la evaporación del metanol post-reacción/decantación realizado con el aceite de A=0,41

Catalizador	Tiempo evap.	Composiciones (%)					
		M	D	T	GE	MeOH	Jabón (mol%)
NaOCH ₃	0	0,66	0,17	0,10	0,20	5	1,10
	10	0,54	0,13	0,07	0,16	2,1	
	20	0,74	0,17	0,06	0,22	0,9	
	30	0,85	0,19	0,09	0,25	0,6	0,50
KOCH ₃	0	0,74	0,23	0,12	0,23	5	0,47
	10	0,71	0,18	0,08	0,22	0,8	
	20	0,84	0,18	0,08	0,25	0,6	
	30	1,04	0,20	0,09	0,30	0,3	0,36
NaOH	0	0,79	0,26	0,21	0,26	4,7	1,03
	10	0,63	0,23	0,16	0,21	2,0	
	20	0,76	0,24	0,17	0,25	0,9	
	30	0,97	0,24	0,16	0,30	0,3	0,42
KOH	0	0,67	0,28	0,85	0,30	5	0,47
	10	0,65	0,31	0,73	0,29	0,9	
	20	0,86	0,32	0,79	0,35	0,6	
	30	1,08	0,37	0,79	0,41	0,5	0,28

En la Tabla 6-13 se muestra la composición de la fase biodiesel antes y después de evaporar, cuando se parte de un aceite de acidez 1,13%. En este caso luego de 30 minutos de evaporación, se tiene un aumento en la cantidad de mono- y diglicéridos, mientras que la concentración de triglicéridos es menor que al inicio de la evaporación. En todas las experiencias se observa un aumento en el valor de GE, luego de evaporar aproximadamente el 80% del metanol presente en el sistema. Para la experiencia catalizada con KOCH₃, posterior a la evaporación se tiene un valor de GE que prácticamente cumple con las especificaciones.

Tabla 6-13. Composición de la fase biodiesel durante la evaporación del metanol post-reacción/decantación realizado con el aceite de A=1,13

Catalizador	Tiempo evap.	Composiciones (%)					
		M	D	T	GE	MeOH	Jabón (mol%)
NaOCH ₃	0	0,74	0,23	0,12	0,23	4,5	1,62
	30	1,05	0,24	0,05	0,31	0,7	0,82
KOCH ₃	0	0,60	0,17	0,08	0,18	4,4	0,88
	30	0,83	0,21	0,07	0,25	1,2	0,39
NaOH	0	0,75	0,19	0,16	0,23	4,1	1,13
	30	0,98	0,24	0,15	0,30	0,58	0,43
KOH	0	0,80	0,21	0,60	0,30	4,4	1,20
	30	0,89	0,24	0,59	0,32	0,8	0,42

Otras de las ventajas que presenta la operación de evaporación sin realizar la separación de fases es concentrar los jabones en la fase glicerina. En la Tabla 6-14 se muestra la concentración de metanol, catalizador y jabones en ambas fases para las experiencias realizadas con los distintos catalizadores para el aceite crudo de acidez 0,41%. Se puede observar que luego de la evaporación, la concentración de jabones disminuye en la fase biodiesel y aumenta en la fase glicerina, evaporando aproximadamente el 90% del alcohol presente en el sistema.

Para las experiencias realizadas con el aceite crudo de acidez 1,13% se tiene una mayor formación de jabones. En la Tabla 6-15 se puede observar que la concentración de jabones en la fase biodiesel posterior a la evaporación es similar a la obtenida para las experiencias análogas realizadas con el aceite crudo de menor acidez (Tabla 6-14), con un valor alrededor de 0,4-0,5 mol%. Recordemos que para la experiencia realizada con aceite refinado se obtuvo una concentración de jabones de 0,53 mol%. Dichos valores permitirán realizar la etapa de purificación (lavado y secado en este caso) sin inconvenientes y obtener un biodiesel con un valor de acidez dentro de lo especificado (menor a 0,89 mol%).

Tabla 6-14. Concentración de metanol, catalizador y jabones en ambas fases, antes y después de evaporar por 30 minutos para el aceite de A=0,41

t		Fase Biodiesel			Fase Glicerina		
		Cataliz. (mol%)	Jabón (mol%)	MeOH (%)	Cataliz. (mol%)	Jabón (mol%)	MeOH (%)
0	NaOCH ₃	0	1,10	5	22,9	46,7	30
30		0	0,50	0,6	37,5	52,0	4,8
0	KOCH ₃	0,09	0,47	5	50,0	18,5	31,5
30		0,45	0,36	0,3	64,3	25,7	3,3
0	NaOH	0	1,03	4,7	18,2	48,7	33,5
30		0	0,43	0,2	29,2	50,0	2,3
0	KOH	0	0,47	5	17,3	38,2	29
30		0	0,28	0,5	12,3	59,2	3,5

Tabla 6-15. Concentración de metanol, catalizador y jabones en ambas fases, antes y después de evaporar por 30 minutos para el aceite de A=1,13

t		Fase Biodiesel			Fase Glicerina		
		Cataliz. (mol%)	Jabón (mol%)	MeOH (%)	Cataliz. (mol%)	Jabón (mol%)	MeOH (%)
0	NaOCH ₃	0	1,62	4,5	21,9	53,3	35
30		0	0,82	0,7	25,6	69,9	4,3
0	KOCH ₃	0	0,89	4,4	31,4	49,6	30
30		0,29	0,39	1,2	31,2	64,3	8,5
0	NaOH	0	1,13	4,1	11,8	54,4	31
30		0	0,43	0,58	13,7	73,2	6,7
0	KOH	0	1,21	4,4	20,7	41,3	30
30		0	0,42	0,8	22,6	59,1	7,5

El metanol presente en la fase glicerina posterior a la reacción, representa más de la mitad del alcohol de todo el sistema. En instalaciones de pequeña escala,

típicamente utilizadas para autoconsumo, difícilmente se cuente con equipamiento para purificar la fase glicerina. La evaporación sin separación de fases permite reducir considerablemente la concentración de metanol en la fase glicerina.

6.3.2.3 Influencia del agua

Al evaporar el metanol sin realizar la separación de fases, una parte del agua presente en el sistema será evaporada junto con el alcohol, lo cual será perjudicial pensando en la reutilización del alcohol en sucesivos ciclos de reacciones.

Cuando se utiliza hidróxido como catalizador, éste generará agua tanto en la disolución del catalizador en metanol (Ec. 6.4), como en la reacción de neutralización de los ácidos grasos (Ec. 6.2). Por cada mol de hidróxido utilizado se generará un mol de agua. Mientras que al utilizar metóxido como catalizador, a priori no debería formarse agua, ya que en la reacción de neutralización de los ácidos grasos se genera metanol en lugar de agua como ocurre con los hidróxidos (Ec. 6.2). Sin embargo, los metóxidos presentan pequeñas cantidades de agua (en el orden del 1%) e hidróxidos como impurezas.

Por otro lado, el aceite refinado contiene 680 ppm de agua, mientras que los aceites crudos utilizados presentan 850 ppm y el metanol contiene 0,18%p de agua. Por lo tanto, para las experiencias realizadas con aceite crudo y 25%v de metanol se tendrá una mezcla de reacción con un 0,1%p de agua, lo cual representa un 5,7 mol% (moles agua/100 Kg aceite+metanol), más la cantidad de agua aportada por el catalizador. De esta manera, conociendo la concentración inicial de agua en el sistema contenida en los reactivos y el catalizador, y contemplando la formación de agua en el caso de utilizar hidróxidos, se puede estimar la concentración de agua en el sistema post-reacción. Estos valores se presentan en la Tabla 6-16 como concentración de agua "Teórica" para las experiencias realizadas con los distintos catalizadores y materias primas, así como también las concentraciones medidas experimentalmente. Para los aceites crudos de acidez 0,41 y 1,13% se utilizaron 9,02 y 11,1 mol% de catalizador respectivamente. En el caso del metóxido, éste sólo aporta el agua que presenta como impureza, mientras que al utilizar hidróxido se

generará una cantidad molar de agua igual a la de catalizador agregado (9,02 y 11,1 mol%).

En la Tabla 6-16 se puede observar que las concentraciones de agua calculadas y medidas experimentalmente son muy similares en todos los casos. Para las experiencias catalizadas con metóxido el contenido de agua dependerá principalmente del agua contenida en los reactivos (5,7 mol%). Cuando se utiliza hidróxido como catalizador, el agua aportada por éste resulta significativamente mayor a la presente en los reactivos. Por esta razón, será adecuado utilizar metóxidos como catalizador para materias primas de estas características.

Tabla 6-16. Concentración de agua (teórica y medida experimentalmente) del sistema post-reacción/decantación para los distintos catalizadores y materias primas.

Catalizador	Contenido de Agua (mol%)			
	Mat. prima A=0,41		Mat. prima A=1,13	
	Medida	Teórica	Medida	Teórica
NaOCH ₃	7,68	6,6	7,33	6,8
KOCH ₃	7,77	6,7	7,40	7,0
NaOH	15,11	14,7	15,07	16,8
KOH	16,80	16,9	17,06	19,0

6.3.2.4 Datos inherentes a la fisicoquímica del sistema

A continuación se presentarán diagramas de fases para el sistema ternario metil ester / glicerol / metanol, que son los componentes principales del sistema en estudio. En la Figura 6-5 se muestra el diagrama publicado por los autores Zhou et al [28] realizado a 55°C, con sus respectivas líneas de reparto. Para la construcción de éstos diagramas utilizaron metanol y glicerol puros, y biodiesel obtenido a partir de aceite de *jatropha curcas*, con un contenido de ésteres de 99,2%. A dicho diagrama se han incorporado algunos puntos y líneas de reparto obtenidos en nuestras experiencias (a 60°C). El punto A corresponde a la composición del sistema una vez finalizada la reacción, y los puntos AG y AB representan las composiciones

de la fase glicerina y biodiesel respectivamente. De la misma manera se grafican los puntos luego de realizar la etapa de evaporación del metanol (puntos B, BG y BB). Se puede observar que las líneas de reparto correspondientes a nuestras experiencias difieren notablemente de las publicadas por Zhou et al. La pendiente de las líneas de reparto disminuye al aumentar la temperatura para una dada composición [28][29]. Los datos experimentales agregados, si bien fueron determinados a una temperatura levemente superior (5°C), la pendiente obtenida es mucho mayor, por lo que se descarta que la diferencia observada sea debida a dicho efecto. En este diagrama sólo se tienen en cuenta los componentes principales, y en nuestro caso se tienen otros compuestos en menor proporción (catalizador, jabones, etc) que modifican la distribución de las fases. La fracción correspondiente a la fase glicerina aumenta al aumentar el contenido de jabones y ello conlleva una mayor disolución de metil ésteres en esta fase [3][25][26].

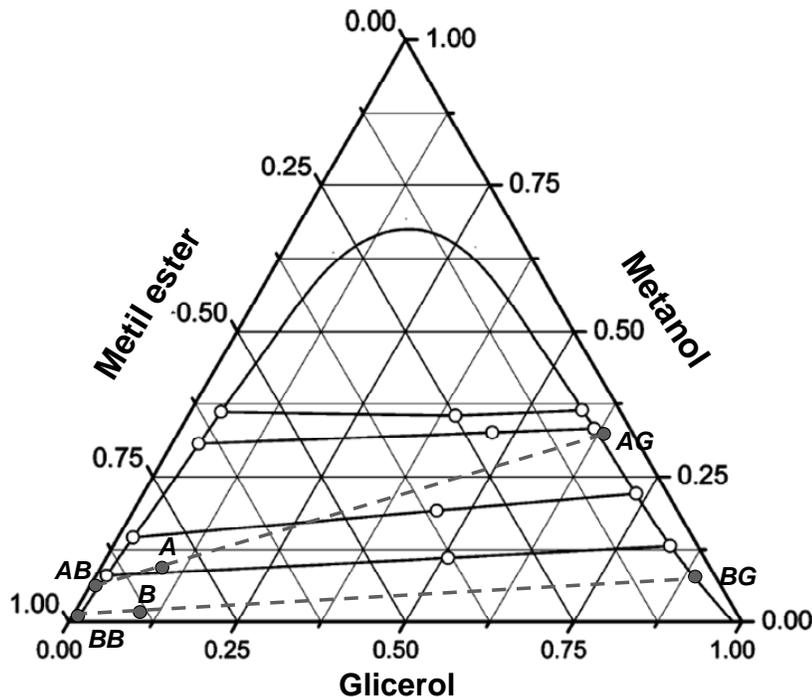


Figura 6-5. Diagrama de fases y líneas de reparto para el sistema ternario metil éster / glicerol / metanol a 55°C, publicado por Zhou et al [28], con datos experimentales (●) y líneas de reparto (- - -) agregados, realizados a 60°C.

En la Figura 6-6 se presenta el diagrama publicado por Andreatta et al [29], realizado con mezclas de metil oleato, glicerol y metanol, a 60°C. Aquí también se han agregado los puntos experimentales de nuestras experiencias posterior a la reacción (A, AG y AB), y luego de la evaporación del metanol (B, BG y BB) con sus correspondientes líneas de reparto. En este caso se observa que los resultados son prácticamente coincidentes.

Conocer las composiciones de las fases que contienen todos los compuestos presentes en el sistema real, es decir en la planta de producción de biodiesel, incluyendo catalizador, jabones, y agua, contribuye a mejorar el diseño de equipos y del proceso.

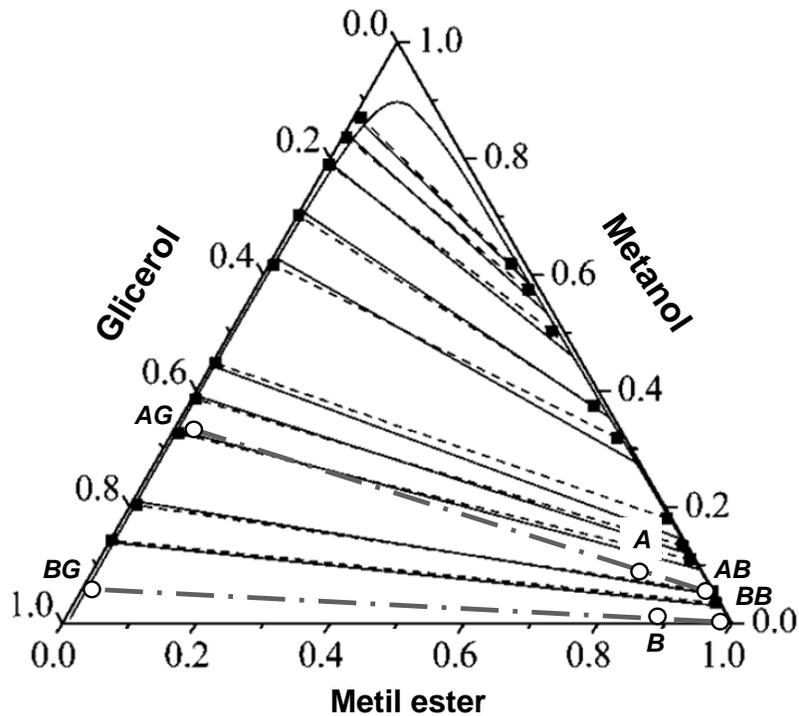


Figura 6-6. Diagrama de fases y líneas de reparto para el sistema ternario metil ester / glicerol / metanol a 60°C, publicado por Andreatta et al [29], con datos experimentales (○) y líneas de reparto (— · —) agregados, realizados a 60°C.

6.4 Conclusiones

Es factible utilizar aceites crudos con acidez en el orden del 1% como materias primas para la producción de biodiesel, obteniendo un combustible que cumpla con las especificaciones.

La evaporación del metanol excedente de la reacción, sin realizar la separación de fases, concentra los jabones y otras impurezas en la fase glicerina, permitiendo purificar la fase biodiesel sin complicaciones. El "retroceso de la reacción" tomará importancia al evaporar una gran cantidad de metanol (más del 90%). Durante los primeros 10 minutos de evaporación se tiene una cantidad de glicéridos no convertidos menor a la que se tenía antes de realizar la evaporación. En el caso de los catalizadores de potasio, se logra evaporar más del 80% del metanol sin obtener retroceso en la conversión. Por otro lado se logra reducir considerablemente la concentración de metanol en la fase glicerina.

En cuanto a los catalizadores, los hidróxidos resultaron menos eficientes que los metóxidos para la reacción de transesterificación y además producen la formación de agua en el sistema. Sin embargo los hidróxidos son más accesibles tanto en costo como en disponibilidad. Los catalizadores de potasio mostraron formar menor cantidad de jabones que los de sodio, lo cual representa una ventaja al trabajar con materias primas no refinadas. Para materias primas con acidez mayor al 1%, el KOCH_3 mostró ser más activo que el NaOCH_3 para catalizar la reacción de transesterificación, lo cual está relacionado precisamente con la menor formación de jabones.

6.5 Referencias

- [1] Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. - J. Am. Oil. Chem. Soc. 61 (10) 1638 (1984)
- [2] Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J. – Ind. Crops and Products 8, 29 (1998)

-
- [3] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. - *Bioresource Technology* 92, 297 (2004)
- [4] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., Esteban, A. – *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447 (2005)
- [5] Kusdiana, D., Saka, S. - *Fuel* 80, 693 (2001)
- [6] Peterson, C.L., Reece, D.L., Thompson, J.C., Beck, S.M., Chase, C. – *Biomass and Bioenergy*, 10, 331 (1996)
- [7] Crabbe, E., N-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A. – *Process Biochemistry* 37, 65 (2001)
- [8] Darnoko, D., Cheryan, M. – *JAOCs* 77 (12) 1263 (2000)
- [9] Ali, Y., Hanna, M., Cuppett, S. – *JAOCs* 72, 1557 (1995)
- [10] Nouredini, H., Zhu, D. – *JAOCs* 74, 11 (1997)
- [11] Bak, Y., Choi, J., Kim, S., Kang, D. – *Korean J. Chem. Eng.* 13 (3) 242 (1996)
- [12] Ma, F., Clements, L., Hanna, M. – *Bioresource Technology* 69, 289 (1999)
- [13] Ali, Y., Hanna, M., Borg, J. – *Bioresource Technology* 52, 237 (1995)
- [14] Ma, F., Clements, L., Hanna, M. – *Trans. ASAE* 41, 1261 (1998)
- [15] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. - *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5491
- [16] Rice, B., Fröhlich, A., Leonard, R. - *Crops Research Centre*. ISBN 1 901138 67 4 (1998)
- [17] Goodrum, J.W. - *Biomass and Bioenergy* 22, 205 (2002)
- [18] Rashid, U., Anwar, F. – *Fuel* 87 (2008) 265–273
- [19] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. - *Energy & Fuels* 20, 394 (2006)
- [20] Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S. - *Renewable Energy* 34 (2009) 762–765
- [21] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez, J.J., Tejedor, A. - *Energy & Fuels* 16, 443 (2002)
- [22] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. - *Fuel* 87 (2008) 3572–3578
- [23] Leung, D.Y.C., Guo, Y. - *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883–890
- [24] Mendow, G., Monella, F.C., Pisarello, M.L., Querini, C.A. Biodiesel production from non-degummed vegetable oils: phosphorus balance throughout the process – *Bioresource Technology* : *en evaluación*

- [25] Kwiecien, J., Hájek, M., Skopal, F. - *Bioresource Technology* 100 (2009) 5555–5559
- [26] Kwiecien, J., Hájek, M., Skopal, F. - *Bioresource Technology* 101 (2010) 3121–3125
- [27] Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J. - *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 728
- [28] Zhou, H., Lu, H., Liang, B. – *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1130
- [29] Andreatta, A.E., Casás, L.M., Hegel, P., Bottini, S.B., Brignole, E.A. – *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5157

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se ha explicado en forma detallada el comportamiento del sistema durante la reacción de esterificación de ácidos grasos, utilizando tanto metanol como etanol. Dependiendo de la acidez inicial de la materia prima y las condiciones de reacción, puede ser necesario más de una etapa de esterificación para llegar a un valor de acidez suficientemente bajo (menor a 2) para poder proseguir con la reacción de transesterificación con catálisis básica.

Se ha mostrado que es posible utilizar un modelo simple para estimar la dependencia de la acidez con el tiempo durante la reacción de esterificación de materias primas ácidas con etanol. En este modelo simplificado sólo se tiene en cuenta la reacción reversible de esterificación, habiéndose determinado los parámetros cinéticos para ambos alcoholes. Se encontró que existe una relación lineal entre las constantes cinéticas de esta reacción y la concentración de ácido sulfúrico utilizado como catalizador. La constante de equilibrio de esterificación difiere cuando se comparan materias primas con diferentes perfiles de ácidos grasos libres, especialmente si tienen distinto número de átomos de carbono, tales como aceite de coco en comparación con el aceite de girasol.

Sin embargo, en esta investigación se encontró que dependiendo de las condiciones de reacción, se puede observar un mínimo en la evolución temporal de la acidez. Con el fin de modelar este comportamiento, es necesario incluir la transesterificación con catálisis ácida, y la hidrólisis de los glicéridos. La cantidad de ésteres producida por transesterificación ácida es significativa, sin embargo hasta el momento esta reacción se ha considerado despreciable en publicaciones anteriores. La obtención de parámetros cinéticos en este sistema requiere de un cuidadoso diseño de experiencias, dado que se puede producir separación de fases durante la reacción, y por tanto enmascarar el comportamiento cinético. Por ejemplo, el agua formada durante la esterificación modifica en gran medida la mutua solubilidad de los compuestos presentes en el medio de reacción, pudiendo producir una separación de fases. Otras reacciones que tienen un gran impacto en la cinética de la esterificación es la alquilación de ácido sulfúrico con el alcohol. El principal efecto producido por esta reacción es el consumo de una gran cantidad de catalizador, y por lo tanto, hace que la constante cinética de la reacción de esterificación varíe en

función del tiempo. Este comportamiento se ha atribuido, en trabajos previos de otros grupos, exclusivamente al efecto inhibitor del agua, que es un subproducto de la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres. Sin embargo, se puede esperar que el consumo de catalizador tenga un efecto mayor sobre la cinética que la inhibición del agua.

Si bien los catalizadores heterogéneos son mucho menos eficientes que el ácido sulfúrico, es importante profundizar su estudio ya que éstos permiten simplificar las etapas de purificación del proceso de producción de biodiesel.

Para el caso de las experiencias realizadas con el ácido níobico se logran resultados satisfactorios para los ácidos grasos concentrados, mostrándose menos activo para el aceite de coco. En las experiencias de reutilización se obtuvieron resultados similares para el 1er y 2do ciclo de reacción, lo que indica que la estabilidad podría ser buena.

Por lo tanto, en este aspecto en particular es de interés evaluar la reutilización del catalizador mencionado en un mayor número de ciclos.

Las sílices mesoporosas de tipo SBA-15 mostraron ser activas para la reacción de esterificación, así como también para la transesterificación. Sin embargo, las experiencias muestran que estos catalizadores modifican su composición durante la reacción. En este caso será importante poder correlacionar la actividad y estabilidad de los catalizadores con los métodos de preparación.

Por otro lado es posible utilizar aceites crudos con acidez en el orden del 1% como materias primas para la producción de biodiesel, obteniendo un combustible que cumpla con las especificaciones.

Entre los catalizadores básicos homogéneos, los hidróxidos resultaron menos eficientes que los metóxidos para la reacción de transesterificación, debido a que al disolver los hidróxidos en metanol se forma agua, lo que conduce a la posterior formación de jabones y pérdida de rendimiento en el sistema. Sin embargo, los hidróxidos son más baratos y su red de comercialización es más amplia.

Los catalizadores de potasio tenderían a solubilizarse en mayor proporción que los de sodio en la glicerina formada, disminuyendo su concentración en la fase rica en aceite donde ocurre la reacción. Esto explica el hecho que los catalizadores

de sodio son más activos que los respectivos de potasio para las reacciones de transesterificación y saponificación. Sin embargo, para materias primas con acidez mayor al 1% el KOCH_3 mostró ser más activo que el NaOCH_3 para catalizar la reacción de transesterificación, debido a que forma una menor cantidad de jabones, y por ende se tiene una mayor cantidad de catalizador disponible.

La evaporación del metanol excedente de la reacción, sin realizar la separación de fases, concentra los jabones y otras impurezas en la fase glicerina, permitiendo purificar la fase biodiesel, y logra reducir considerablemente la concentración de metanol en la fase glicerina. Si esta evaporación se realiza a $60\text{ }^\circ\text{C}$ o menos, la velocidad a la cual se revierte el equilibrio es despreciable, notándose un aumento en la composición de monoglicéridos pequeña, sin salir de especificación.

El método volumétrico desarrollado para determinar el contenido de glicerina libre y total en biodiesel, es una muy buena alternativa a los métodos instrumentales actualmente utilizados. Los resultados obtenidos con este método presentan mejor repetibilidad y reproducibilidad, en comparación con el método cromatográfico descrito en las normas ASTM o EN. El método propuesto no requiere equipamientos costosos ni complejos en su operación, y el rango de aplicación, en cuanto al contenido de glicerina libre y total, no tiene límites. Otra ventaja muy importante es que el procedimiento puede aplicarse a cualquier biodiesel, independientemente de la materia prima o alcohol utilizado en su producción, mientras que en el caso del procedimiento cromatográfico ésta es una restricción. Además, la acidez de la muestra de biodiesel no interfiere con el análisis.

Este método permite realizar los controles de producción necesarios, con equipamiento de laboratorio que se encuentra al alcance de pequeños productores, de hecho, ya ha sido implementado exitosamente por alguno de ellos.