

CIENCIA 22(2), 121 - 128, 2014
Maracaibo, Venezuela

Producción de Biodiesel a partir de la Transesterificación de Aceites Vegetales Residuales con KOH como catalizador

*Mary Luz Lugo^{*1,2}, Daniel Bergolla¹ y Kaiser Rodríguez¹*

¹Departamento de Química. Instituto Universitario de Tecnología
Dr. Federico Rivero Palacios. Apartado 40347.

²Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar (USB),
Valle de Sartenejas, Apartado 89000, Caracas 1080 A, Venezuela

Recibido: 25-10-2013 Aceptado: 29-05-2014

Resumen

Esta investigación consistió en la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales usados en frituras de alimentos, utilizando KOH como catalizador. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas, mediante un reflujo con metanol, variando la temperatura de reacción, la relación molar aceite: metanol y la concentración de catalizador, con el fin de establecer condiciones óptimas de reacción. La mayor conversión en biodiesel, 93,7%, se obtuvo a temperatura de 65°C, relación molar de 1:6 (Aceite: Metanol) y una concentración entre 0,5- 2% de KOH. El producto obtenido fue caracterizado mediante la determinación de densidad, viscosidad cinemática, viscosidad absoluta, °API, índice de acidez, punto de inflamación, contenido de agua y sedimentos y espectroscopia IR. Estas propiedades cumplen con las especificaciones de la Norma A.S.T.M D 6751 para biodiesel y son comparables a las obtenidas para un diesel comercial.

Palabras clave: biodiesel, Aceites vegetales residuales, Contaminación ambiental, calentamiento global, efecto invernadero.

Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil using KOH as catalyst

Abstract

In this research, the production of biodiesel from waste cooking vegetal oil using KOH as a catalyst was studied. The reaction carries out during 2 hours, by a methanol reflux, and the effects of reaction temperature, molar ratio of oil to methanol and mass ratio of catalyst were investigated for optimizing the reaction conditions. The results showed that the biggest yield of biodiesel, 93.7% was at reaction temperature 65°C, 1:6 molar ratio of oil to methanol and 0.5-2% de KOH. The quality of the biodiesel produced was evaluated by determination of density, kinematic viscosity, absolute viscosity, °API, acid value, flash point, water & sediment and IR. The

* Autor para la correspondencia: maryluz_lugo@yahoo.com

produced biodiesel was found to exhibit fuel properties within the limits prescribed by A.S.T.M D 6751 and was similar to commercial diesel.

Keywords: biodiesel, waste cooking vegetal oil, environment pollution, climate change-global warming, greenhouse effect.

Introducción

El reciclaje de aceites comestibles desechados se constituye como posible solución a un problema social en el mundo, ya que la mayoría de estos aceites son vertidos directamente en las aguas, habiéndose estimado que un litro de aceite contamina cerca de un millón de litros de agua (1). Por otro lado, el aumento en la emisión de gases de combustión ha ocasionado la elevación de la temperatura promedio de la atmósfera y los océanos en las últimas décadas, produciendo el fenómeno conocido como calentamiento global, que es una consecuencia directa del efecto invernadero (2-4). Por ello, existe la necesidad de generar soluciones para reducir la contaminación producida por el tránsito de vehículos automotores y a la vez la contaminación de las aguas por el desecho de los aceites comestibles. Como una alternativa ha surgido, en los últimos años, el desarrollo de los biocombustibles, siendo el biodiesel un biocombustible obtenido mediante la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales utilizando catalizadores básicos o ácidos. Comparado con el diesel, combustible fósil, el biodiesel ejerce un menor efecto contaminante, dado que entre sus propiedades está que posee un menor número de átomos de carbono por molécula (son compuestos oxigenados) y no contiene azufre, por tanto, genera menos emisiones de CO, CO₂ y SO_x, con lo que se reduciría las emisiones de gases. Además, como un paso importante en la reducción y reciclaje de aceites residuales, se ha planteado la producción de biodiesel a través de la transesterificación de éstos (1,2,5).

En el proceso de transesterificación de aceites se intercambia el grupo alcóxido de un éster por otro grupo OR de un alcohol. En muchas investigaciones se señala que

el biodiesel es sintetizado de forma directa mediante la transesterificación de aceites vegetales, donde los correspondientes triglicéridos reaccionan con un alcohol de cadena corta como el metanol, en presencia de un catalizador (5,6). En la figura 1 se describe el mecanismo de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol catalizada por una base mineral fuerte. En el primer paso el grupo OH⁻ extrae el protón del metanol para la formación del metóxido. Este metóxido es una base fuerte y tiene una alta actividad catalítica en reacciones de transesterificación (7).

En un segundo paso, el metóxido formado, ataca al carbono del grupo carbonilo de la molécula del éster para formar un intermediario tetraédrico, donde R¹ representa la cadena alquílica. Al regenerarse el doble enlace carbono oxígeno del carbonilo se produce la salida del grupo alcóxido del éster original, formando el nuevo éster, el nuevo alcohol y la regeneración del catalizador.

En las reacciones de transesterificación ocurre paralelamente la hidrólisis ácida (esterificación de Fischer) y la hidrólisis básica (saponificación). Ya que las reacciones de transesterificación son reversibles, se debe emplear un exceso de alcohol para favorecer la reacción de transesterificación frente a las de hidrólisis (ácida y básicas) (6). Recientes investigaciones han reportado un número de variables importantes que afectan la reacción de transesterificación, particularmente, la temperatura de reacción, el tipo y concentración de catalizador, la relación molar aceite / metanol y el tiempo de reacción (1-10). Es así como en este estudio, se investigaron las condiciones óptimas de reacción para la transesterificación de aceites vegetales usados en frituras de alimentos, utilizando KOH como catalizador, con la finalidad de obtener y caracterizar un biodiesel.

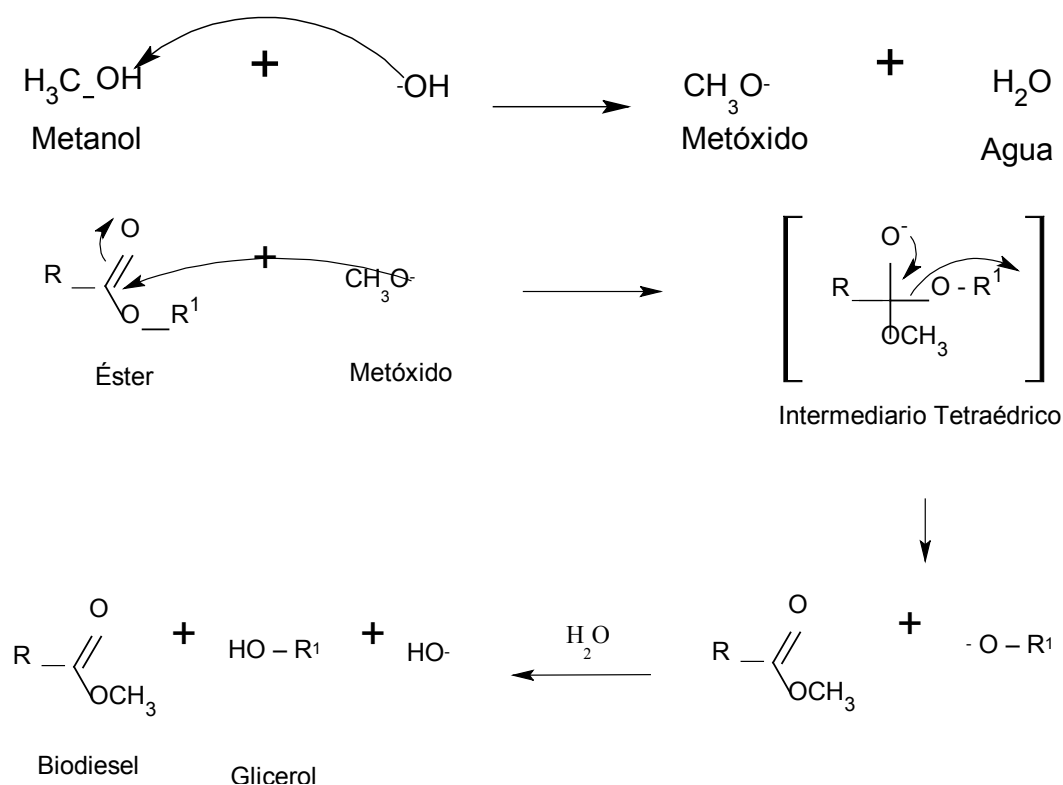


Figura 1. Mecanismo de Reacción de Transesterificación

Materiales y Métodos

Reactivos

Se utilizó como material de partida un aceite vegetal comestible usado en las frituras de los alimentos en el comedor del Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacio; Caracas, Venezuela, el cual comercialmente es una mezcla de aceite de maíz, soya, girasol, algodón, ajonjolí, maní, palma, y ácido cítrico. Se empleó KOH marca Sigma-Aldrich de 90% de pureza como catalizador básico y como reactivo-solvente metanol al 99,8% de pureza marca EM Science, previamente secado con sulfato de magnesio anhidro.

Reacción de Transesterificación

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor conformado por un

balón de vidrio de 100 mL adaptado a un condensador de reflujo colocado en un baño de glicerina sobre una plancha de agitación y calentamiento. Primeramente se preparó la solución de KOH en metanol, cuya concentración se varió de 0,5-2,0% p/p. Esta solución alcohólica fue introducida en el reactor y luego se añadió 50 g del aceite usado, variando las relaciones molares aceite-metanol en los valores 1:3, 1:6 y 1:12. Posteriormente, se comenzó el calentamiento hasta la temperatura de reacción (40, 60, 80 °C), manteniendo la agitación constante en 600 rpm. El tiempo de reacción en todos los casos fue de 2 horas para asegurar la completa conversión de los triglicéridos de los ácidos grasos en el metil éster de los ácidos grasos (FAME, fat acid methyl ester) (5, 11). Transcurrido ese tiempo la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se dejó en reposo hasta observar la formación de dos fases perfectamente distinguibles. El contenido del

balón se llevó a un embudo de separación, una fase corresponde a la solución de glicerol en metanol y la otra al metil éster de los ácidos grasos (FAME). El éster se disolvió en un volumen igual de éter de petróleo, fracción 35-65°C y se lavó repetidas veces con una solución acuosa de ácido acético al 1% hasta pH neutro. La fase etérea fue secada con sulfato de magnesio anhidro. El exceso de éter fue eliminado por destilación simple utilizando un rotaevaporador Heidolph modelo Laborato 4003-control, para obtener el producto deseado, los FAME, que constituyen el biodiesel.

Caracterización

El biodiesel (FAME) obtenido fue caracterizado mediante la determinación de la densidad (ρ) utilizando el método del picnómetro. Luego se determinó la viscosidad cinemática (ν) empleando un viscosímetro Ubbelohde tipo 1C. A partir de estos valores se calculó la viscosidad dinámica (μ), mediante la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{\nu}{\rho}$$

La viscosidad dinámica puede ser utilizada como parámetro para el seguimiento de la reacción de transesterificación, dado que, esta directamente relacionada con el contenido de FAME en el producto (12) y es una de las especificaciones que debe cumplirse en la manufactura de biodiesel. Este contenido puede cuantificarse mediante la correlación empírica reportada por Filippis y Col., 1995. (12).

$$FAME = -0,2187 \ln \mu + 0,9466$$

donde: FAME es la concentración de ésteres metílicos (mol/L) y μ es la viscosidad dinámica en cp.

El índice de acidez del producto se determinó mediante una titulación ácido base con KOH (0,025M) para 3 g de muestra. El punto de inflamación se determinó por el método Persky-Martens de copa cerrada según el procedimiento descrito en la norma COVENIN 896 (13). El contenido de agua y sedimentos se determinó según la norma COVENIN 2683 (14), utilizando una centrífuga marca Eppendorf modelo 5702R. Para determinar las características estructurales de los productos obtenidos (FAME y glicerol), se realizó un análisis por FTIR, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum One, las muestras se diluyeron en tetracloruro de carbono y se usó una celda de cloruro de sodio.

Resultados y discusión

Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de biodiesel

En la figura 2 se ve como evoluciona el porcentaje de conversión de biodiesel con la temperatura de reacción a las condiciones dadas. Se puede ver que al aumentar la temperatura incrementa rápidamente el porcentaje de conversión en biodiesel hasta los 65 °C. Se ha reportado que la alcoholisis de aceites vegetales se realiza normalmente cerca del punto de ebullición del alcohol (65 °C) (13). En otras investigaciones (14-17) al estudiar el efecto de la temperatura de reacción en la transesterificación de aceites vegetales se encontró que el mejor rendimiento de biodiesel está entre 60 y 65 °C.

Se observa también que a temperaturas mayores a 65°C el porcentaje de conversión prácticamente no varía. Se conoce que la velocidad de reacción en procesos de transesterificación se ve influenciada por la temperatura de reacción (5, 18), se puede decir que esta velocidad aumenta hasta los 65 °C y luego a temperaturas mayores el porcentaje de conversión es independiente de ésta.

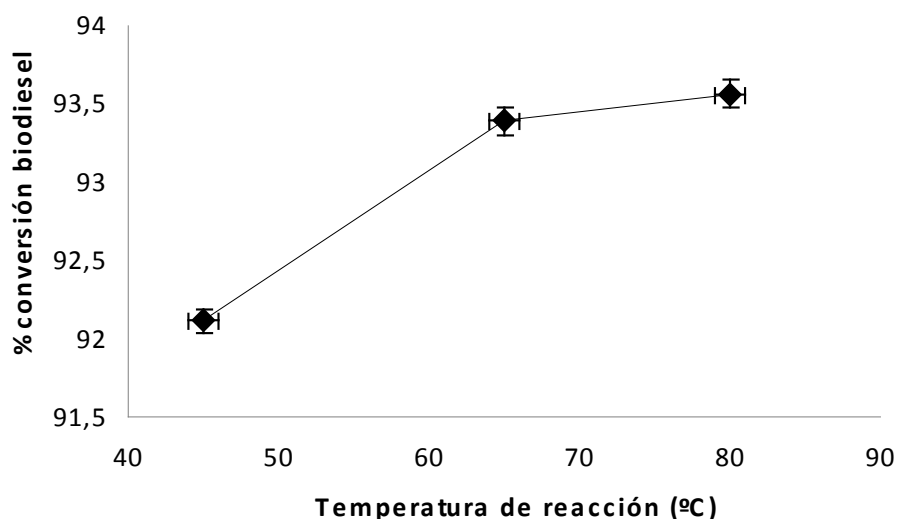


Figura 2. Variación del % de conversión con la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: MeOH/aceite=12; 600 rpm; KOH=1%; 2 h

Adicionalmente, se observó una turbidez en el producto obtenido a temperaturas menores a los 65°C, lo cual indica que a esas temperaturas ocurre la hidrólisis alcalina de los FAME disminuyendo el rendimiento de éstos. De acuerdo a lo observado se puede proponer el esquema que puede verse abajo para la reacción.

De este esquema podemos decir que al aumentar la concentración de metanol se desfavorecería la hidrólisis ya que el equilibrio es revertido hacia la producción de FAME, se ha reportado que la saponificación es evitada al emplear un exceso metanol (5).

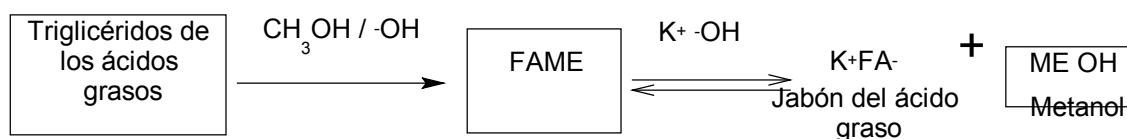
Efecto de la relación molar Metanol/aceite en la conversión de biodiesel

Para estudiar la influencia del metanol en el rendimiento del producto, se mantuvo la temperatura en 65°C y se varió la relación metanol / aceite de 3 a 12. No se probaron relaciones molares superiores a 12 ya que, se ha reportado que cuando el contenido de

metanol es mayor se afecta el rendimiento de la reacción porque el metanol dificulta la separación de las fases actuando como emulsificante y el rendimiento en biodiesel decrece debido a que parte del glicerol puede estar en la fase de los metil éster.

El efecto de la relación molar metanol / aceite en la conversión del biodiesel se ilustra en la figura 3. En esta figura se observa que la conversión del biodiesel aumenta con el incremento de la relación molar metanol / aceite, lo que indica que realmente se inhibe la reacción de saponificación en presencia de un exceso de metanol.

Este excedente de metanol favorece la reacción de transesterificación y este fenómeno también fue observado en otras investigaciones (12-17). Para una relación molar metanol / aceite de 12 no se observó cambio significativo en la conversión, por lo tanto se fijó la relación molar metanol / aceite 6 como óptima para el estudio del resto de las variables.



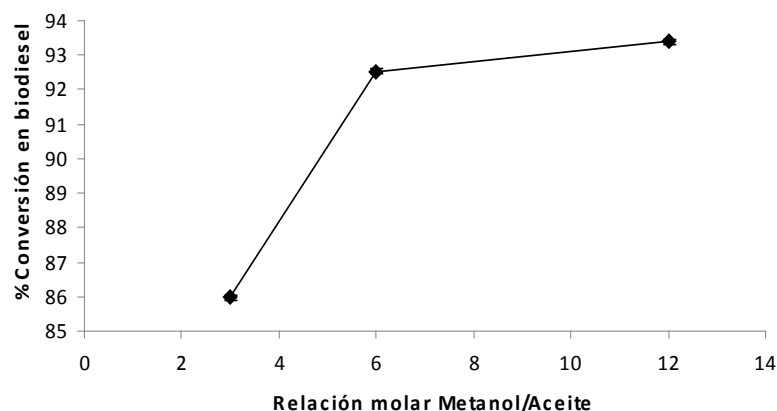


Figura 3. Variación del % de conversión con la relación molar MeOH/aceite.
Condiciones de reacción: T=65 °C; 600 rpm; KOH=1%; 2 h

Efecto de la concentración de KOH en la conversión de biodiesel

Se estudió el efecto de la concentración del catalizador de KOH en el porcentaje de conversión del biodiesel a 2 horas de reacción en las condiciones establecidas anteriormente (65°C y una relación molar metanol aceite de 6 y 600 rpm), a fin de verificar si la reacción se había completado ya que es bien sabido que la variación de la concentración del catalizador afecta la velocidad de la reacción y por ende el tiempo en el cual puede completarse esta. Además se ha conseguido que a concentraciones elevadas de catalizador (>1% KOH/aceite) disminuye el rendimiento de los FAME debido a la saponificación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos (5,19). Ahora bien, en la figura 4 se observa que no hay efecto de la concentración del catalizador sobre la conversión en el producto de interés, lo que podría indicar que la reacción ha llegado a la completación en las condiciones estudiadas y que no hay saponificación de los ésteres que disminuya el rendimiento.

Estudio de las propiedades del biodiesel obtenido

Se determinaron algunas propiedades del producto obtenido para verificar tanto la pureza como la identidad del mismo. La den-

sidad del producto obtenido fue de $0.8302 \pm 0,0001$ g/mL, similar a la del diesel comercial (0.8386 g/mL). La viscosidad cinemática es una de las propiedades más importantes al momento de realizar la comparación de los productos obtenidos con el diesel comercial, dado que, de esta depende el funcionamiento de la bomba de inyección e inyectores del motor (20). La viscosidad del biodiesel obtenido fue de $2,400 \pm 0,003$ cSt, menor a la del diesel comercial (3,5 cSt). Este valor de viscosidad se encuentra además dentro del rango establecido por la Norma A.S.T.M D 6751, (1,90-6,00 cSt) y disminuyó drásticamente comparado con el aceite vegetal de origen, de 60 cSt. Esto indica que el biocombustible obtenido podría ser un buen sustituto del gasóleo mineral ya que, proporcionaría, en cuanto a su viscosidad, la lubricidad necesaria al sistema de combustible.

El valor de acidez del biodiesel obtenido fue $0,88 \pm 0,03$ mg KOH/g. Este valor es equivalente al valor establecido como máximo por la norma ASTM 6751, (0,8 mg KOH/g). Esta acidez está directamente relacionada con la acidez del aceite de partida, ya que en los aceites comestibles usados, el nivel de ácidos grasos libres es 2% en peso mayor que los reportados para aceites vegetales nuevos (20). El punto de inflamación obtenido para el biodiesel sintetizado fue de 108°C, el cual se encuentra dentro de la es-

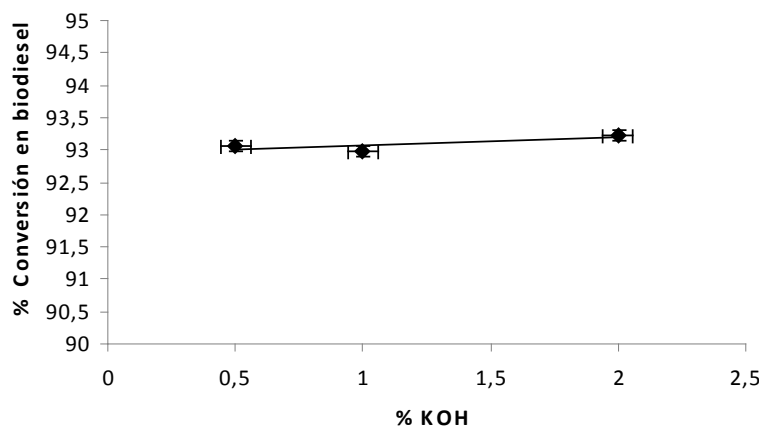


Figura 4. Variación del% de conversión con la concentración de catalizador.
Condiciones de reacción: T=65 °C; 600 rpm; MeOH /aceite = 6; 2 h

pecificación de la norma ASTM 6751 (93°C mínimo). Este parámetro es de importancia para el manejo y almacenamiento del bio-combustible ya que valores altos de punto de inflamación disminuye el riesgo de incendio en materiales inflamables. El contenido de agua y sedimentos fue de 0,01% vol. y está por debajo del valor establecido como límite máximo en la norma ASTM 6751 (0,05% vol.). El agua es un grave inconveniente para cualquier combustible debido al carácter corrosivo de ésta.

Se realizó además la caracterización estructural de los productos de reacción, mediante espectroscopia infrarroja. Las bandas características para el biodiesel sintetizado se obtuvieron en los siguientes números de onda; 788, 1359, 1460, 1739 y 2924 cm^{-1} . La conversión del aceite vegetal a esteres metílicos lineales (biodiesel) se evidencia por la presencia de la banda característica del grupo metilo (CH_3) a 1359 cm^{-1} . Se observó además, la banda característica del grupo carbonilo del ester a 1739 cm^{-1} . El resto de las bandas observadas permiten inferir que existen cadenas lineales por la repetibilidad del grupo CH_2 en la estructura molecular, evidenciado también por la banda a 910 cm^{-1} . La presencia de la banda del enlace CH a 2924 cm^{-1} es característica en estructuras alifáticas, así como también puede indicar

insaturaciones en la estructura del compuesto.

El espectro IR del glicerol obtenido se comparó directamente con el espectro de la glicerina comercial. Al cotejar estos espectros se observa que todas las bandas del glicerol sintetizado, corresponden con las de la glicerina comercial. Estos resultados indican que efectivamente se llevó a cabo el proceso de transesterificación del aceite usado en frituras y se obtuvieron los productos deseados, biodiesel y glicerina.

Conclusiones

Los resultados experimentales demuestran que el aceite vegetal usado en la fritura de alimentos, puede ser empleado para la obtención de biodiesel, mediante un proceso de transesterificación con KOH. El mayor rendimiento en biodiesel se obtuvo bajo las siguientes condiciones de reacción: una relación molar metanol / aceite de 6, temperatura de 65°C, velocidad de agitación de 600 rpm y una concentración entre 0,5 y 2% de KOH. El producto obtenido fue caracterizado, mediante la determinación de densidad, viscosidad cinemática, viscosidad absoluta, °API, índice de acidez, punto de inflamación, contenido de agua y sedimentos y espectroscopia IR. Estas propiedades cumplen con

las especificaciones de la Norma A.S.T.M D 6751 para biodiesel y son comparables a las obtenidas para un diesel comercial.

Estos resultados indican que el biodiesel obtenido podría ser sustituto del diesel comercial y así contribuir en la disminución de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y la contaminación de las aguas a través de la reducción y reciclaje de los aceites vegetales residuales.

Referencias Bibliográficas

1. (1) BRITO A., BORGES M.E., OTERO N. **Energy Fuel** 21(6): 3280-3283. 2007.
2. (2) ISO M., CHEN B., EGUCHI M., KUDO T., SHRESTHA S. **J Mol Catal B Enzym** 16:53-58. 2001.
3. (3) YUAN-CHUNG L., PO-MING Y., CHANG-CYUAN C., JIAN-FANG L. **Fuel Process Technol** 115:57-62. 2013.
4. (4) DERMIBAS A. **Bioresource Technol** 99:1125-1130. 2007.
5. (5) ENWEREMADU C., MBARAWA M. **Renew Sust Energy Rev.** 13: 2205-2224. 2009.
6. (6) WANG Y., XUEJUN L., HUAYANG H., ZHU S. **Catal Commun** 8: 1107-1111. 2007.
7. (7) WADE L.G. **Química Orgánica**. Prentice-Hall Hispanoamericana Ciudad de México (México). 1014-1227. 1993.
8. (8) KAFUKU G., MBARAWA M. **Appl Energy** 87: 2561-2565. 2010.
9. (9) RASHID U., ANWAR F., KNOTHE G. **Fuel Process Technol** 90: 1157-1163. 2009.
10. (10) FATNASSI S., CHATTI S., ZARROUK H. **Bioresource Technol** 101: 3091-3096. 2010.
11. (11) KIM J., KANG B., KIM M., PARK Y., KIM D., LEE J., LEE K. **Catal Today** 93-95: 315-320. 2004.
12. (12) FILIPPIS C., GIAVARINI M., SCARSELLA M., SORRETINO M. **J Am Oils Chem Soc** 72: 1399-1404. 1995.
13. (13) PETERSON G., SCARRAH W. **J Am Oils Chem Soc** 61 (10): 1593-1597. 1984.
14. (14) FREEDMAN B., PRYDE E.H., MOUNTS T.L. **J Am Oils Chem Soc** 61(10): 1638-1643. 1984.
15. (15) ENCINAR J.M., GONZALEZ J.F., RODRÍGUEZ-REINAREZ A. **Ind Eng Chem Res** 44: 5491-5499. 2005.
16. (16) EEVERA T., RAJENDRAN K., SARADHA S. **Renew Energy** 34: 762-765. 2009.
17. (17) TEIXEIRA L., COUTO M., SOUZA G., ANDRADE M., ASSIS J., GUIMARAES P., PONTES L., ALMEIDA S., TEIXEIRA J. **Bio-mass Bioenergy** 34: 438-444. 2010.
18. (18) MA M., HANNA, M.A. **Biotechnol** 70: 1-15. 1999.
19. (19) UMER R., FAROOQ A. **Fuel** 87: 265-273. 2008.
20. (20) KNOTHE G. **J Am Oils Chem Soc** 83 (10): 823-833. 2006.