



Optimización del proceso de transesterificación alcalina de materias primas recicladas a biodiesel.

Escobar, M., Fortínez, R., García, L., Osegueda, O.

Dpto. de Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales, Universidad Centroamericana José Simeón Cañas

oosegueda@uca.edu.sv

Abstract – La transesterificación alcalina homogénea de aceite vegetal usado, grasa de pollo condimentada y una mezcla de ambas materias primas recicladas (MPR) se estudió, a escala de laboratorio, con el objetivo de aprovechar los 2,251 kg/mes de aceite vegetal usado y 3,101 kg/mes de grasa de pollo producidos por una cadena de supermercados nacional. Para lograrlo se realizó en primer lugar la caracterización de las MPR seguido por ensayos del proceso de transesterificación para proponer los parámetros óptimos para evitar los problemas comúnmente encontrados con este tipo de reacción, tales como formación de jabones, formación de gel, solidificación de glicerina y formación de burbujas de agua para finalmente caracterizar el biodiesel producido de las MPR y evaluarlo de acuerdo a la norma ASTM D6751. La reducción de los problemas de la transesterificación alcalina se logró en dos etapas de 60 y 30 minutos, empleando NaOH como catalizador con 2.60 g para el aceite usado y 2.55 para la grasa de pollo y la mezcla, 20 % en volumen de materia prima de metanol, temperatura de 60 °C, agitación de 600 rpm. Los rendimientos volumétricos obtenidos fueron de 94.67% seguido del aceite usado con un 94.33% y la mezcla 40/60 con 94.00%.

Palabras clave –*Transesterificación alcalina, Gel, Glicerina solidificada, Jabones.*

I. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles han surgido como alternativa de energía renovable para reducir la contaminación del aire, agua, suelo y el aumento de los gases de efecto invernadero provocados por la combustión de combustibles fósiles [1]. En esta perspectiva, se le ha dado atención considerable al biodiesel como sustituto del diésel buscando que sea una alternativa técnicamente factible, económicamente competitiva, ambientalmente aceptable, y de fácil acceso.

El biodiesel es un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites extraídos de cultivos oleaginosos, grasas animales, algas con elevado contenido oleaginoso y aceites procedentes de procesos de fritura [2, 3]. A pesar de todas las ventajas del biodiesel, el uso de la tierra para la producción de aceites comestibles como materia prima, compite con el uso de la tierra para producción de comida. Por otra parte, la producción de cultivos agrícolas y aceites comestibles como materias primas usualmente hacen el precio más alto que el del diésel [4].

A. Materias primas recicladas para la producción de biodiesel

Las materias primas recicladas (MPR) como aceite vegetal usado y grasa de pollo son suministradas por diferentes fuentes domésticas, comerciales e industriales y su uso principal es en la producción de alimento animal, jabones y lubricantes biodegradables [5]. El uso de MPR, en lugar de aceite crudo o refinado, para producir biodiesel es una forma efectiva de reducir el costo del proceso además de disminuir los problemas de contaminación por la disposición de estos desechos [6].

Las MPR tienen propiedades diferentes a las de aceites vegetales crudos o refinados. Las temperaturas altas necesarias para el proceso de freído, la exposición a la luz, oxígeno, los metales del recipiente usado para el freído y el agua contenida en los alimentos acelera las reacciones de hidrólisis presentada en la Fig. 1, auto-oxidación y polimerización de los triglicéridos en los aceites vegetales y grasas e incrementa el contenido de ácidos grasos libres (AGL), humedad y formación de compuestos poliméricos [6, 7].

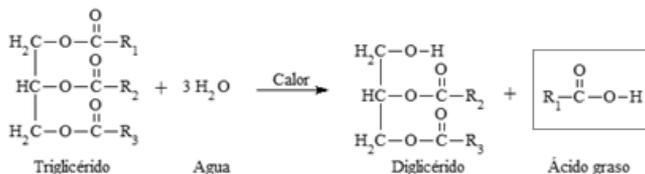


Fig. 1 Hidrólisis de triglicéridos por calentamiento.

El deterioro sufrido por las MPR generalmente conduce a procedimientos más complejos, rendimientos más bajos y

peores propiedades del biodiesel en comparación con el producido de aceites crudos y refinados [5].

B. Procesos de producción de biodiesel

El biodiesel es comúnmente producido por la transesterificación de los triglicéridos de los aceites y grasas, con alcoholes de cadena corta para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina.

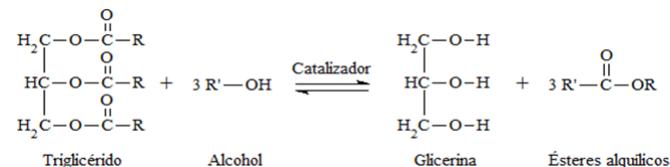


Fig. 2 Reacción de transesterificación de triglicéridos.

La transesterificación consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos, y finalmente monoglicéridos a glicerina, produciendo una molécula de éster por cada glicérido formado en cada paso. Al tratarse de una reacción de equilibrio, es necesario el uso de alcohol en exceso para favorecer la formación de los ésteres mono-alquílicos [9], o remover parte de la glicerina formada. En la Fig. 2, se muestra la reacción de transesterificación en presencia de un catalizador, ácido o alcalino, que aumenta la velocidad de reacción [8].

1) *Transesterificación con catálisis ácida*

Los catalizadores pueden ser H2SO4, HCl o H3PO4. Proporciona rendimientos elevados de ésteres alquílicos de ácidos grasos, pero la reacción es muy lenta, requiere cantidades grandes de alcohol y condiciones de temperatura y presión elevadas, por lo que no suele emplearse a nivel industrial [8].

2) *Transesterificación con catálisis alcalina*

Los catalizadores pueden ser NaOH, KOH, alcóxidos de sodio o potasio. La reacción es más rápida que cuando se emplea un ácido, requiere cantidades de alcohol y condiciones de presión y temperatura moderadas, por lo que es el proceso preferido a nivel industrial [8]. La reacción requiere materias primas con un índice de acidez menor a 1.42 mg KOH/g o 1 % de ácidos grasos libres (AGL) y los insumos y materias primas deban ser anhidros (contenido de agua < 0.5%) [1, 10, 11].

Las MPR, debido al deterioro sufrido durante el freído, generalmente no cumplen con ambos requerimientos y aunque es posible producir biodiesel, el rendimiento de la reacción es reducido debido al consumo del catalizador alcalino en reacciones secundarias, dando lugar a la formación de jabones (sales de ácidos grasos), que hacen la separación del glicerol más difícil al formar emulsiones [10].

Si el porcentaje de AGL es alto, el catalizador alcalino se consume en la reacción de neutralización estos ácidos formando jabones y agua. La reacción se muestra en la Fig. 3.

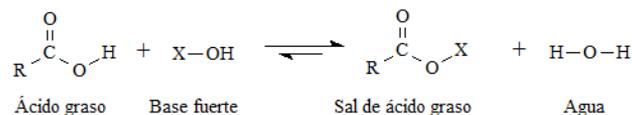


Fig. 3 Reacción de neutralización de AGL.

Si el contenido de agua es elevado, al adicionar el catalizador alcalino ocurre la reacción de saponificación de triglicéridos formando glicerina y jabones. La reacción se muestra en la Fig. 4.

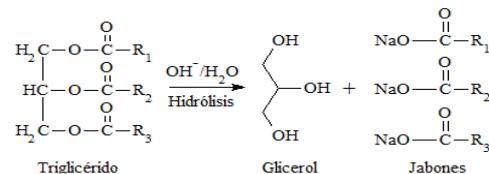


Fig. 4 Reacción de saponificación de triglicéridos.

Para evitar las reacciones secundarias en el uso de MPR, es necesario incluir pretratamientos al proceso de producción de biodiesel, incluyendo la esterificación ácida, secado, neutralización, entre otros, para lograr cumplir los requerimientos de la transesterificación alcalina homogénea [12], por lo que el proceso se hace más complejo y costoso.

Debido a que las características de las MPR dependen del uso que se les dio, es necesario seguir investigando el potencial de estas materias primas y experimentar antes de establecer un proceso de producción.

El presente estudio investiga las características de dichos residuos para evaluar su aplicabilidad como materia prima en la

producción de biodiesel y plantear una metodología de producción por transesterificación alcalina homogénea capaz de ser implementada con tecnología existente en el país.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La transesterificación de las MPR a biodiesel se realizó a escala de laboratorio. La metodología implementada consiste en la caracterización de las MPR seguida del proceso de transesterificación alcalina homogénea y la caracterización del biodiesel final, estas etapas se muestran en la Tabla 1.

Las MPR fueron proporcionadas por 6 salas de una cadena de supermercados nacional. El aceite vegetal usado en fritura (oleína de palma) fue proporcionado por una sala con restaurante y la grasa de pollo condimentada fue proporcionada por 6 salas con rostizadoras.

TABLA 1
ETAPAS DE LA METODOLOGÍA IMPLEMENTADA

Etapa	Procedimiento
Caracterización de las MPR	<ul style="list-style-type: none"> • Acondicionamiento de las MPR • Análisis físicos y químicos • Pre-tratamientos
Transesterificación alcalina homogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Ensayos preliminares • Ensayos finales
Caracterización del biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis físicos y químicos

Fuente: Elaboración Propia

A continuación se describen los métodos con los que se llevan a cabo las etapas del estudio.

A. Caracterización de las materias primas recicladas

Las MPR fueron acondicionadas para poder realizar los análisis de caracterización y posteriormente los pre-tratamientos requeridos para la transesterificación alcalina homogénea.

1) Acondicionamiento de las MPR: Para realizar los análisis de caracterización se eliminaron los sólidos e impurezas de las MPR. Con la grasa de pollo condimentada se hizo una mezcla homogénea representativa de las cantidades producidas por cada sala de supermercado. La mezcla de grasa de pollo (aquí referida como grasa de pollo) se limpió mientras estaba congelada, luego al igual que el aceite vegetal usado se calentó a 35 °C y se dejó sedimentar las impurezas restantes de ambas MPR durante dos días, luego se decantaron y filtraron a vacío. En la Fig. 5, se muestran las MPR listas para la caracterización.



Fig. 5 Materias primas recicladas. (a) Aceite usado y (b) Grasa de pollo

De las dos MPR acondicionadas para los análisis se preparó una tercera muestra (aquí referida como mezcla 40/60) constituida por 40% en volumen de aceite vegetal usado y 60% en volumen de grasa de pollo, producida en mayores cantidades. Las muestras usadas para la producción de biodiesel fueron: Aceite usado, grasa de pollo y mezcla 40/60.

2) Análisis físicos y químicos: Se realizaron tres análisis físicos y dos análisis químicos para conocer las condiciones del aceite usado, la grasa de pollo y la mezcla 40/60. La humedad fue determinada por un método de secado con estufa de convección. La densidad fue determinada con el Método Oficial AOAC 920.212 a 15 °C. La viscosidad fue determinada con un viscosímetro Brookfield DV-E a 40 °C. La acidez y porcentaje de AGL (%AGL) fue determinada con el Método Oficial AOAC 940.28 y el índice de peróxidos con el Método Oficial AOAC 965.33.

3) Pre-tratamientos: Con la caracterización de las tres muestras se optó por realizar únicamente el secado para reducir el contenido de agua y evitar las reacciones secundarias de hidrólisis y saponificación del proceso de transesterificación alcalina homogénea. El secado se realizó calentando a 105 – 110 °C.

B. Transesterificación alcalina homogénea

La transesterificación alcalina se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 1 L, una bandeja de aluminio con agua como baño termostático, un Hotplate-Stirrer para calentar, mantener la temperatura necesaria y agitar mecánicamente, un condensador de reflujo para recuperar el alcohol, una bomba

peristáltica para bombear el agua del condensador, una termocupla para el control de la temperatura del sistema y un baño termostático con agua a 20 °C para el condensador. El montaje del reactor se muestra en la Fig. 6.

Se realizaron seis ensayos preliminares para la optimización del proceso de transesterificación y la reducción al mínimo de las pérdidas de materia prima. Finalmente, se realizaron tres ensayos finales con cada una de las tres muestras y con las condiciones óptimas del proceso determinadas en los seis ensayos preliminares.

Las materias primas, tiempo de secado, cantidades de insumos y condiciones de la transesterificación se muestran en la Tabla 2. En todos los ensayos se utilizó NaOH (99%) por ser el catalizador alcalino comúnmente usado por razones económicas y de accesibilidad [6]. El alcohol utilizado en todos los ensayos fue metanol (99.5%), usado a menudo por razones de accesibilidad y del proceso, debido a su naturaleza química y física (es polar y de cadena corta) [6]. Con ambos reactivos se preparó metóxido de sodio en todos los ensayos.



Fig. 6 Montaje del reactor para la transesterificación alcalina homogénea.

TABLA 2
ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA
HOMOGÉNEA DE LAS MUESTRAS

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7	Ensayo 8	Ensayo 9
Materia prima (MP)	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Grasa de pollo	Grasa de pollo	Aceite Usado	Grasa de pollo	Mezcla 40/60
Volumen MP (ml)	300	300	500	500	500	400	600	600	600
Tiempo secado (h)	1	12	17	24	1	1	1	1	1
Volumen metanol (ml)	80	60	130	100	150	120	120	120	120
Relación volumétrica metanol :aceite	1:3.75	1:5	1:3.85	1:5	1:3.33	1:3.33	1:5	1:5	1:5
Cantidad NaOH (g)	2.6864	1.4562	4.370	2.1326	4.194	2.5481	2.6096	2.5502	2.5500
Relación NaOH/MP (%)	1.0440	0.6057	0.9807	0.4640	0.9234	0.6768	0.4844	0.4679	0.4804
Etapas	1	2	2	2	1	2	2	2	2
Metóxido	100	80,	80,	80,	80	80,	80,	80,	80,

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7	Ensayo 8	Ensayo 9
Materia prima (MP)	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Grasa de pollo	Grasa de pollo	Aceite Usado	Grasa de pollo	Mezcla 40/60
o de sodio (%)		20	20	20		20	20	20	20
Temperatura (°C)	60	60	60 - 65	60-65	60-65	60	60-65	60-65	60-65
Tiempo etapas (min)	60	60, 30	60, 30	60, 30	60	60, 30	60, 30	60, 30	60, 30
Agitación (rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	600

Fuente: Elaboración Propia

Estudios consultados reportan que en la producción de biodiesel con aceite usado y grasa de pollo se alcanzan rendimientos altos a una temperatura de 60 °C [13, 14] y que la agitación durante la reacción es requerida para mejorar la transferencia de masa en la mezcla de triglicéridos y metóxido de sodio [9]. Por lo tanto, la temperatura y la agitación se mantuvieron fija en todos los ensayos.

1) Ensayos preliminares: Son los ensayos de 1 – 6, se utilizó en los primeros cuatro aceite usado y los últimos dos grasa de pollo. En los ensayos 1 – 4 se realizó el pre-tratamiento de



secado con una estufa de convección, en los 2 ensayos restantes se hizo con un Hotplate-Stirrer.

El volumen de metanol usado varió de 20 – 30% el volumen de materia prima. La cantidad de NaOH usada varió del 0.46 – 1.04% del peso de la materia prima. Los ensayos 1 y 5 la transesterificación se llevó a cabo en una etapa usando el 100% y 80% del metóxido de sodio respectivamente; en el resto de ensayos preliminares se realizó en dos etapas usando 80% en la primera y 20% del metóxido de sodio en la segunda.

2) Ensayos finales: Con los seis ensayos preliminares se definieron los parámetros de la transesterificación de los últimos ensayos 7, 8 y 9 (referidos aquí como aceite usado, grasa de pollo y mezcla 40/60 respectivamente). El pre-tratamiento de secado se realizó con un Hotplate-Stirrer.

El volumen usado de metanol fue del 20% del volumen de materia prima. La cantidad de NaOH fue de 0.48% para el aceite usado y la mezcla 40/60 y de 0.47% para la grasa de pollo. El cálculo se realizó con las siguientes relaciones:

- Aceite usado y mezcla 40/60: por 1 L de MPR se necesita 3.5g NaOH + volumen gastado de titulante en la determinación de la acidez, como g NaOH [15]
- Grasa de pollo: por litro de muestra se necesita 4.2 g de NaOH [16].

Con los ensayos preliminares se determinó que al realizar el proceso en una sola etapa se requiere una cantidad mayor de catalizador alcalino. Por tanto, la transesterificación en los ensayos finales se llevó a cabo en dos etapas, en la primera se

usó el 80% del metóxido de sodio y duró 60 min, en la segunda se usó el 20% restante de metóxido de sodio y duró 30 min. En cada etapa se decantó en embudos de separación, después de 1 hora y media en reposo, la glicerina cruda formada y se realizó la prueba de metanol (aquí referida como prueba 3/27) con 3 ml de biodiesel crudo y 27 ml de metanol, para comprobar la conversión completa de triglicéridos de forma cualitativa.

El lavado de los tres biodiesel crudos obtenidos se hizo en embudos de separación de 1L, con agua caliente a 50 °C con una relación volumétrica biodiesel-agua de 1:1 para los lavados estáticos y 1:0.83 para los lavados con agitación. El biodiesel de aceite usado se lavó con 6 lavados estáticos y 5 con agitación. El biodiesel de grasa de pollo se lavó con 4 lavados estáticos y 7 con agitación. El biodiesel de la mezcla 40/60 se lavó con 2 lavados estáticos y 8 con agitación. Entre cada lavado se dejó reposar el biodiesel con agua durante 30 minutos. Se dejó de lavar hasta alcanzar un pH igual al del agua usada en los lavados.

Antes del secado del biodiesel limpio se realizó la prueba cualitativa de emulsiones (aquí referida como 50/50) con 50% de volumen de biodiesel lavado y 50% de volumen de agua de lavado. Después de resultar positiva la prueba 50/50, se hizo el secado de los tres biodiesel producidos calentando directamente a 105 – 110 °C hasta evaporar toda el agua.

Finalmente se calculó el rendimiento volumétrico del biodiesel producido, ya que no se cuenta con un cromatógrafo de gases para analizar el contenido de ésteres metílicos formados. Para el cálculo se empleó la (Ec. 1).

$$\% \text{Rendimiento (\% v/v)} = \frac{\text{ml de biodiesel obtenido}}{\text{ml de MPR inicial}} \text{ (Ec. 1)}$$

C. Caracterización del biodiesel

Antes de proceder a la caracterización de los tres biodiesel obtenidos con las MPR, se realizó un análisis el análisis cuantitativo del contenido de catalizador y jabones mediante un método volumétrico con HCl. Después se precedió a realizar los análisis físicos y químicos para la caracterización.

1) Análisis físicos y químicos: La calidad de los tres biodiesel producidos se evaluó de acuerdo a la norma estadounidense ASTM D6571. Se realizaron nueve análisis para conocer las propiedades del biodiesel producido con cada MPR. La humedad fue determinada por un método de secado con estufa de convección. La densidad fue determinada con el Método Oficial AOAC 920.212 a 15 °C. La viscosidad fue determinada con un viscosímetro Brookfield DV-E a 40 °C. La acidez y %AGL fue determinada con el Método Oficial AOAC 940.28. El contenido de agua y sedimentos se fue determinado por el método ASTM D2709. El poder calorífico fue determinado por con un calorímetro de laboratorio IKA® C 200. El contenido de cenizas fue determinado con el Método Oficial AOAC 923.03. La corrosión a la tira de cobre fue determinada con el método ASTM D130 y el contenido de glicerina libre fue determinado con un método de cromatografía de capa fina.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de la metodología de caracterización de las MPR, el proceso de transesterificación alcalina homogénea y la caracterización del biodiesel producido.

A. Caracterización de las materias primas recicladas

Las propiedades de las tres muestras de MPR determinadas con los análisis físicos y químicos se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3
PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS RECICLADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Propiedad	Aceite usado	Grasa de pollo	Mezcla 40/60
Humedad (% m/m)	0.2436	0.3738	1.2770
Densidad a 15 °C (g/ml)	0.8619	0.8986	0.8995
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	73.1543	34.3108	38.0765
%AGL (% Ácido Oleico)	1.0047	0.4681	0.7137
Índice de peróxidos (meq O ₂ ²⁻ /kg)	3.6634	3.4275	4.1172

Fuente: Elaboración Propia

La baja acidez de las MPR, menor a 1 %AGL, permitieron realizar el proceso de transesterificación alcalina homogénea con escasa formación de emulsiones, y haciendo el proceso más sencillo al no requerir pre-tratamientos, como la

esterificación ácida, para corregir ese parámetro. El porcentaje de humedad (contenido de agua), también por debajo del valor recomendable para el empleo de la transesterificación alcalina homogénea, indica que no se requiere pre-tratamientos para corregir este parámetro.

Se optó por realizar el pre-tratamiento de secado y disminuir el contenido de agua de las MPR, debido a que en la transesterificación se emplea NaOH y metanol que son higroscópicos. Además, sumado a la reacción de neutralización de AGL, se agrega agua al sistema.

B. Transesterificación alcalina homogénea

Los resultados obtenidos en el desarrollo de los seis ensayos preliminares, permitieron optimizar el proceso de transesterificación alcalina, superando las dificultades encontradas y aprovechando el rendimiento de las MPR.

1) Ensayos preliminares: En los seis ensayos se encontraron dificultades, siendo las más problemáticas: formación de jabón y emulsiones, solidificación de la glicerina, formación de gel y condensación de agua en el biodiesel elaborado. Cada una de estas dificultades fue superada, como se muestra a continuación, permitiendo elaborar al final un procedimiento efectivo aplicado a los tres ensayos finales.

Solidificación de glicerina

En los ensayos 1 y 2, empleando como materia prima aceite usado, la glicerina se solidificó luego de dejar reposar el embudo de separación por 830 min (14 horas), dificultando la separación del biodiesel al momento de decantar la glicerina y

taponeando el embudo de separación como se observa en la Fig. 7.

Esta solidificación se debe a la insuficiente cantidad de alcohol que ha sido incorporado al proceso, o a un exceso de catalizador empleado [17, 18], Descartando completamente al tiempo de retención como posible causa, ya que la glicerina solidifica a 17.5°C y la temperatura de trabajando era aproximadamente 26°C.

La consecuencia de esta dificultad es que se impide separar de manera eficaz el biodiesel, ya que si se emplearan tanques de gran capacidad, no se decantaría la glicerina y se tendrían que implementar bombas para succionar el biodiesel desde la superficie.



Fig. 7 Solidificación de la glicerina en los ensayos 1 y 2.

La solución a la solidificación fue recalcular la cantidad de NaOH necesario, ya que para un volumen de 300 ml de aceite usado se empleó 2.6864 g (ensayo 1). Por otra parte, también influyó el número de etapas de la transesterificación, ya que en el ensayo 2 con dos etapas, empleando 1.4562 g de NaOH para el

mismo volumen de aceite usado y un volumen menor de metanol, la glicerina era un poco más fluida que el ensayo 1.

Como alternativa preventiva se evitó dejar reposar las fases de biodiesel y glicerina por período mayores de 2 horas entre etapas de la reacción de transesterificación, si se dejara reposar por períodos largos de 12 horas, se recomienda mantener la temperatura constante entre 35 – 40 °C [8].

Formación de jabón y emulsiones (capa de jabón)

En la Fig. 8, se muestra la formación de jabones y emulsiones presentadas en los ensayos preliminares.



Fig. 8 Jabones y emulsiones formadas en ensayos preliminares

En los ensayos 2, 4, 5 y 6 se formaron jabones durante los lavados debido a la reacción de neutralización de AGL y la saponificación de triglicéridos [19 – 25]. Estos jabones son agentes emulsificadores capaces de mezclar la glicerina y el biodiesel, impidiendo separar correctamente la glicerina del biodiesel, provocando pérdidas de este último [10, 26], perjudicando el rendimiento.

Esto se pudo disminuir reduciendo la cantidad de NaOH y eliminando más humedad para evitar la reacción de hidrólisis y por consiguiente la liberación de AG y se evita también la reacción de saponificación [7, 27, 28]. Las emulsiones que se formaron en los ensayos, se colocaron en frascos para permitir la separación del biodiesel con el tiempo y reducir las pérdidas.

Con los ensayos preliminares se pudo determinar, en la purificación del biodiesel, que el tiempo entre lavados debe ser tal, que no suceda la saturación del agua, ya que los jabones comienzan a sedimentar como un polvo blanco y es difícil retirarlos completamente del embudo de separación.

Formación de gel (jabón de glicerina)

En el ensayo 3, se formó una masa gelatinosa (jabón de glicerina) en todo el biodiesel producido, como se muestra en la Fig. 9, esto se debió a que se adicionó un exceso de NaOH con respecto a la materia prima y poco metanol para poder elaborar el metóxido de sodio, dando como resultado la formación de una sola fase (biodiesel sin formación de glicerina) [29 – 31].

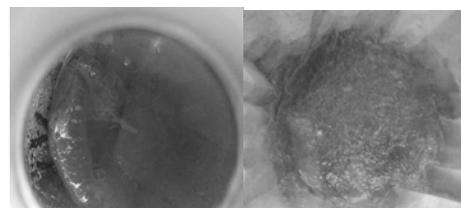


Fig. 9 Jabones y emulsiones formadas en ensayos preliminares

La consecuencia de la formación de este gel, es que se pierde completamente el lote producido, ya que no hay una separación de la glicerina, y al momento de realizar la filtración existe un taponamiento completo del filtro; el biodiesel producido aprovechable es muy poco.

La solución a este problema fue disminuir la cantidad de NaOH, que en el ensayo 3 fue de 4.37 g (0.98 % m/m) para una cantidad de 500 ml de aceite usado, empleando la relación descrita en la metodología.

Se comprobó con los ensayos 5 y 6, que a pesar de haber utilizado el porcentaje de catalizador recomendado en la literatura (1% en peso de la MPR) para poder efectuar la transesterificación [10], si el procedimiento se realiza en dos etapas, el NaOH necesario para lograr la conversión de los triglicéridos en la MPR es menor y se disminuye la pérdida de catalizador en reacciones secundarias.

Formación de burbujas de agua en el biodiesel final

En los ensayos 1 y 2, luego de haber secado el biodiesel a 105 °C hasta un tiempo en el que no se observó burbujeo, se formaron gotas de agua en el fondo del biodiesel, como se observa en la Fig. 10.

Esto se debe a que a pesar de haber calentado el biodiesel a 105 °C para secarlo, el tiempo de duración no fue suficiente, permitiendo que la humedad no se eliminara completamente y condensando a medida bajó la temperatura.

Lo perjudicial de este problema es que permite la degradación del biodiesel más rápidamente, y modifica propiedades como

%AGL, viscosidad y corrosión a la tira de cobre, ya que se pueden formar polímeros u otros compuestos por la autooxidación e hidrólisis del biodiesel [28, 32 – 36]. Esto se resolvió secando el biodiesel en periodos más largos y verificando constantemente la temperatura (105°C).



Fig. 10 De izquierda a derecha: biodiesel después de una etapa de secado y biodiesel después de dos etapas de secado.

2) Ensayos finales: Con los parámetros de operación e insumos empleados en los ensayos 7, 8 y 9 determinados con los ensayos preliminares, se logró obtener los tres biodiesel (BD) y la glicerina mostrados en la Fig. 11. Las pruebas cualitativas y cuantitativas para comprobar el desarrollo de la transesterificación se muestran de la Fig. 12 y la Fig. 13.

Optimización del proceso de transesterificación alcalina de materias primas recicladas a biodiesel



Fig. 11 Biodiesel producidos secos y glicerina cruda, de izquierda a derecha: grasa de pollo, mezcla 40/60 y aceite usado.

Con la prueba 3/27, mostrada en la Fig. 12, se comprobó cualitativamente la conversión de los triglicéridos en cada etapa de la transesterificación, completándose la reacción en la segunda etapa en los 3 ensayos.



Fig. 12 Prueba 3/27. (a) Aceite usado, (b) Grasa de pollo y (c) Mezcla 40/60.

Con la prueba 50/50, mostrada en la Fig. 13, se comprobó la presencia o ausencia de emulsiones después de finalizado los lavados. En los 3 ensayos dio negativa y se procedió a secar el biodiesel producido.

Finalmente se calculó el rendimiento volumétrico de la transesterificación de cada materia prima empleando la (Ec. 1). El rendimiento volumétrico más alto se obtuvo de la grasa de pollo con un 94.67%v/v seguido del aceite usado con un 94.33%v/v y la mezcla 40/60 con 94.00%v/v.

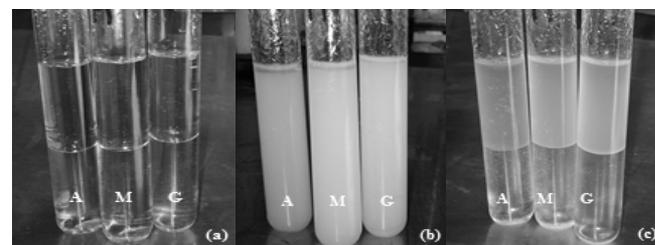


Fig. 13 Prueba 50/50. A. BD de aceite usado, G. BD de grasa de pollo y M. BD de mezcla 40/60.

C. Caracterización del biodiesel

Antes de la caracterización de los tres biodiesel producidos se realizó el análisis cuantitativo del contenido de catalizador y jabones remanentes, mostrados en la Fig. 14.

El análisis dio negativo para ambas sustancias ya que no se observó coloración al emplear los indicadores de cada prueba, la cantidad de ambas en los biodiesel fue la mínima reportada por el método.

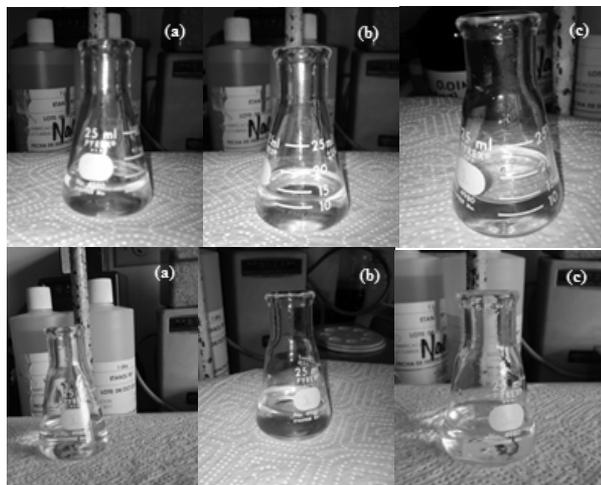


Fig. 14 Prueba contenido de catalizador (arriba) y jabones (abajo). (a) BD de aceite usado, (b) BD de grasa de pollo y (c) BD de mezcla 40/60

1) Análisis físicos y químicos: Las propiedades de los tres biodiesel determinados con los análisis físicos y químicos se muestran en la Tabla 4, donde se marcan en negrita los valores de las propiedades que cumplen con la norma estadounidense para biodiesel ASTM D6751.

Los análisis de caracterización de los tres biodiesel fueron realizados con el equipo disponible en la universidad. Por lo tanto, hay métodos empleados que no lograron dar resultados reales de algunas características, tal es el caso de la humedad y el contenido de glicerina libre; sin embargo, los métodos utilizados logran dar una representación cercana a los valores reales.

TABLA 4
PROPIEDADES DE LOS BIODIESEL OBTENIDOS A PARTIR DE
MATERIAS PRIMAS RECICLADAS

Propiedad	Unidades	ASTM D6751	Aceite usado	Grasa de pollo	Mezcla 40/60
Humedad	(% m/m)	---	13.7925	11.5172	9.7683
Densidad a 15 °C	(kg/m ³)	---	0.8594	0.8586	0.8570
Viscosidad cinemática	(mm ² /s)	1.9 – 6.0	7.89	7.34	6.74
Contenido de agua y sedimentos	(% v/v)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Índice de acidez	(mg NaOH/g)	< 0.5	0.1732	0.1370	0.1491
AGL	(% Ácido Oleico)	---	0.1221	0.0966	0.1051
Corrosión a la tira de cobre	(3 h, 50 °C)	< N° 3	3b	1b	1b
Contenido de glicerina libre	(% v/v)	<0.02	<2.5%	<2.5%	<2.5%
Poder calorífico	(J/g)	---	39,365.0	39,163.5	39,205.0

Fuente: Elaboración Propia

Los parámetros que no entraron en la normativa estadounidense son la humedad, la viscosidad y la densidad. Los porcentajes de humedad, como se mencionó anteriormente, no son totalmente representativos, ya que el método por gravimetría para su medición no es el adecuado, midiéndose además de humedad, material volátil.



El mayor porcentaje de humedad obtenido fue del biodiesel a partir del aceite usado con un 13.7925%, seguido del biodiesel de grasa de pollo con 11.5172%. La influencia de este parámetro en la mayoría de las propiedades es notoria, al tener mayor humedad en el biodiesel, el %AGL será mayor (por la reacción de hidrólisis) y la tendencia se cumple para los tres biodiesel, por ejemplo, el biodiesel de aceite usado posee el mayor porcentaje de humedad, teniendo el mayor %AGL de los tres biodiesel (0.1221 %Ac. Oleico).

Otra propiedad en la que influye la humedad es la corrosión a las tiras de cobre, por ejemplo, el biodiesel del aceite usado, con mayor porcentaje de humedad, corroyó dos grado más la tira de cobre llegando a un valor de 3b, mientras los otros biodiesel alcanzaron el valor de 1b; haciendo al primero el más corrosivo de los tres.

La conversión de la mayoría de triglicéridos (mayor tamaño y peso molecular), en ésteres metílicos (menor tamaño y peso molecular), si se llevó a cabo, ya que se redujo la viscosidad de las materias primas, ocasionando que la fricción entre moléculas sea menor y permitiendo la fluidez [20, 37 – 41].

Molina [8] señala que, “es necesario tener en cuenta que las especificaciones técnicas del biodiesel han sido diseñadas en función de las materias primas disponibles en cada región y de las características de los mercados locales, por lo que el biodiesel producido en otros lugares, obtenido a partir de una materia prima diferente, puede no cumplir con las especificaciones técnicas”.

IV. CONCLUSIONES

Con los métodos de caracterización se determinó que ambas materias primas proporcionadas por las salas de supermercado, con un % de AGL de 1.0047% en la oleína de palma y 0.4681% en la grasa de pollo, pueden ser utilizadas para la producción de biodiesel mediante una transesterificación alcalina homogénea, cuyo valor límite de % de AGL es igual a 1%; sin embargo, la grasa de pollo al contener condimentos y otras partículas de menor tamaño necesita mayor pre-tratamiento.

La metodología propuesta para la transesterificación alcalina homogénea, reduce los problemas de formación de jabones, formación de gel, solidificación de la glicerina y formación de burbujas de agua. El biodiesel producido con aceite usado, grasa de pollo y la mezcla 40/60 no cumplió con todas los valores de las propiedades propuestos por la norma ASTM 6751; sin embargo, tomando como base la metodología propuesta, el proceso puede seguir optimizándose variando la cantidad de NaOH de 0.46 – 0.98% en peso de MPR y un volumen de metanol entre 20 – 26 % en volumen de MPR de metanol.

V. REFERENCIAS

- [1] F. Ganduglia, J. León, M. Rodríguez, G. Huarte, J. Estrada y E. Filgueiras. Manual de biocombustibles. IICA y Equipo de Proyectos de Biocombustibles de ARPEL, 2009.
- [2] ASTM Standard D6751 (2012). Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate



- Fuels. West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D6751-12, www.astm.org.
- [3] Molina. "Estudio de la composición y estabilidad de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales limpios y procedentes de aceites de fritura".
- [4] MOLINA, C. (2012).. España: Universidad de La Laguna.
- [5] CHHETRI, A., WATTS, C. y RAFIQU, M. (2008). Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies* 2008, 1, p. 3 – p. 18.
- [6] SUDHIR, C., SHARMA, N. y MOHANAN, P. (2007). Potential of waste cooking oils as biodiesel feed stock. *Emirates Journal for Engineering Research*, 12 (3), p. 69 – p. 75.
- [7] ENCINAR, J., GONZÁLEZ, J. y RODRIGUEZ-REINAREZ, A. (2005). Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44 (15), p. 5491 – p. 5499.
- [8] BENJUMEA, P., AGUDELO, J. y RÍOS, L. (2009). Biodiésel: Producción, calidad y caracterización. Colombia: Universidad de Antioquia.
- [9] MOLINA, C. (2012). Estudio de la composición y estabilidad de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales limpios y procedentes de aceites de fritura. España: Universidad de La Laguna. Asdf
- [10] ANASTOPOULOS, G., ZANNIKOU, Y., STOURNAS, S. y KALLIGEROS, S. (2009). Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies* 2009, 2, p. 362 – p. 376.
- [11] FREEDMAN, B., PRYDE, E. y MOUNTS, T. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAACS*, No. 10, Vol. 61, 1638-1642.
- [12] KNOTHE, G., VAN GERPEN, J. y KRAHL, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press.
- [13] HASSANI, M., AMINI, G., NAJAFPOUR, G. y RABIEE, M. (2013). A Two-step Catalytic Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil. *International Journal of Engineering*. 26 (6). p. 563 – p. 570.
- [14] LEUNG, D. y GUO, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. 87 (10), p. 883 – p. 890.
- [15] ALPTEKIN, E. y CANAKCI, M. (2011). Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*, 90 (8), p. 2630 – p. 2638.
- [16] TICKELL, J. (2003). *From the Fryer to the Fuel Tank: The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel*. New Orleans. 3a edición. p. 64.
- [17] MONTENEGRO, M., SIERRA, F. y GUERRERO, C. (2012). Producción y caracterización de biodiesel a partir de aceite de pollo. *Informador Técnico (Colombia)*.
- [18] PEDRERO, S. (2008). Viabilidad técnica y económica de la implementación de una planta de producción de biodiesel. Chile: universidad de Chile.
- [19] WOŁOJ, D. (2011). Nuevas aplicaciones de la glicerina- Un análisis preliminar. Argentina: Universidad de Buenos Aires.
- [20] ZHANG, Y., DUBÉ, M., MCLEAN, D. Y KATES, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89, 1-16.
- [21] GALEANO, C. y GUAPACHA, E. (2011). Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos del pollo para

- la producción de un biocombustible (biodiesel). Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- [22]LIZANA, D. (2007). Prediseño de una planta piloto de biodiésel a partir de aceite reciclado de cocina con fines de I+D. España: universidad de Zaragoza.
- [23]PISALLERO, L. (2010). Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes. Facultad de Ingeniería Química. Argentina: Universidad Nacional del Litoral.
- [24]ROBALINO, C. (2009). Elaboración de un manual de operación de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de aceite vegetal. Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral
- [25]BENEDETTI, B. y HERNÁNDEZ, S. (2011). Análisis termoquímico del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma. Colombia. Revista virtual de los programas de ingeniería, No.3, Vol.2, 170-180.
- [26]PREDOJEVIĆ, Z. ŠKRBIĆ, B. (2009). Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils. J. Serb. Chem. Soc. 74 (8–9), 993–1007.
- [27]CASTRO, P., COELLO, J. y CASTILLO, L. (2007). Opciones para la producción y uso de Biodiesel en el Perú. Lima: Soluciones Prácticas.
- [28]VICENTE, A. (2012). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Badajoz: Universidad de Extremadura.
- [29]BADUI, S. (2006). Química de alimentos. México: Pearson Addison Wesley.
- [30]CIFUENTES, M. (2010). Obtención de biodiesel a partir de aceite usado de cocina por transesterificación en dos etapas, con dos tipos de alcoholes, Santa Fe de Bogotá: Universidad Libre.
- [31]SULISTYO, H., RAHAYU, S., WINOTO, G. y SUARDJAJA, I. (2008). Biodiesel production from high iodine number candlenut oil. World Academy of Science, Engineering and Technology Vol.2, 12-23.
- [32]VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D. y KNOTHE, G. (2004). Biodiesel Production Technology. Estados Unidos: NREL.
- [33]HIDALGO, F., ZAMORA, R. Y ALAIZ. M. (1991). Modificaciones producidas en las proteínas alimentarias por su interacción con lípidos peroxidados: I. Química radicalaria de los ácidos grasos poliinsaturados, C.S.I.C. Vol. 42, 379-386.
- [34]FENNEMA, O. (2000). Química de los alimentos, Zaragoza: ACRIBIA, S. A.
- [35]SYKES. P. (1985). Mecanismos de reacción en química orgánica. Barcelona: Reverté S.A.
- [36]BELITZ, H. y GROSCH, W. (1997). Química de alimentos, Zaragoza: ACRIBIA.
- [37]ZULETA, E., RIOS, L. Y CALDERÓN, J. (2012). Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiésel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices. Ingeniería y Competitividad, Volumen 14, No. 2, p. 83 – 90.
- [38]HERRERA, J. y VELEZ, J. (2008). Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de Frituras para la obtención de un combustible (biodiesel), Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.



- [39]VIVAS, A. (2010). Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino. Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- [40]REATEGUI, W., SALAS, F. (2013). Estudio del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir del aceite de palma en un reactor por lotes. Producción + Limpia, No.1, Vol.8, 119-134.
- [41]QUEZADA, J (2007). Evaluación de la energía de combustión y otros parámetros físico-químicos del biodiesel obtenido a partir de cinco aceites vegetales, Honduras: Zamorano.
- [42] CORPODIB (CORPORACIÓN PARA EL DESARROLLO INDUSTRIAL DE LA BIOTECNOLOGIA Y PRODUCCIÓN LIMPIA). (2003). Programa estratégico para la producción de Biodiesel - combustible automotriz partir de aceites vegetales. Bogotá: CORPODIB