

PROCESO SEMICONTÍNUO EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS DE SEMILLA DE ALGODÓN

Morales, W. G.; Dagnino, P.; Diaz, A.; Polich, N.; Sequeira, A.; Chamorro, E.
Grupo de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOB)
Facultad Regional Resistencia – UTN – French 414 C.P. 3500 – Resistencia
Tel. 03722-432928 – Fax 03722-432683 e-mail: wmorales@frre.utn.edu.ar

Resumen

Se presentan en este trabajo los resultados del estudio del proceso de obtención de metil ésteres a partir de aceite crudo de semillas de algodón, al que se somete a un pretratamiento de desgomado, secado y esterificado utilizando un reactor batch en el que se aplica un proceso semicontinuo de dos etapas. Se evaluaron las condiciones de reacción tales como cantidad de catalizador, exceso de alcohol y tiempo de reacción.

En la reacción de transesterificación se evaluó la utilización de 0,74 % y 0,84 %, en peso, de hidróxido de sodio como catalizador en función a la masa de aceite y una relación metanol:aceite de 4,5:1, lo que representa un exceso del 50 % de la cantidad estequiométrica requerida.

Se encontró que los ensayos realizados con 0,84 % de catalizador en función a la masa de aceite presentan mayor conversión, lo que pudo observarse mediante cromatografía gaseosa y en placa. En cuanto a la relación de alcohol:aceite de 4,5:1 dio muy buenos resultados logrando una disminución respecto a la recomendada por la bibliografía de 6:1, al igual que la disminución del tiempo de reacción de 60 minutos a 15 minutos por batch, realizando dos batch se demoró 30 minutos en total.

Palabras claves: Transesterificación, ésteres metílicos, triglicéridos, biodiesel.

1. Introducción

Los metil ésteres obtenidos por transesterificación de triglicéridos provenientes de aceites vegetales y grasas animales ha adquirido gran importancia como combustibles alternativos (Fangrui y col. 1999), (Nizihe y col. 2007), aptos como sustituyentes parciales o totales del gasoil en motores diesel, sin que resulte necesario conversión, ajuste o regulación especial del motor. Técnicamente el biodiesel consiste en ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos naturales.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA/EE.UU.) tiene registrado al biodiesel para utilización como combustible puro (100 % de biodiesel, o B100), como mezcla-base (con 20% de biodiesel y el resto de gasoil, B20), o como aditivo de combustibles derivados del petróleo en proporciones del 1 % al 5 % (IRAM 6515-1, 2003), (Romano y col., 2005). La gran fortaleza que representa el biodiesel como combustible radica en la posibilidad de ser obtenido a partir de cultivos que, en nuestro país son abundantes como la soja y el girasol entre otros, y particularmente en la región NEA el algodón. Además presenta grandes ventajas con respecto a los combustibles fósiles ya que es una alternativa renovable que implica una independencia al abastecimiento y a la variación en los costos del petróleo siendo también biodegradable y generando menores emisiones contaminantes (Nizihe y col. 2007), (Romano y col., 2005).

En la provincia del Chaco el aceite de semillas de algodón no es utilizado con fines comestible, en particular la semilla de algodón, dado su abundancia llega a constituir un

desecho de la industria textil y en muchos casos se la elimina mediante incineración a cielo abierto, en otros lugares y solo en pequeñas porciones, se utiliza el aceite de algodón para realizar mezclas con otras clases de aceites, ya que presenta serias dificultades para su refinado. Asimismo, en la obtención de metil ésteres se requiere de etapas adicionales previas a la reacción de transesterificación (Morales y col 2008).

La reacción de transesterificación, puede llevarse a cabo por diferentes vías, la más común de ellas es utilizando reactores de tipo batch. Con este tipo de reactores, existen varias investigaciones realizadas en las cuales se evalúan las diferentes condiciones de transesterificación (Leevijit y col., 2007), (Romano y col., 2005), (Fangrui y col. 1999), las variables típicas de reacción incluyen una relación molar de 6:1 metanol:aceite, agitación vigorosa, temperatura de 60 °C a 90 °C a presión atmosférica y la cantidad de catalizador ronda en el 1 %, en peso, de la masa total de la fuente oleosa. Otra vía de transesterificación es la utilización de reactores continuos mediante catálisis heterogénea, que en general resulta más costosa, debido a la fuente de síntesis del catalizador como el reactor en sí mismo y requieren largos periodos de reacción (Furuta y col. 2006).

Una de las particularidades que presenta el aceite crudo de algodón como fuente oleosa para la obtención de metil ésteres es la amplia variabilidad de sus parámetros, fundamentalmente la acidez, debida al contenido de ácidos grasos libres y la humedad, en algunos casos la presencia de gomas también constituye una dificultad ya que impide la producción de biodiesel dando lugar a la formación de jabones en catálisis alcalina o el consumo del catalizador por parte de las gomas en caso de catálisis ácida (Sequeira y col. 2007). Ante este fenómeno y con la intención de estandarizar la calidad de la materia prima para la obtención del biodiesel a partir de aceite crudo de algodón se han presentado investigaciones en las que se plantean procesos de desgomado, secado y esterificado (Morales y col. 2008) como paso previo a la transesterificación.

En el presente trabajo se han realizado ensayos en un reactor batch con las adecuaciones necesarias para convertirlo en un proceso semicontinuo, batch de dos etapas, con el objeto de reducir tiempos de reacción y la relación alcohol: aceite. Se lograron buenos resultados con una relación alcohol: aceite de 4,5:1 cuando lo recomendado por la bibliografía es de 6:1 (Nizihe y col. 2007) y se evaluó también la disminución de la cantidad de catalizador.

2. Objetivo

El objetivo del presente trabajo es evaluar la factibilidad técnica de implementar un proceso semicontinuo en la transesterificación, con catálisis alcalina, de triglicéridos de semilla de algodón, utilizando un reactor batch en dos etapas.

3. Metodología

3.1 Materiales

Las muestras de aceite de algodón, provenientes de cooperativas ubicadas en la zona norte de Santa Fe y oeste del Chaco, Argentina, fueron extraídas por prensado en frío, a partir de fuentes heterogéneas de semillas de algodón.

Las reacciones de transesterificación se realizaron en un balón de vidrio, construido con este propósito en particular, dotado de dos tubuladuras laterales, la inferior para la extracción del glicerol y la superior para recuperación de metanol utilizado en exceso,

equipo completo para la transesterificación tiene incorporado control de temperatura y agitador magnético para lograr una buena homogeneización de la reacción.

Los reactivos para análisis son n-hexano, éter sulfúrico, estándares de esteres metílicos: palmítico, oleico y linoleico y permanganato de potasio y para las reacciones de transesterificación y pretratamiento son metanol, hidróxido de sodio, ácido fosforito y ácido sulfúrico todos adquiridos de fuentes comerciales.

3.2 Método

3.2.1 Pretratamiento

Cada aceite crudo de algodón, ingresado es caracterizado realizando las siguientes determinaciones analíticas: densidad relativa según Norma IRAM 5504, viscosidad utilizando viscosímetro digital NDJ-8S modelos Brookfield LDV-E según Norma IRAM 5506; índice de Refracción, según Norma IRAM 5505:2005 (ISO 6320:2000); determinación de la humedad y materias volátiles, según Norma IRAM 5510:2005 (ISO 662:1998); acidez, según Norma IRAM 5512/1998; determinación del contenido de gomas por precipitación ácida de las gomas presentes en la muestra (Lee R., 1969), en función a esta caracterización se realizó el pretratamiento correspondiente según investigaciones previas (Morales y col., 2008).

Este pretratamiento consistente en las siguientes etapas: desgomado (mediante tratamiento térmico con solución de ácido fosfórico), secado (mediante vacío a 70 °C) y esterificado (mediante ácido sulfúrico como catalizador y metanol en exceso de 15 moles durante una hora a 70 °C). El objetivo del desgomado es lograr un contenido de gomas inferior a 3,5 %, con el secado se elimina la humedad remanente logrando una materia prima con humedad inferior al 0,1 g /100 g de aceite y por último con la esterificación se redujo el contenido de ácidos grasos a valores inferiores a 1 g /100 g de aceite. De esta forma se logra una materia prima de calidad siempre homogénea a la entrada del reactor, necesaria para que la transesterificación ocurra sin inconvenientes, alto grado de conversión y buena calidad de producto .

3.2.2 Catalizador

En este caso el catalizador se suministró como metóxido de sodio obtenido a partir de una reacción previa de hidróxido de sodio con metanol y se adicionó por separado a cada etapa de transesterificación. El uso del metóxido como catalizador y reactivo al mismo tiempo responde a condiciones propias de la reacción de transesterificación.

Se realizaron ensayos con dos cantidades de catalizador 0,74 % y 0,84 %, en peso, respecto de la masa del aceite, manteniendo en ambos casos el mismo exceso de alcohol 50 % de la cantidad estequiométricamente requerida .

3.2.3 Transesterificación 1ª Etapa

La reacción de Transesterificación de 1ª Etapa fue realizada en el reactor de doble tubuladura lateral de 100 ml de capacidad mencionado anteriormente, a presión atmosférica, provisto de un refrigerante a reflujo para la condensación de los vapores de metanol, agitación magnética y una manta calefactora en contacto directo con el mismo , en cuanto a las tubuladura inferior destinada a la separación del glicerol y la superior destinada a la separación del metanol, las mismas se mantuvieron cerradas durante el periodo de reacción.

En primer lugar se precalentó 50 gramos del aceite estandarizado mediante el pretratamiento a 60 °C, temperatura cercana al punto de ebullición del metanol. En esta primera etapa se realiza la reacción de los triglicéridos con la fracción de metanol estequiométricamente requerida, en forma de metóxido, adicionando lentamente al

aceite 3 moles, es decir 7 ml, a la temperatura de precalentamiento y agitación suave. Una vez terminada la adición del metóxido al aceite se continúa con agitación enérgica y calentamiento constante entre 65 °C y 70 °C. Luego de transcurrido 15 minutos, se detuvo la agitación manteniendo constante el calentamiento entre 65 °C y 70 °C, se dejó decantar 1 minuto, de manera que se produzca la separación del glicerol formado, fase inferior y se extrae el mismo por la tubuladura destinada a tal fin. Se evaluó el contenido de metanol que se estaría perdiendo al retirar el glicerol.

Dado que la reacción de transesterificación es reversible, lo cual indica que el desplazamiento de la misma en dirección a los productos se ve favorecido colocando exceso de uno de los reactivos o realizando la extracción de uno de los productos, se utilizó mínimo exceso de metanol y además se extrajo el glicerol formado a los 15 minutos de reacción, por lo que se diseñó una secuencia operativa para transformar los triglicéridos en ésteres metílicos, que consta de dos etapas, cada una de 15 minutos.

3.2.4 Transesterificación 2ª Etapa

Una vez retirado el glicerol obtenido en la etapa anterior, se agregó el resto de metóxido, 1,5 moles, es decir 3,5 ml que corresponden al 50 % del exceso de metanol, nuevamente se enciende la agitación, luego de transcurrido 15 minutos se da por finalizada la reacción se suspenden la agitación y el calentamiento, se deja decantar y se separan el biodiesel y el glicerol. Se procede a recuperar el metanol del glicerol. La temperatura de reacción, en ambas etapas se mantuvo entre 65 °C y 70 °C constantemente.

Se estudió el efecto del tiempo de reacción, relación metanol/aceite, concentración de catalizador.

3.2.5 Análisis de los resultados

Se realizó la caracterización físico química del biodiesel obtenido determinando la viscosidad, índice de refracción, densidad y punto de inflamación, según normas estandarizadas IRAM 6515-1 (2003). El rendimiento en conversión se determina mediante cromatografía en placa y gaseosa (TLC / GC – FID).

La cromatografía en placa delgada (TLC) se realizó usando sílica gel recubierto sobre aluminio con indicador de fluorescencia, la capa delgada de 0,25 mm y diámetro de poro medio de 60 Å la fase móvil utilizada fue n-hexano-éter etílico en las proporciones 90:10 y MnO_4K como agente cromógeno para visualizar los componentes de la mezcla. Las placas cromatograficas son Merck TLC 20x20 cm Silica gel 60 F₂₅₄.

El grado de conversión de cada una de las reacciones fue seguida por cromatografía gaseosa equipada con columna DB-1 (0,53 mm ID x 1,5 µm espesor de film). Se usó nitrógeno como gas carrier a un caudal de 1 ml/min. El programa de temperatura comenzó con 100 °C, con un primer rango de 5 °C/min se calienta hasta 125 °C, manteniendo por 1 minuto comenzando con un segundo rango de 20 °C/min calentándose hasta 300 °C manteniéndose a esta temperatura por 10 minutos, detector FID a 310 °C e inyector a 290 °C. La cromatografía gaseosa se condujo en un Cromatografo Shimadzu GC-14B acoplado a un integrador Shimadzu C-R6A Cromatopack.

4. Resultados

Los aceites utilizados presentan propiedades fisicoquímicas promedio que se muestran en la Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los aceites.

De acuerdo a los datos que arroja la Tabla 1 se observa que los aceites crudos poseen una gran variedad de tenores de acidez, contenido de gomas y humedad sin embargo luego de someterlos al pretratamiento (Morales y col., 2008) los mismos cumplen con las características necesarias para transesterificarlos según se indica en diversas fuentes literarias (Leevijit y col., 2007), (Romano y col., 2005). Las variaciones observadas aseguran la obtención de metil ésteres en condiciones de ser utilizados como biocombustibles y justifican claramente el pretratamiento anterior a la transesterificación.

TABLA 1: Propiedades fisicoquímicas de aceites

Propiedades	Aceites Crudos	Valores de literatura	Aceites Pretratados
Densidad relativa, 20 °C	0,906 - 0,924	0,918 - 0,926	0,919 - 0,923
Viscosidad a 40 °C	51,3	35,7	36,1
Acidez, g/100g	0,72 - 18,0	0,20-0,24	0,49 - 0,94
Humedad, g/100g	0,15 - 0,50	< 0,1	0,10 - 0,08
Índice de refracción	1,4685 - 1,4720	1,4642	1,4685 - 1,4720
Contenido de gomas	1,00 - 16,98	< 2	< 3,5

De los ensayos realizados solo se presentan los mas característicos Figura 1 y Figura 2, en los cuales variando la cantidad de catalizador y manteniendo constante la concentración de metanol, se observa que en la Transesterificación 1ª Etapa la máxima cantidad de ésteres metílicos es del 60 % independientemente de la cantidad de catalizador utilizado. En ambos casos tanto para los ensayos realizados con 0,74 % de catalizador, Figura 1, como para los realizados con 0,84 % de catalizador, Figura 2, se observan conversiones totales que alcanzan un máximo de un 95 % de biodiesel. Sin embargo solamente para un caso utilizando 0,84 % de catalizador, Figura 2, se observa que la conversión total esta por debajo del 80 % de biodiesel, mientras que utilizando 0,74 % de catalizador, Figura 1, en dos casos se obtuvo una conversión total por debajo del 80 % de biodiesel y en tres casos no se alcanzo un 90 % de conversión. Puede observarse que es más conveniente la utilización de 0,84 % de catalizador que de 0,74 % de catalizador.

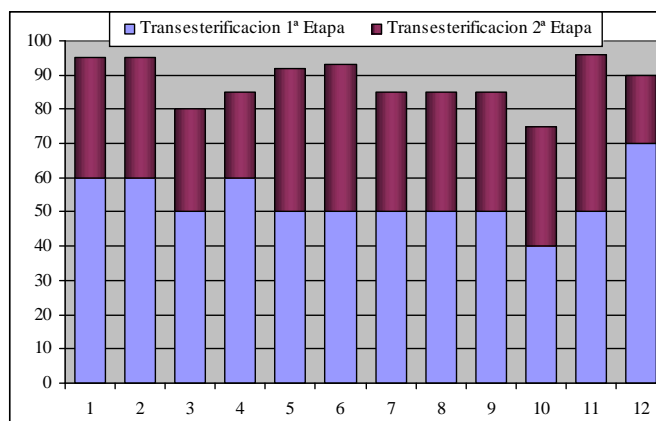


FIGURA 1: Conversión de triglicéridos a metiles ésteres, según etapas de Trnsesterificacion con 0,74 % de catalizador (NaOH).

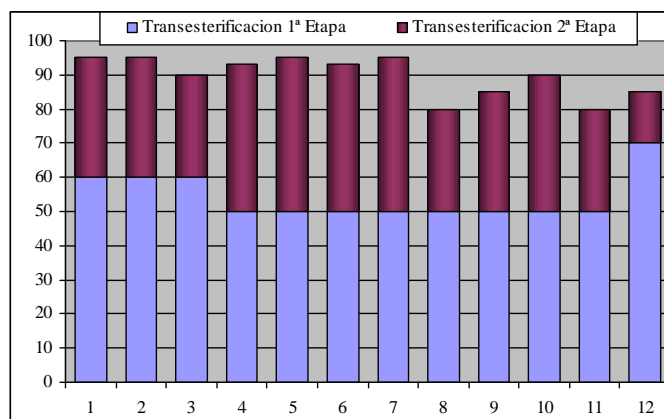


FIGURA 2: Conversión de triglicéridos a metiles ésteres, según etapas de Transesterificación con 0,84 % de catalizador (NaOH).

Se destaca que cuanto mas alta sea la acidez inicial del aceite mayor serán las cantidades necesarias de alcohol para la etapa de esterificación perteneciente al pretratamiento. Este aceite ya tratado contiene una porción de metil ésteres y de metanol remanente, lo que es beneficioso para la etapa de transesterificación posterior, consiguiendo con ella conversiones a ésteres metílicos de hasta un 95 %. Es por ello que se observaron conversiones de 95 % sin importar las concentraciones del catalizador para aceites que poseían valores de acidez altos (mayores a 10 g de ácido Oleico/100g de aceite).

Al realizar la evaluación de la cantidad de metanol que acarrea el glicerol extraído en la Transesterificación 1ª Etapa, mediante una destilación simple, se concluyó que de aproximadamente 5 g de glicerol extraídos en esta etapa pueden destilarse en promedio 0,1 ml de metanol, lo que constituye un 1,43 % del metanol utilizado en la misma . Por lo cual la extracción de glicerol en la Transesterificación 1ª Etapa no entorpece el exceso de metanol requerido en la Transesterificación 2ª Etapa.

Para finalizar el proceso, luego de separado el glicerol final se somete tanto al biodiesel como al glicerol a una destilación simple para recuperar el metanol utilizado en exceso.

5. Conclusiones

Del análisis realizado se concluye que con una materia prima tratada de manera que cumpla con los parámetros indicados, es posible la utilización de 0,84 %, en peso, de catalizador en función a la masa de aceite con un exceso de metanol del 50 % , y un tiempo total de reacción de 30 minutos, permitiendo alcanzar conversiones totales superiores en promedio a un 90 % de biodiesel . También se observa la posibilidad de introducir algunos cambios al proceso si la acidez del aceite es alta, dado que la reacción de transesterificación puede ser llevada a cabo con una menor cantidad de catalizador que las evaluadas, debido a que cuenta con metanol remanente de las etapas anteriores.

Si bien todo el proceso de obtención de biodiesel que se presenta en este trabajo se aparta del tradicional introduciendo nuevas etapas como las correspondientes al

pretratamiento, es posible considerar que la implementación de un proceso semicontinuo en la transesterificación dividido en dos etapas de 15 minutos cada una constituye una alternativa viable para la obtención de metil ésteres de triglicéridos de semilla de algodón, utilizando un reactor batch con catálisis alcalina.

6. Bibliografía

- Bailey, E. A. (1984). Aceites y Grasas Industriales, 2ª edición, pp. 122 -125. Editorial Reverté, S.A., España
- Fangrui, Ma.; Milford A.; Hanna (1999) Biodiesel production: a Review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. (2006). Biodiesel fuel production with solid amorphous - zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy*, 30, 870 - 873.
- IRAM 6515-1 (2003).
- Leevijit, T.; Tongurai, C.; Prateepchaikul, G.; Wisutmethangoon, W. (2007) Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. *Bioresource Technology*, 99, 214–221.
- Morales, W.; Dagnino, P.; Díaz, A.; Sequeiro, A.; Chamorro, E. (2008) Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 12, 06.95-98.
- Nezihe, A.; Aysegul, D. (2007) Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, 86, 2639–2644.
- Romano, S. D.; González Suárez, E.; Laborde M. A.; (2005) *Combustibles Alternativos*. Ed.1era. Buenos Aires, Ediciones Cooperativas.
- Sequeira, A.; Chamorro, E.; Morales, W.; Dagnino, P.; Cáceres, M.; Díaz, A. (2007) Estudio Experimental Sobre La Optimización de la Conversión de Aceite de Algodón en Biodiesel. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 11, 01.43-43.