

TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICERIDOS DE ALGODÓN CATALIZADA POR ALCALIS

W. G. Morales¹, P. Dagnino¹, A. Diaz¹, A. Sequeira¹, E. Chamorro¹, E. Herrero²

¹Grupo de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBIO)

Facultad Regional Resistencia – UTN – French 414 C.P. H3500CHJ – Resistencia

Tel. 03722-432928 – Fax 03722-432683 e-mail: wmorales@fre.utn.edu.ar

²Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ),

Facultad Regional Córdoba – UTN- Cruz Roja Argentina esq. Maestro López, Ciudad Universitaria, C.P. X5016ZAA,
Córdoba citeq@scdt.fc.utn.edu.ar

RESUMEN: En el presente trabajo se muestran los estudios de transesterificación alcalina de aceite de algodón pre-tratado para la obtención de biodiesel. Se determinó la cantidad mínima de hidróxido de sodio, las condiciones de temperatura y la relación de alcohol metílico: aceite, necesarios para una conversión superior al 90 %. El aceite fue previamente desgomado, secado y esterificado ácido con metanol. La reacción se realizó en un reactor batch y se evaluó el grado de conversión por cromatografía TLC y gaseosa. Se probaron concentraciones 0,12, 0,14, 0,16 y 0,18 molares (moles) de catalizador, con exceso de metanol del 33 % y 66 % respecto a la estequiometría de la reacción. La mejor conversión lograda fue con 0,18 moles de catalizador y 33 % de exceso de metanol.

Palabras clave: catálisis homogénea, transesterificación, aceite de algodón.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel, que es sintetizado a partir de aceites vegetales, es actualmente una alternativa al combustible diesel ya que el mismo se obtiene a partir de recursos renovables (Gerper, 2005), a esto se le suma el hecho que tiene menores emisiones contaminantes que el diesel de origen fósil (del petróleo). También es biodegradable y contribuye a disminuir el efecto invernadero de los gases o de sulfuros a la atmósfera (Carraretto et al., 2004). El biodiesel se obtiene a través de una reacción de transesterificación, donde se desplaza un grupo alcohol por otro en un ester, específicamente se produce entre un triglicérido y un alcohol de bajo peso molecular para dar una mezcla de metil ésteres y glicerol como coproducto. Uno de los propósitos más importantes de este estudio es reducir el costo de su producción con el incremento de la calidad del mismo. Los parámetros más importantes en esta síntesis son la temperatura y tiempo de reacción, la cantidad de catalizador y la relación molar de alcohol:aceite (Vicente et al., 2005). La transesterificación puede ser promovida vía reacción catalítica o no catalítica. Las catalíticas pueden ser alcalinas, ácidas o enzimáticas. Los mejores resultados reportados son las alcalinas, donde el biodiesel puede ser producido a bajas temperaturas y cortos tiempos, en cambio la catálisis ácida requiere altas temperaturas y largos periodos de tiempo (Ma y Hanna, 1999).

La obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal virgen (por ejemplo aceite virgen de soja o girasol) tiene un costo mayor a la obtención de diesel de petróleo. Esto hace necesario explorar nuevos caminos para reducir el costo del biodiesel. Ante esta situación, tienen especial interés el desarrollo de procesos a partir de materias primas alternativas. El uso de aceite de algodón para producir biodiesel es un camino prometedor e importante para reducir los costos. Además, el uso de la semilla de algodón abre nuevos caminos para otras industrias, como la de alimentos balanceados, ya que esta semilla como materia prima para alimento balanceado confiere a la carne del animal un gusto no deseado, sin embargo el pellet que posee mínimos tenores de aceite ya no presenta el mencionado problema (Knothe, 2005).

Es necesario considerar las propiedades del aceite crudo de algodón que es diferente al de otros aceites vegetales y al de aceite de algodón refinado, entre ellos el contenido de gomas, el complejo coloreado, la acidez y la humedad, por mencionar las más importantes para la síntesis de biodiesel (Azcan, 2007).

Existen numerosos trabajos desarrollados con diferentes tipos de aceites vegetales para la obtención de biodiesel, no así para aceite de algodón.

No ha sido reportada aún la optimización de la metanolisis del aceite crudo de algodón para la obtención de biodiesel a escala laboratorio, siendo la misma necesaria para poder abordar la producción industrial de biodiesel a partir de ese aceite.

Anteriormente hemos reportado (Sequeira et al., 2007) la metodología para esta síntesis sin tratamientos previos, con aceite crudo, llegando a una solución donde para cada aceite se requiere un tratamiento diferente, variando cantidades de catalizador y relación molar alcohol:aceite, este desarrollo es válido para economizar en pre tratamientos, pero no para un reactor estándar donde se quiere obtener un producto de óptima calidad siempre homogéneo.

En este trabajo se informa las condiciones de temperatura, cantidad de catalizador y relación alcohol:aceite para transesterificar un aceite que se halla tratado previamente con un desgomado, secado y esterificado con metanol catalizado

con ácido sulfúrico. En trabajos ya presentados (Morales et al., 2008) se planteó el tratamiento previo que debe realizarse al aceite para llegar a características estándares para la transesterificación alcalina, se halló que los procesos más importantes son el desgomado y la disminución de la humedad y del tenor de ácidos grasos libres, para este último caso se propuso realizar una esterificación con metanol catalizada por ácido. Como resultado de este tratamiento, los ácidos grasos libres se transforman en metil ésteres. Éstos, junto al metanol utilizado en dicha reacción, permanecen con el aceite ocasionando una disminución en el exceso de metanol mencionado por la literatura (Morales et al., 2008), quien recomienda utilizar la relación alcohol a lípido 6:1 para lograr un alto grado de conversión en una reacción reversible de transesterificación. En consecuencia de los ensayos realizados, se halló que con aceite tratado, que ya posee metanol, es suficiente sólo una relación de 4:1.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Las muestras de aceite de algodón extraído por prensado en frío provienen de cooperativas ubicadas en la zona norte de Santa Fe y oeste del Chaco, Argentina. El metanol, hidróxido de sodio y estándares de metil ésteres de ácidos grasos fueron adquiridos de fuentes comerciales.

La reacción de transesterificación se realizó en un balón de vidrio, el sistema fue equipado con control de temperatura y agitador magnético para lograr una buena homogeneización de la muestra. El análisis de las propiedades de las muestras de aceite y biodiesel obtenido fue realizado según normas estándares. Las muestras de biodiesel fueron analizadas por cromatografía en capa delgada (TLC) y gaseosa.

Transesterificación

La reacción de transesterificación fue realizada sobre manta calefactora y agitación magnética durante 60 minutos. La relación molar de la reacción fue de 4:1 y 5:1 alcohol a aceite. La reacción de transesterificación se realizó en presencia de NaOH como catalizador con relaciones molares de 0,12, 0,14, 0,16 y 0,18, todas ellas a la temperatura de 90 °C. Se preparó primero la mezcla alcohol-catalizador y sobre ella se agregó el aceite, se colocó un refrigerante a reflujo para evitar la pérdida de metanol y trabajar a presión atmosférica. Se realizaron ensayos con 12 muestras diferentes de aceite de algodón.

Separación del biodiesel de la mezcla de reacción

Finalizado el tiempo de reacción (60 minutos) se detuvo la calefacción y la agitación, se dejó decantar durante 5 minutos y se retiró el glicerol por la parte inferior del reactor. Ambas fases biodiesel y glicerol por separado son tratadas para recuperar el metanol utilizado en exceso.

Análisis por cromatografía en placa y cromatografía en placa delgada

El biodiesel formado y el resto de aceite sin reaccionar fue analizado por cromatografía en placa delgada (TLC) 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- eter etílico en las proporciones 90:10. Se utilizó MnO_4K_2 como agente cromógeno para visualizar las manchas.

El grado de conversión de cada una de las reacciones fue seguida por cromatografía gaseosa. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 14B, con una columna de tipo Mega Bore DB-1 (0,53mm ID x 1,5 µm espesor de film). Se usó nitrógeno como gas carrier a un caudal de 1 mL/min y la siguiente programación de temperatura: 100 °C, durante 1 minuto, con un primer rango de aumento de temperatura de 5 °C/min hasta alcanzar 125°C, allí se mantuvo por 1 minuto y luego en un segundo rango se aumentó la temperatura 20 °C/min hasta alcanzar 300 °C manteniéndose a esta temperatura por 10 min. La temperatura del inyector fue de 290°C y la del detector (FID) 310°C.

La composición de los ésteres metílicos fue determinada por GC-MS (fig.2.), usando un cromatógrafo gaseoso Agilent 6890, con detector selectivo de masas Agilent 5973, columna capilar de tipo HP MS 5 (30m x 0,25 mm x 0,25 mm) e inyector split/splitless, de inyección automática, ALS Agilent 7683. Librería NIST Mass Spectral Search Program, versión 1.6d. Las condiciones de trabajo fueron: inyección 0,2 µL, el puerto de inyección contaba con una temperatura de 290 °C, el horno se había dispuesto inicialmente a 100 °C durante 1 minuto con un incremento de 5 °C por minuto hasta alcanzar 125 °C temperatura la que se mantuvo durante 1 minuto, luego se aumentó la temperatura con un incremento de 20 °C por minuto hasta alcanzar 300 °C,

Determinaciones de propiedades físicas del aceite y biodiesel

Se determinó la densidad relativa, viscosidad, punto de inflamación, acidez y humedad a las muestras de aceite de algodón, de acuerdo a métodos estándares. Para el biodiesel se determinó la densidad, viscosidad, flash point también bajo normas estándares.

Recuperación de metanol

Una vez terminada la reacción de transesterificación se separó el glicerol, inmediatamente se conecta a un condensador y una bomba de vacío, de esa forma se recupera el metanol en ambas fases por separado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades del aceite de algodón

Se determinó que los parámetros más importantes para la transesterificación son la humedad (g de agua/100 g de muestra) y la acidez expresada como gramos de ácido oleico / 100 g de muestra, pero en los aceites analizados estos valores no eran apropiados para la reacción, por lo que fueron sometidos a secado y esterificación previa.

Las propiedades físicas experimentalmente halladas se muestran en la Tabla 1, los cuales son coherentes con datos de literatura.

Propiedades	Resultados experimentales	Valores de literatura
Densidad relativa, 20 °C	0,9061 - 0,9237	0,918-0,926
Viscosidad, a 40 °C	51,3	35,7
Acidez, g/100g	0,72 - 18,0	0,20-0,24
Humedad, g/100g	0,15 - 0,50	
Índice de Refracción	1,4685 - 1,4720	
Contenido de Gomas	1,00 - 16,98	

Tabla 1: Propiedades físicas de aceite de algodón

El análisis por GC-MS, reveló que todos los ésteres presentaban la siguiente composición de ácidos grasos: ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido oléico (C18:1) y ácido linoleico (C18:2). Con una mejor contribución de ácido linoleico en todos los ésteres, como puede observarse en la figura 1.

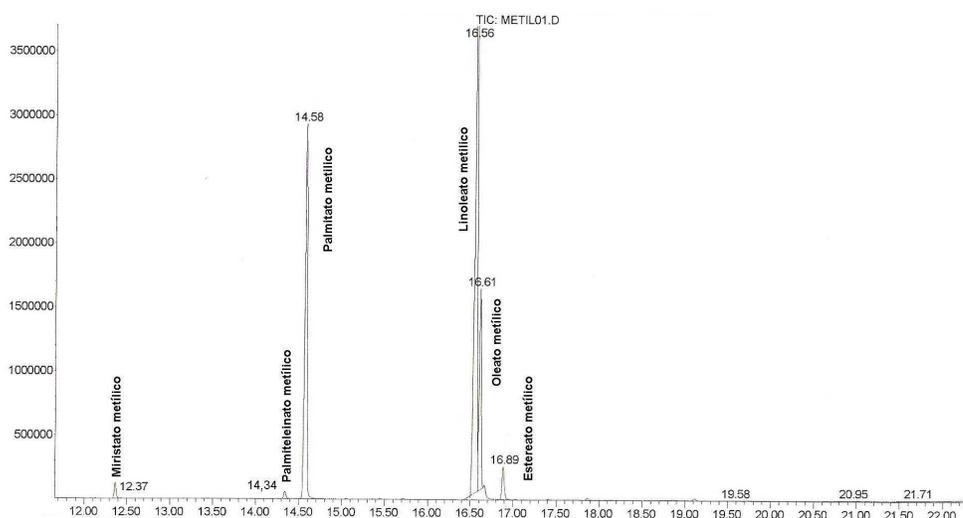


Figura 1: Espectro Masa de la obtención de metil ésteres de aceite de algodón.

La composición de ácidos grasos, expresados como ésteres metílicos, hallados por cromatografía gaseosa acoplado a un espectrofotómetro de masas, se observan en la tabla 2.

Ácidos Grasos	Porcentaje
Acido mirístico (C 14:0)	0,95 %
Acido palmítico (C 16:0)	30, 11 %
Ácido palmítoleico (C 16:1)	0, 55 %
Acido esteárico (C 18:0)	2,74 %
Acido oleico (C 18:1)	14,49 %
Acido linoleico (C 18:2)	50,58 %

Tabla 2: Composición del aceite de algodón determinado por esp. de masa

Obtención de biodiesel

Las reacciones de transesterificación fueron realizadas a temperaturas de 90 °C, tiempo de reacción 60 minutos y con diferentes relaciones molares catalizador (0,12, 0,14, 0,16 y 0,18 mol/mol de aceite). Se utilizaron muestras de aceite previamente tratados (desgomado, secado y esterificado) (W. Morales et al., 2008), por lo tanto inicialmente el mismo contenía algo de metil ésteres y metanol. Por este hecho se pudo bajar el exceso de metanol en la reacción de transesterificación. Para poder realizar este proceso se bajo la acidez del aceite a valores inferiores a 1 g/ 100 g de muestra, expresado como ácido oleico. Este valor es indicado en la literatura para no presentar dificultades para la catálisis alcalina.

Para evaluar el rendimiento de biodiesel después de la reacción y separación, se realizó la determinación del porcentaje de conversión a biodiesel respecto a la cantidad de aceite inicial, en la Figura 2 se puede observar los diferentes porcentaje de conversión logrados con 33 y 66 % de exceso de metanol, esta cuantificación se hizo a través de cromatografía en placa (Fig. 3) y gaseosa. Se realizaron determinaciones de propiedades físico-químicas del biocombustible obtenido, esto se muestra en la tabla 3. De los ensayos realizados tanto con la relación alcohol:aceite 4:1 como con 5:1, los mejores resultados fueron obtenidos con relación molar de catalizador 0,16 y 0,18, lo cual puede apreciarse en la Fig 2. De los ensayos realizados con relación alcohol:aceite 5:1 y las diferentes concentraciones de catalizador, no se obtuvieron mayores conversiones que con la relación 4:1 y catalizador 0,18; por lo que se opta por la concentración con menor cantidad de alcohol.

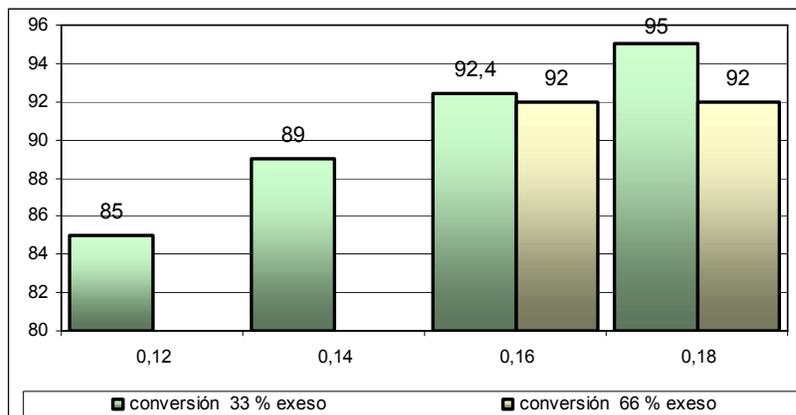


Figura 2: Porcentaje de conversión de Biodiesel en función de los moles de catalizador utilizando aceite previamente esterificado y 33 – 66 % exceso de alcohol



Figura 3: TLC Resultados de la obtención de metil ésteres de aceite de algodón, con diferentes cantidades de catalizador.

Propiedades de biodiesel

Propiedades del biodiesel, como la viscosidad, densidad, flash point, punto niebla se muestran en la tabla 3. Los valores obtenidos son coherentes con lo requerido por la norma IRAM 6515-1 para un B100, es decir 100 % biodiesel.

Valores similares de propiedades se hallaron utilizando 0,16 y 0,18 M de catalizador, por lo tanto se opta por la menor cantidad del mismo.

Propiedades	Unidad de medición	Resultados experimentales	Valores Norma IRAM 6515-1
Índice de Refracción		1,4500 - 1,4530	-
Densidad 15 °C	g/ml	0,8750 - 0,8816	0,875 - 0,900
Viscosidad 40°C	cp	3,54 - 4,84	3,5 - 5
Punto niebla	°C	6	1,0 - 3,0
Punto de inflamación	°C	164 – 180	> 100

Tabla 3: Propiedades físicas de metil ésteres de aceite de algodón

Temperatura y tiempo óptimos de reacción

Para la determinación de la temperatura óptima de reacción se realizaron ensayos a 60, 70 y 90 °C. Para este estudio todos los experimentos se utilizaron muestras de aceite de algodón sin tratamientos previos (Morales et al. 2008), por esta razón la relación molar de metanol:aceite fue de 6:1 y la cantidad de catalizador utilizado fue de 0,18 moles. Se extrajeron muestras a diferentes tiempos y se realizó cromatografía gaseosa y en placa para seguir la evolución de la conversión de triglicéridos en metil ésteres, los resultados se presentan a continuación.

Tiempo	% Conversión Biodiesel		
	60 °C	70 °C	90 °C
0	8	8	10
2	40	40	60
5	49	50	90
7	54	60	95
10	58	60	95
15	61	70	95
20	65	80	95
30	72	85	95
40	80	85	95
50	88	88	95
60	88	90	95

Tabla 4: Conversión a metil ésteres a diferentes tiempos y temperaturas

CONCLUSIONES

Se logró optimizar la obtención de biodiesel por transesterificación alcalina de aceite crudo de algodón. Los resultados experimentales de catálisis alcalina realizada con hidróxido de sodio, muestran como cantidad óptima la relación de 0,16 y 0,18 moles de catalizador, utilizando como aceite de partida aceite esterificado libre de humedad y gomas, logrando conversión del 95 % con 33 % de exceso de metanol, esto solamente puede suceder gracias a la presencia de metanol que acompañaba al aceite ya que se parte de aceite previamente esterificado con este alcohol.

Se concluye también que la reacción de transesterificación puede ser llevada a cabo a diferentes temperaturas, logrando una conversión máxima del 95% a 90°C en solo 7 minutos de reacción.

REFERENCIAS

- Azcan N., Danisman A. (2007). Alkali Catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuell* 86 2639-2644.
- Carraretto C., Maccor A., Mirandola A., Stoppato A., Tonon S. (2004). Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy* 29 2195-2211.
- Encimar J.M., J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513-522
- Gerper J. V. (2005). Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86 1097-1107
- Knothe G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86 1059-1070.
- Ma F., Hanna A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 1-15.
- Morales W., Dagnino P., Díaz A., Sequeira A., Chamorro E. (2008). Tratamiento de Aceite Crudo de Algodón para Transesterificación Alcalina. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* Vol. 12, 2008. Tema 6 pag. 95.
- Nezihe Azcan, Aysegul Danisman, Alcali catalyzed transesterification of cottoned oil by microwave irradiation, *Fuel* 86 (2007) 2639-2644
- 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 Energía Renovable y Medio Ambiente*, Volumen 11, pag. 43.
- Titipong Issariyakul, Mangesh G., Ajay K., Narendra N., Production of biodiesel from wast fryer grease using mixed methanol/etanol system, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 429-436
- Vicente G., Martínez M., Aracil J., Esteban A. (2005). Kinetic of Sunflower Oil Methanolysis. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 44 5447-5454.

ABSTRACT

In the present work, studies show alkaline transesterification of cottonseed oil pre-treated to obtain biodiesel. It was determined the minimum amount of sodium hydroxide, the temperature and the ratio of methanol: oil, necessary for a conversion above 90%. The oil was previously degummed, dried and acid esterified with methanol. The reaction was performed in a reactor Bach and assessed the degree of conversion by TLC and gas chromatography. Concentrations were tested 0.12, 0.14, 0.16, and 0.18 mole (mol) of catalyst with methanol excess of 33% and 66% on the stoichiometry of the reaction. The best conversion was achieved with 0.18 mole of catalyst and 33% excess of methanol.

Keywords: homogeneous catalysis- transesterification- cottonseed oil.