

## ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE LA OPTIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ACEITE DE ALGODÓN EN BIODIESEL

A. Sequeira, E. Chamorro, W. Morales, P. Dagnino, M. Cáceres, A. Díaz

Facultad Regional Resistencia – Universidad Tecnológica Nacional

Grupo de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBIO) – French 414 CP 3500 – Resistencia

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

**RESUMEN:** En el presente trabajo se profundizó en la obtención de biodiesel a partir de aceite de algodón de acidez variable (según su contenido de ácidos grasos libres), a través de un proceso batch de transesterificación alcalina. En una primera etapa se estudió la influencia de las variables tiempo y temperatura para luego, fijarlas y analizar la influencia de la relación molar aceite:alcohol y cantidad de catalizador. Se definieron tres niveles de cada una de estas variables. A través de un análisis estadístico se presentan las mejores condiciones para llevar a cabo la transesterificación alcalina de este aceite. Se encontró las condiciones necesarias para obtener biodiesel a partir de aceite de algodón crudo a través de una transesterificación alcalina, en algunos casos (acidez elevada) previo tratamiento ácido de la materia prima.

**Palabras clave:** biodiesel, alcoholisis, transesterificación, aceite de algodón.

### INTRODUCCION

El biodiesel es una mezcla de metil o etil ésteres obtenidos a partir de la transesterificación de aceite vegetal o grasa animal. La reacción de obtención requiere la utilización de un catalizador que puede ser tanto homogéneo como heterogéneo y un alcohol de bajo peso molecular, como el metanol y etanol [1].

El biodiesel es un combustible que puede reemplazar total o parcialmente a los de origen fósil en motores diesel con rendimientos comparables a estos últimos pero, con una contribución favorable al medio ambiente. Además, se origina en materia prima renovable, su combustión en motores diesel no contribuye al incremento del CO<sub>2</sub>, no se produce SO<sub>2</sub> y la combustión es más completa [2].

Actualmente se desarrollaron múltiples vías de síntesis de biodiesel utilizando catálisis homogénea o heterogénea, en ambos casos se pueden dar alcalina o ácida [3]; la más utilizada industrialmente es la catálisis homogénea alcalina, que utiliza hidróxido de sodio o potasio. Esta alternativa se complica cuando la materia prima posee alto contenido de ácidos grasos libres, ya que forman jabones con el catalizador [1]. En la búsqueda de materia prima económica, como aceite de fritura [4] [5] [6] se desarrollaron trabajos donde presentan tratamientos previos para bajar el contenido de ácidos grasos libres llegando finalmente a resultados satisfactorios.

La materia prima de partida son los triglicéridos constituyentes de aceites vegetales y grasas animales; en la Provincia del Chaco, una de las plantaciones más importantes es el algodón. Su semilla, luego del deslindado, queda con un contenido aproximado del 9 % de aceite. Las semillas seleccionadas se utilizan para siembra o para alimento de ganado, en este último caso presenta la dificultad que confiere sabor a la carne, por lo que esta alternativa no es muy utilizada. Dado la gran cantidad de esta semilla y el poco uso que se le da, el costo es muy bajo y en algunos casos se quema. No hay trabajos presentados en este campo que tengan aplicación industrial [7] [8].

En este trabajo se presenta el desarrollo de la metanólisis del aceite de algodón utilizando catalizador homogéneo hidróxido de sodio, en un proceso discontinuo. Se definieron como variables importantes del proceso la temperatura, el tiempo de reacción, la relación molar aceite: alcohol y la concentración de catalizador. Las dos primeras variables se analizaron separadamente; para estudiar las dos restantes se utilizó un diseño factorial con  $k = 2$  (diseño de experimento), es decir dos factores con 3 niveles, lo que da 9 (nueve) ensayos por muestra. Los factores elegidos para el experimento son: relación metanol/triglicérido y cantidad de catalizador [9]. Se repitió el ensayo para diferentes muestras de aceite de algodón.

### MATERIALES Y METODOS

Se definió como variable de entrada acidez y humedad del aceite y como variables de salida grado de conversión, conversión másica, densidad e índice de refracción del biodiesel.

#### *Pretratamiento*

Una de las características del aceite de algodón es la variabilidad en el contenido de ácidos grasos libres y la humedad, estos parámetros dependen del origen del mismo y las condiciones en que se halla la semilla a la hora de obtener el aceite, el deslindado de la misma. La primera etapa consiste en el acondicionamiento del contenido de ácidos grasos libres, para ello se procede a esterificar estos ácidos a través de una catálisis ácida y exceso de alcohol metílico. Para hallar la cantidad de alcohol se determina la acidez inicial y sobre ella se trabaja con tres niveles de exceso 8, 10 y 15 moles de alcohol. Se evalúa la eficiencia de la esterificación a través de la determinación de la acidez remanente del aceite.

#### *Transesterificación y purificación*

Posteriormente a la esterificación se separa el exceso de alcohol y, con el aceite cuya acidez es menor o igual a 2 g/100 g de muestra, expresado como ácido oleico, se continúa la transesterificación.

En un balón de reacción, conteniendo refrigerante a reflujo y termómetro, se coloca el alcohol metílico y el catalizador hasta total disolución del mismo, recién allí se agrega el aceite de algodón y se lleva la mezcla de reacción a 90 °C durante una hora, siempre con agitación vigorosa.

Los tres valores de exceso de metanol y cantidad de catalizador utilizadas para los nueve ensayos para cada aceite se muestran en la tabla 1.

Moles NaOH	0,18	0,20	0,22	0,18	0,20	0,22	0,18	0,20	0,22
% exceso de metanol	33	33	33	66	66	66	100	100	100

Tabla 1: Cantidades de metanol e hidróxido de sodio utilizados en los nueve ensayos

Transcurrido el tiempo se deja decantar y se separan las dos fases, la inferior del glicerol y la superior de los metil ésteres. Se pesan ambas fases para hallar la conversión másica. Luego se realiza dos lavados; con solución al 2% de ácido clorhídrico y con agua saturada con cloruro de sodio.

#### Análisis

Al biodiesel obtenido se lo analiza a través de cromatografía en placa y gaseosa, para hallar el grado de conversión, y se determinan parámetros de calidad como densidad, índice de refracción, acidez y pH.

La cromatografía en placa se utiliza para evaluar cualitativamente el grado de conversión de aceite de algodón en ésteres metílicos, se realiza sembrando 1µl de los patrones, tanto del aceite de partida como del biodiesel (con más de un 90 % de conversión expresado en porcentaje de ésteres metílicos) y de las muestras de biodiesel obtenido. Se utilizó Cromatofolios AL TLC 20 x 20 silicagel 60 F254, n-hexano: éter etílico (90:10) como eluyente y permanganato de potasio acidificado al 1% como revelador.

Para la cromatografía gaseosa se utiliza un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC 14B, con una columna del tipo MEGABORE DB-1 P/N 125-7032 de 1 m de longitud y film 1,5µm, se inyecta 0,2 µl de muestra y se utiliza la siguiente programación de temperatura: 100° C durante 1 minuto, luego se aumenta a 5° C por minuto hasta alcanzar la temperatura final de 300° C, en la que se permanece 10 minutos, la temperatura del inyector es de 320° C y la del detector (FID) 320° C. Se realizaron ensayos con muestras que fueron preparadas con 0,1 ml de biodiesel y diluidas con 0.9 ml de n-hexano.

Se realiza un análisis estadístico (utilizando el programa XLSTAT 2007).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Efecto del tiempo y la temperatura: se realizaron ensayos de obtención de biodiesel en reactor bach con aceite de algodón cuya acidez era menor a 2 g/100 g de muestra, expresado como ácido oleico, 100 % de exceso de alcohol y 0.22 M de catalizador. Se trabajó a 40, 60 y 90 °C, se tomaron muestras a los 30, 45 y 60 minutos, hallándose una relación directa con la temperatura. La velocidad de reacción fue mayor a 90 °C, hallándose una conversión mayor al 90 % en 45 minutos. El resto de los ensayos se realizaron a 90 °C de temperatura y para estandarizar se adoptó 60 minutos de reacción.

Efecto de la relación molar aceite:alcohol y concentración de catalizador: Los factores que se estudiaron en el análisis estadístico son el exceso de alcohol y cantidad de catalizador (Na OH). Las variables de salida o respuesta estudiada fueron grado de conversión y conversión másica de biodiesel luego de lavado.

#### Regresión Lineal

##### Grado de Conversión

El análisis de regresión lineal del grado de conversión en función del exceso de metanol y cantidad de NaOH muestra que el 85.7 % de la variabilidad se ve reflejada en el modelo.

El exceso de metanol es el factor con mayor efecto en el grado de conversión con un “p” valor menor al 0.0001 calculado con un 95% de confianza.

Las dos variables, tanto el exceso de metanol como la cantidad de NaOH, afectan positivamente en la respuesta (cuando aumentan, también lo hace el grado de conversión)

Las pruebas de correlación que se realizaron (Pearson) determinan que el exceso de metanol es el factor que significativamente influye en la respuesta con un R2 de 0.741 y un p valor menor al 0.0001

En el siguiente gráfico se aprecia el grado de conversión real en función de la predicción a través del modelo. Los puntos se sitúan alrededor de la recta de regresión.

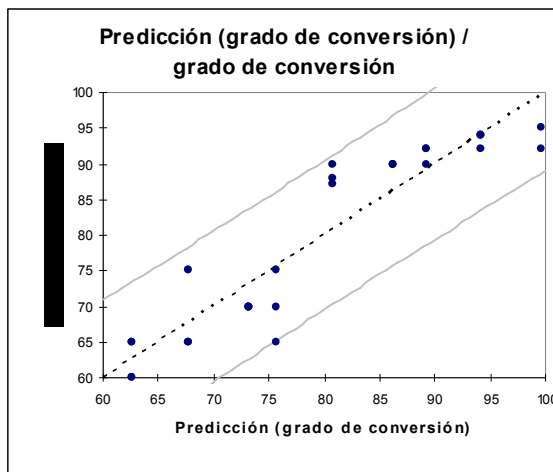


Figura 1: Diagrama del efecto sobre el grado de conversión

La ecuación del modelo del grado de conversión es el siguiente:

$$\text{Grado de conversión} = 2.87 + 0.395 * \text{Exceso metanol \%} + 55.092 * \text{NaOH (g)}$$

Parámetros del modelo:

Fuente	Valor	Desviación típica	T	Pr >  t	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)
Intersección	2.868	11.920	0.241	0.812	-21.734	27.471
Exceso metanol %	0.395	0.035	11.210	< 0.0001	0.322	0.468
NaOH (g)	55.092	12.435	4.431	0.000	29.428	80.756

Tabla 2: Datos del modelo. Se observa que la variable con más significación en el modelo es el exceso de metanol.

Conversión másica:

El análisis de regresión lineal de la conversión másica de biodiesel (masa de biodiesel/ masa mezcla inicial) en función del exceso de metanol y cantidad de NaOH muestra que el 67.7 % de la variabilidad se ve reflejada en el modelo.

La cantidad de catalizador es el factor con mayor efecto en la conversión másica con un  $p$  valor menor al 0.0001 calculado con un 95% de confianza.

Las dos variables, tanto el exceso de metanol como la cantidad de NaOH, afectan negativamente en la respuesta, cuando aumentan, disminuye la conversión másica (masa de biodiesel/ masa mezcla inicial).

Las pruebas de correlación que se realizaron (Pearson) determinan que el exceso de metanol es el factor que significativamente influye en la respuesta con un  $R^2$  de 0.53 y un  $p$  valor menor al 0.0001.

En el siguiente gráfico se aprecia la conversión real en función de la predicción a través del modelo. Los puntos se sitúan alrededor de la recta de regresión.

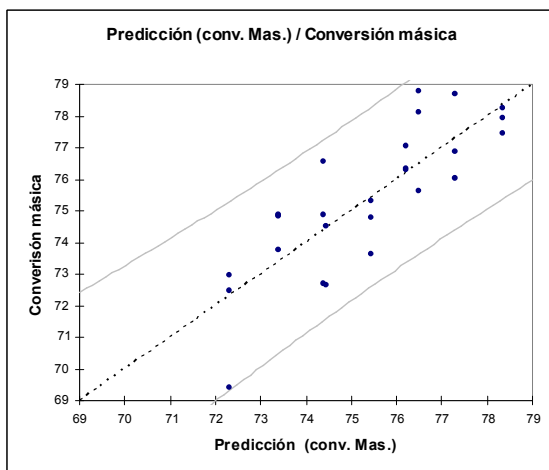


Figura 2: Diagrama sobre la conversión másica

La ecuación del modelo de la conversión másica es el siguiente:

$$\text{Conversión másica} = 96.8 - 3.17 \text{ E-}02 * \text{Exceso metanol \%} - 20.5 * \text{NaOH (g)}$$

Parámetros del modelo:

Fuente	Valor	Desviación típica	T	Pr >  t	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)
Intersección	96.828	3.290	29.431	< 0.0001	90.022	103.634
Exc ol	-0.032	0.010	-3.236	0.004	-0.052	-0.011
Cant NaOH	-20.512	3.462	-5.925	< 0.0001	-27.673	-13.350

Tabla 3: Datos del modelo. Se observa que la variable con más significación en el mismo es la Cantidad de Catalizador NaOH

## CONCLUSIONES

En base a nuestros resultados el aceite de algodón con contenido de ácidos grasos libre, expresado como ácido oleico, igual o menor a 2 g/100 g de muestra es una materia prima apropiada para la obtención de biodiesel mediante una catálisis alcalina.

El análisis estadístico realizado, nos ha permitido plantear un modelo de predicción para la reacción de obtención de biodiesel en función de las variables estudiadas. Con respecto al grado de conversión la variable con mayor significación es el exceso de metanol ya que a medida que aumenta éste, también lo hace la respuesta. En cambio en la conversión másica la variable más significativa es el catalizador, que afecta negativamente a la misma, es decir a medida que aumenta, disminuye la relación estudiada, favoreciendo de este modo la reacción.

## REFERENCIA

- 1 - Jon Van Gerpen (2005). Biodiesel porcessing and production. Fuel Processing Tecnology 86 1097 –1107. USA
- 2 - Frangrui Ma., Milford A. Hanna (1999). Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70 1-5, USA
- 3 - L. Bournay, et al. (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today 106 190-192, France
- 4 - Pedro Felizardo, et al. (2005). Production of biodiesel from waste frying oils, Waste Management, Portugal. Article in Press.
- 5 - Y. Zhang, et al. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process desing and technological assessment. Bioresource Technology 89 1-16, Canada
- 6 - Y. Zhang, et al. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology 90 229-240, Canada
- 7 - Öznur Köse, et al. (2002). Immobilized Candida antarctica lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent – free medium. Bioresource Technology 83 125-129, Turkey
- 8 - D. Royon, et al. (2006). Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. Biosource Technology. Article in Press.
- 9- Ghassan M., et al. (2004). Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. Energy Conversion and Management 45 2697-2711. Jordan

## ABSTRACT

In the present work it was deepened in the obtaining of biodiesel from oil of cotton of variable acidity (according to its free fatty acid content), through a batch process of alkaline transesterificación. In one first stage we studied the influence of the variables time and temperature for, soon, leaving these fixed ones and analyzing the influence of the relation to molar oil: alcohol and amount of catalyst, defined three levels of each one of these variables. Through a statistical analysis the best conditions appear to carry out the alkaline transesterificación of this oil. One was the conditions necessary to obtain biodiesel from oil of crude cotton through an alkaline transesterificación, in some cases (high acidity) previous acid treatment of the raw material.

**Keywords:** biodiesel, alcoholysis, transesterification, cotton oil.