

Transesterificación de Ácidos Grasos Asistida por Irradiación Ultrasónica para la Obtención de Biodiésel

Juan Emmanuel Ruiz Rocha (1), Norma Leticia Gutiérrez Ortega (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas] | Dirección de correo electrónico: [geckodh27@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [normagut@ugto.mx]

Resumen

Este trabajo busca aprovechar las propiedades que el ultrasonido tiene en las reacciones químicas, en específico se estudió el efecto que tiene sobre la calidad del biodiésel principalmente sobre la viscosidad y la densidad con respecto a las normas ASTM. Se empleó el proceso de producción de biodiésel mediante catálisis homogénea básica con NaOH al 2%(catalizador/aceite) y una relación de aceite-metanol 12:1, lográndose obtener biodiesel de buena calidad en un tiempo óptimo de solo 20 min de reacción.

Abstract

This paper search to use the properties that ultrasound has in chemical reaction, specifically its effects in biodiesel quality based in viscosity and density respect the norms ASTM. Was implied the process of homogeneous basis catalyst for biodiesel process obtain, whit NaOH at 2%(catalyst/oil) and an oil/methanol ratio of 12:1. Has owned good quality biodiesel whit an optimum time of just 20 minutes.

Palabras Clave

Ultrasonido; Catálisis homogénea básica; Biocombustibles

INTRODUCCIÓN

Impacto ambiental de los biocombustibles

El uso excesivo de combustibles fósiles han llevado a la degradación ambiental, causando efectos muy severos como son el efecto invernadero, lluvia ácida, agotamiento de ozono y cambio climático, entre otros. Es por ello que es necesario desarrollar o encontrar maneras alternativas de mover los automóviles del mundo.

Existen principalmente dos opciones de combustibles bio-renovables para ser empleados en los medios de transporte, que pueden reemplazar a la gasolina y el diésel, siendo estos el bioetanol y biodiésel. El bioetanol es un buen combustible que es producido a partir fundamentalmente de materias primas agrícolas. El biodiésel se ha convertido en una opción de las más atractivas recientemente debido a que su empleo presenta muchas ventajas. Comparando a los combustibles fósiles con los biocombustibles se encuentra que ambos tienen impactos ambientales en su producción y uso, sin embargo con respecto a los combustibles fósiles los impactos resultantes del refinamiento, transporte y uso de los biocombustibles son generalmente pequeño. Por otra parte, existen maneras de mejorar la eficiencia del recurso y los impactos de dichas actividades. [1]

Otra de las ventajas reportadas sobre el uso de biodiésel es su biodegradabilidad, ya que se ha reportado que presentan una alta biodegradación en el agua y en el suelo alcanzando valores de hasta el 90-98% de mineralización en aproximadamente en 21-28 días bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas. [2][3] También se ha reportado que el biodiésel es capaz de remover dos veces en cantidad petróleo crudo de la arena. [4]

La reacción de transesterificación

Varios procedimientos han sido establecidos para convertir aceites vegetales en combustibles con propiedades comparables al biodiésel. Uno de ellos es la transesterificación que es el método más común para producir biodiésel. La

transesterificación es un método químico que consiste en convertir los triglicéridos en diglicéridos y los diglicéridos en monoglicéridos del tipo metiléster o etiléster nombrados como biodiésel.

La reacción de transesterificación consiste en una reacción consecutiva y reversible. En la transesterificación el alcohol reacciona con la mezcla de triglicéridos presentes en el aceite en presencia de un catalizador apropiado. Usualmente son utilizados alcohol metílico o etílico con la subsecuente producción de los metil/etil ésteres.

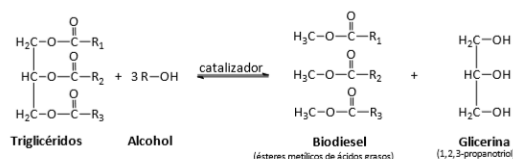


IMAGEN 1: Reacción general de transesterificación.

Estequiométricamente Una molécula de aceite vegetal fuente de ácidos grasos reacciona con tres moléculas de alcohol y produce tres moléculas de monoglicérido y una molécula de glicerol como se muestra en la IMAGEN 1. [5]

- *Transesterificación catalítica básica homogénea*

La reacción de transesterificación requiere de la presencia de un catalizador adecuado para que ésta se pueda desarrollar a una velocidad adecuada. Generalmente el NaOH, KOH y NaCH₃O son los catalizadores los más comúnmente empleados dado que proporcionan mejores rendimientos, y el biodiésel presenta una mejor calidad; sin embargo el problema de su empleo es que los productos de reacción son más difíciles de recuperar o separar, además de que pueden provocar la aparición de Jabón. Una excesiva acidez libre da lugar a la inactivación del catalizador básico. La reacción de transesterificación homogénea básica tiene la ventaja de que es más rápida que la transesterificación homogénea ácida, además de que los catalizadores homogéneos básicos son menos corrosivos que los compuestos ácidos por lo cual es el método más utilizado a nivel industrial. [6]

- *Fenómeno ultrasónico en soluciones reactivas*

El ultrasonido se refiere a frecuencias en el espectro electromagnético por encima del rango auditivo humano, aproximadamente 20kHz [7]. Aunque el ultrasonido se puede extender a un rango más amplio de frecuencias (20-60kHz) son las usadas más comúnmente. [8] El ultrasonido tiene aplicaciones en muchas áreas siendo la más comunes en el sector industrial y médico. Las aplicaciones experimentales e industriales incluyen mejorar la eficiencia de las reacciones químicas, favorecer la cristalización, y la distribución en sistemas líquido-líquido y sólido-líquido.

Cuando el ultrasonido es aplicado en un medio homogéneo, éste transfiere una substancial cantidad de energía con rápidos pero cortos movimientos de desplazamiento. Adicionalmente el tiempo de aplicación, el factor que mayormente decide la energía dada. [8]

Cuando las ondas de ultrasonido pasan por una mezcla de líquidos inmiscibles, como aceite y metanol, la presión acústica causa cavitación y emulsiones finas en el líquido. El resultado de la cavitación ultrasónica y formación de emulsión genera extremadamente pequeñas burbujas o cavidades del orden de micrómetros. Estas microburbujas proveen una enorme área interfacial. En la cavitación ultrasónica, el ultrasonido es compuesto por ondas de expansión y compresión.[8] Esa expansión y compresión causa que la burbujas preexistentes crezcan y colapsen posteriormente. La formación de las cavidades y su dinámica dependen del sistema a considerar. La temperatura efectiva de la cavitación ultrasónica in la fase gas es de 5000K y en la fase líquida es de 1900K [9][10], pero esta alta temperatura puede no incrementar considerablemente la temperatura en el líquido debido a la baja densidad energética que contienen las microburbujas. La presión interna en el colapso de las microburbujas es teóricamente alta, aproximadamente de 2000-3000atm para solventes orgánicos. [11]

- *El ultrasonido en la reacción de transesterificación*

La aplicación de radiación ultrasónica para mejorar la esterificación de aceite a biodiesel fue reportada en el 2003,[12] Aunque aún continua la búsqueda

de alternativas que permitan por reducir el tiempo de reacción, baja relación de catalizador y menor requerimiento de uso de metanol, haciendo de esta tecnología una opción más atractiva. Desde entonces los investigadores han explorado intensamente las ventajas del ultrasonido y sus propiedades para avanzar en la tecnología en la producción de biodiésel. Se ha demostrado que la aplicación de ultrasonido es efectiva y puede aplicarse en la producción de biodiésel a partir de aceite virgen de varias semillas. [13][14][15]

El procesamiento ultrasónico provee rendimientos similares de biodiésel con tiempos de reacción muchos menores comparados con los métodos tradicionales y puede lograr una reacción más completa si el tiempo de reacción es empleado.[16]

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos y materiales:

Hojuelas de hidróxido de sodio 97%, alcohol metílico anhídrido, aceite de soya.

Procedimiento de transesterificación:

Para la producción del biodiesel se utilizó una relación de aceite-alcohol de 1:12 y catalizador en una proporción de 2% (p/p catalizador/aceite). Antes de ser sometida a reacción, con fines de comparación se realizaron dos procedimientos de reacción con los mismos parámetros: en baño ultrasónico y en una manta de calentamiento. Se utilizó catálisis homogénea básica con NaOH como catalizador. Se disolvió el NaOH en el metanol previo a la adición del aceite. Se utilizaron variaciones en el tiempo de reacción conservando la relación de aceite-alcohol y el porcentaje de catalizador, partiendo del tiempo de reacción empleado a nivel industrial, teniendo cuidado de controlar adecuadamente la temperatura de reacción en 60°C en la parrilla de calentamiento y 50°C en el baño ultrasónico.

Proceso de separación:

Los productos de reacción (el biodiésel y glicerol) fueron separados en embudo requiriendo en promedio un tiempo no mayor de 2hrs IMAGEN 2.

Posteriormente fue necesario realizar una serie de lavados con agua destilada tres veces el volumen

del biodiésel obtenido. El biodiésel crudo es separado de la fase acuosa para su posterior tratamiento térmico con el fin de eliminar los residuos de agua remanente de los lavados.



IMAGEN 2: Productos de reacción de la reacción de transesterificación de ácidos grasos obtenidos por irradiación ultrasónica y por calentamiento en mantilla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de demostrar que el biodiésel obtenido se mantiene dentro de las normas ASTM se realizó la comparación, entre el método de calentamiento con parrilla contra la radiación ultrasónica, del comportamiento de la viscosidad y la densidad del biodiésel con respecto al tiempo de reacción.

En la TABLA 1 se muestran los parámetros de calidad que fueron determinados en los mejores lotes de biodiésel obtenido: densidad y viscosidad. La razón por la cual se determinó la viscosidad como parámetro determinante, es porque es un parámetro que indica de manera directa si la conversión se llevó a cabo, si esta alcanza valores dentro de la norma.

El abatimiento de la viscosidad de acuerdo con la norma es partiendo de la viscosidad del aceite empleado para la reacción, en este caso fue aceite nuevo con una viscosidad de 32cps. Conforme se va llevando a cabo la reacción de transesterificación en la fuente de ácidos grasos la viscosidad va disminuyendo hasta alcanzar valores de entre 1.9 y 6cps, cumpliendo con la norma ASTM D613 - ISO 5165.

Tabla 1: calidad del biodiésel obtenido con respecto al tiempo de reacción

Medio de reacción	Tiempo (min)	Parámetros de calidad	
		Densidad (g/mL)	Viscosidad (cps)
Ultrasonido	90	0.868	3.649
Mantilla	90	0.872	3.752
Ultrasonido	60	0.876	3.855
Mantilla	60	0.868	3.811
Ultrasonido	40	0.872	3.411
Mantilla	40	0.86	3.386

En la IMAGEN 2 se observa una tendencia de decrecimiento en la viscosidad hasta antes de los 40 minutos de reacción.

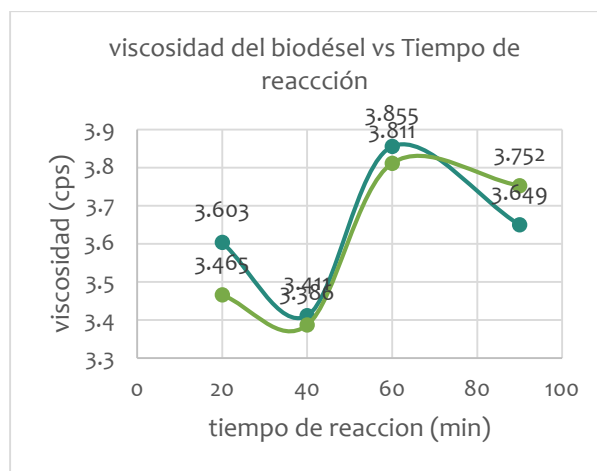


IMAGEN 3: Gráfica de comportamiento de la viscosidad del biodiésel con respecto al tiempo de reacción.

Al disminuir el tiempo se puede observar un incremento en la viscosidad, lo cual indica que en un menor tiempo no permite que la reacción se complete hasta el 100% hasta formar los monoglicéridos, sin embargo se logra alcanzar conversiones a biodiésel de buena calidad con conversión de más del 90% cumpliendo con la norma. Como se puede observar se logró optimizar

el proceso al realizar una disminución del tiempo de reacción a 20 minutos, un tiempo por debajo de lo reportado en la literatura donde el mínimo para baño ultrasónico es de 30 minutos reportado por Pardal y Amish P. [17][18]

Al llevar a cabo la reacción de transesterificación a 20 minutos se observa una disminución en el rendimiento de la reacción, sin embargo con un decrecimiento no tan alto como se esperaría comparando con el rendimiento obtenido con tiempos de reacción mayores en aproximadamente 60%; el mayor problema para obtener un mayor rendimiento por medio de la catálisis homogénea es el proceso de separación de los lavados debido a que se pierde una gran cantidad de biodiésel, esto porque las fases son difíciles de distinguir y el proceso requiere de más tiempo.

Una perspectiva de trabajo posterior es lograr optimizar el proceso de separación para obtener una mayor cantidad de producto, disminuyendo la cantidad de agua empleada para los lavados, así como el tiempo invertido en los mismos. De igual manera se pretende optimizar el proceso por medio de catálisis heterogénea.

CONCLUSIONES

Por el método de transesterificación asistida por irradiación ultrasónica fue posible obtener biodiésel de buena calidad que cumpliera con las normas de calidad de la ASTM en un tiempo de 20 minutos, y con una menor inversión de energía que el método tradicional.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Esthela Ramos Ramírez responsable del laboratorio de Materiales avanzados y adsorción por permitir hacer uso del mismo para realizar algunas de las reacciones y pruebas necesarias para desarrollar el proyecto.

REFERENCIAS

1: Dos santos Bernardes, M. A. (2011). Environmental Impacts of Production of Biodiesel and Its Use In Transportation Sector. En S.

- K. Chauhan & A. Shukla., Environmental Impact of Biofuels(pp. 1-18). Rijeka, Croacia. In Tech
- 2: Pasquillino, J. C., Montane, D. & Salvado, J. (2006). Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass Bioenergy*, 30, pp. 23-30
- 3: Makarevicente, V. & Janulis, P. (2003). Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renew Energy*, 28(15), pp. 395-403
- 4: Pereira, G. & Mudge, S. M. (2004). Cleaning oiled shores: laboratory experiments testing the potential use of vegetable oil biodiesels. *Chemosphere*, 54(3), pp. 297-304
- 5: Shahid, E. M. & Jamal, Y. (2011). Production of Biodiesel: A Technical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15(9), pp 4732–4745. doi:10.1016/j.rser.2011.07.079
- 6: Singh, A. K., Fernando, S. D. & Hernandez, R. (2007). Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. *Energy & Fuels*. 21(2): p. 1161-1164.
- 7: Shol, A. (1988). Industrial Application for Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects. VCH Publishers, Inc. 97(122).
- 8: Cheeke, J. (2002). Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves. NY, USA. CRC Press.
- 9: Flint, E. B. & Suslik, K. S. (1991). The temperature of cavitation. *Science*, 253(5026), 1397-1399
- 10: Suslik, S. K. & Hammerton, D. A. (1986). The sonochemical hot-spot. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(18), pp. 1397-1499
- 11: Scrivastava, S. & Berkowitz, N. (1990). The Relationship between internal pressure and ultrasonic velocity. 41. pp. 1439-1445.
- 12: Stavaraiche, C. & Vinatoru, M. & Nishimura, R. & Maeda, Y. (2003). Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation. *Chem. Lett.*, 32(8), pp. 380-386
- 13: Hanh, H. D. Dong, N. T. & Okitsu, K. & Maeda, Y. & Nishimura, R. (2007). Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. *Energy Conver. Manage*, 49(2), pp. 276-280
- 14: Sarma, K., armah, J. K. & Barborra, L. (2008). Recent inventions in biodiesel production and processing. A review. *Recent. Pat. Eng.*, 2(1), pp. 47-58
- 15: Fan, X. & Chen, F. (2010). Ultrasonically assisted production of biodiesel from crude cottonseed oil. *Int. J. Green Energy*, 7(2), pp. 133-137
- 16: Ye, X., Fernando, S., Wilson, W. & Singh, A. (2007). Application of amphiphilic catalysts ultrasonication, and nanoemulsions for biodiesel production process. *Chem. Eng. Technol.*, 30(11), pp. 1481-1487.
- 17: Vyas, A. P. & Verma, J. L. & Subrahmanyam, N. (2011). Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropa Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation. *Advances in Engineering and Science*, pp. 45-50. doi:10.4236/aces.2011.1200
- 18: Vicente Pardal, A. C. D. (2012). Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias Universidad de Extremadura.