

**EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA BANCO DE LOS PROCESOS
DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE METIL ÉSTER A
PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

**LUIS FERNANDO CASTRO SUAREZ
ÓSCAR JULIÁN DURÁN TIRADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA BANCO DE LOS PROCESOS
DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE METIL ÉSTER A
PARTIR DE ACEITE DE PALMA**

**LUIS FERNANDO CASTRO SUAREZ
ÓSCAR JULIÁN DURÁN TIRADO**

Trabajo presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero Químico

Director

MARIO ALVAREZ CIFUENTES

Ingeniero Químico, M. Sc. Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

A Dios por ser mi guía y mi fuerza, a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, a todos los que están y a quienes estuvieron a mi lado durante todo este tiempo.

Óscar Julián

Agradezco este logro a Dios por ser mi fortaleza, a mis Padres que son mi motivo, a mis
Hermanos por ser mis guías y a mis Amigos por su compañía.

Luis Fernando

AGRADECIMIENTOS

Luis Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de Ingeniería Química. A los Ingenieros Guillermo Aceros y Jesús Mendoza.

Profesor Mario Álvarez Cifuentes, director de este trabajo de grado y del centro de transferencia tecnológica INTERFASE.

A quienes conforman el centro de transferencia tecnológica INTERFASE UIS.

A nuestros amigos y compañeros.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química, y a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron o hicieron parte de este trabajo de grado.

OBJETIVOS

Objetivos Generales:

- Evaluar y caracterizar los procesos de producción de metil éster por el método de transesterificación.

Objetivos Específicos:

- Conocer mediante revisión bibliográfica los procesos de obtención de metil éster por la reacción de transesterificación.
- Montaje del proceso de obtención de metil éster por transesterificación a partir de aceite de palma a escala banco en el laboratorio.
- Analizar las diferentes variables de proceso relacionadas con la obtención de metil éster por medio de la transesterificación a escala banco en el laboratorio.
- Caracterización fisicoquímica del metil éster obtenido en la reacción de transesterificación efectuada.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. CONCEPTOS TEÓRICOS | 3 |
| 1.1 ACEITE CRUDO DE PALMA..... | 3 |
| 1.2 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN..... | 4 |
| 1.2.1 Proceso de catálisis ácida..... | 5 |
| 1.2.2 Proceso de catálisis básica..... | 5 |
| 1.2.3 Procesos catalizados por lipasas..... | 6 |
| 1.2.4 Procesos catalizados heterogéneamente..... | 6 |
| 1.3 PROCESO DE DESACIDIFICACIÓN..... | 7 |
| 1.4 METIL ÉSTER..... | 7 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 8 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| 2.2 REACTIVOS..... | 9 |
| 2.3 METODOLOGIA..... | 9 |
| 2.3.1 Etapas..... | 9 |
| 2.3.1.1 Experimentación preliminar..... | 10 |
| 2.3.1.1.1 Neutralización con álcali concentrado [1,12]..... | 10 |
| 2.3.1.1.2 Neutralización con álcali diluido [1,12]..... | 11 |
| 2.3.1.1.3 Esterificación de los ácidos grasos libres [13]..... | 11 |
| 2.3.1.1.4 Transesterificación con NaOH como catalizador [14]..... | 12 |
| 2.3.1.1.5 Transesterificación con KOH como catalizador [14]..... | 13 |
| 2.3.1.1.6 Transesterificación con H ₂ SO ₄ como catalizador [8-15]..... | 13 |
| 2.3.1.2 Diseño experimental..... | 13 |
| 2.3.1.2.1 Proceso transesterificación..... | 14 |
| 2.3.1.3 Caracterización de metil éster obtenido..... | 17 |
| 2.3.1.3.1 Determinación de la densidad a 15° C por el método del densímetro..... | 17 |
| 2.3.1.3.2 Viscosidad cinemática a 40° C..... | 18 |
| 2.3.1.3.3 Índice de refracción..... | 19 |
| 2.3.1.3.4 Espectrometría infrarroja..... | 19 |
| 2.3.1.3.5 Acidez por el método de titulación..... | 19 |
| 3. RESULTADOS Y ANALISIS | 19 |
| 3.1 EXPERIMENTACION PRELIMINAR..... | 20 |
| 3.1.1 Propiedades del aceite crudo de palma utilizado..... | 20 |
| 3.1.2 Pruebas de desacidificación del ACP..... | 20 |
| 3.1.3 Procesos de transesterificación..... | 21 |
| 3.2 DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL..... | 22 |
| 3.2.1 Procesos de desacidificación..... | 22 |
| 3.2.2 Procesos de transesterificación..... | 23 |
| 3.2.2.1 Caracterización preliminar de los productos de la reacción de transesterificación..... | 23 |
| 3.2.2.2 Razón másica metil éster/ACP del proceso de transesterificación..... | 25 |
| 3.2.2.3 Análisis estadístico de los resultados del diseño de experimentos..... | 29 |
| 3.3 CARACTERIZACIÓN DE METIL ÉSTERES..... | 29 |
| 3.3.1 Densidad a 15° C..... | 30 |
| 3.3.2 Viscosidad a 40° C..... | 30 |
| 3.3.3 Índice de refracción a temperatura ambiente..... | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.4 Espectrometría infrarroja..... | 32 |
| 3.3.5 Acidez por el método de titulación | 32 |
| CONCLUSIONES | 33 |
| RECOMENDACIONES | 34 |
| BIBLIOGRAFÍA | 35 |
| ANEXOS: | |
| ANEXO A | |
| CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL ACEITE CRUDO DE PALMA | 37 |
| ANEXO B | |
| MECANISMOS DE REACCIÓN..... | 39 |
| ANEXO C | |
| DISEÑO DE EXPERIMENTOS..... | 42 |
| ANEXO D | |
| TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 45 |
| ANEXO E | |
| ACIDEZ DEL ACEITE CRUDO DE PALMA | 48 |
| ANEXO F | |
| ANÁLISIS ESTADÍSTICO..... | 50 |
| ANEXO G | |
| ESPECTROS INFRARROJOS..... | 53 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1- Composición del ACP | 3 |
| Tabla 1.2- Composición de metil ésteres de aceite crudo de palma | 8 |
| Tabla 2.1- Variables y niveles en el diseño de experimentos | 14 |
| Tabla 3.1- Propiedades del ACP-fuente: PALMERAS DE PUERTO WILCHES S.A. | 20 |
| Tabla 3.2- Resultado de las pruebas de desacidificación | 20 |
| Tabla 3.3- Resultados de las pruebas de transesterificación | 21 |
| Tabla 3.4- Seguimiento a la acidez del ACP | 23 |
| Tabla 3.5- Seguimiento de la acidez del ACP desacidificado | 23 |
| Tabla 3.6- Seguimiento de la recuperación del aceite de palma desacidificado. | 23 |
| Tabla 3.7- Índice de Refracción del Metil Ester a 28° C. | 31 |
| Tabla 3.8- Acidez e Índice de acidez de los Metil Ésteres Obtenido. | 32 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1- Etapas en el desarrollo experimental | 9 |
| Figura 2.2- Montaje del proceso de Desacidificación. | 10 |
| Figura 2.3- Metodología de la etapa experimental | 14 |
| Figura 2.4- Decantación y separación en el proceso de desacidificación | 15 |
| Figura 2.5- Filtrado del jabón producido en la desacidificación | 15 |
| Figura 2.6- Proceso de transesterificación | 16 |
| Figura 2.7- Decantación en el proceso de transesterificación | 16 |
| Figura 2.8- Metil éster (derecha) y glicerina (izquierda). | 17 |
| Figura 2.9- Determinación de la densidad. | 18 |
| Figura 2.10- Determinación de la Viscosidad | 18 |
| Figura 3.1- ACP Desacidificado en medio básico (izq.), ACP (der.). | 21 |
| Figura 3.2- ACP Desacidificado en medio ácido (izq.), ACP (der.). | 21 |
| Figura 3.3- Productos de la Desacidificación ácida | 21 |
| Figura 3.4- Productos de la transesterificación con álcali; glicerina (izq.), metil éster (der.). | 22 |
| Figura 3.5- Productos de la transesterificación con ácido | 22 |
| Figura 3.6- Metil éster atrapado en la glicerina sólida. | 24 |
| Figura 3.7- Productos metil éster, glicerina líquida (izq.) y glicerina sólida. (der.). | 24 |
| Figura 3.8 – Razón másica metil éster/ACP de la reacción de transesterificación en función del porcentaje de catalizador. | 26 |
| Figura 3.9 - Razón másica metil éster/ACP de la reacción de transesterificación en función de la razón molar metanol/ACP (RMA). | 27 |
| Figura 3.10 – Cantidad de la glicerina después de la reacción de transesterificación en función de la razón molar metanol/ACP (RMA). | 28 |
| Figura 3.11- Densidad a 15° C de los metil ésteres producidos. | 30 |
| Figura 3.12- Viscosidad a 40° C de los metil ésteres producidos. | 30 |

RESUMEN

TITULO

EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA BANCO DE LOS PROCESOS DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE METIL ÉSTER A PARTIR DE ACEITE DE PALMA.*

AUTORES

LUIS FERNANDO CASTRO SUAREZ
OSCAR JULIAN DURAN TIRADO**

PALABRAS CLAVES

Aceite crudo de Palma, transesterificación, desacidificación, metil éster.

CONTENIDO

Se realizó un estudio experimental con el fin de evaluar algunos procesos de desacidificación y transesterificación de aceite crudo de palma. Las variables analizadas en el diseño de experimentos fueron, cantidad de catalizador, relación metanol/aceite y temperatura de reacción.

El trabajo comprendió: a) la búsqueda bibliográfica de los procesos de obtención de metil éster mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales y los métodos para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres en los mismos (desacidificación). b) una experimentación preliminar para seleccionar el método de desacidificación y el proceso de transesterificación, encontrados en la literatura. c) un diseño experimental para estudiar las variables que inciden en la cantidad de metil éster producido en la reacción de transesterificación (relación molar metanol/aceite, cantidad de catalizador y temperatura de operación), y d) la caracterización de los metil ésteres obtenidos.

La desacidificación con álcali diluido resultó ser la mejor al igual que la transesterificación con 0.6% w/w de NaOH como catalizador, 12:1 de relación molar metanol/aceite y 40° C de temperatura de operación. La variable más importante en la reacción de transesterificación fue la cantidad de catalizador utilizada. En conclusión la producción de metil éster a partir de aceite crudo de palma mediante la reacción de transesterificación es una alternativa viable para la industria de la palma de aceite, tanto por los rendimientos como por la calidad del producto obtenido.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico M. Sc.
Ph. D Mario Alvarez Cifuentes

ABSTRACT

TITLE

EVALUATION AND CHARACTERIZATION ON BANK SCALE OF THE PROCESSES OF TRANSESTERIFICACIÓN FOR THE OBTAINING OF METIL ESTER FROM PALM OIL*

AUTHORS

LUIS FERNANDO CASTRO SUAREZ
OSCAR JULIAN DURAN TIRADO**

KEY WORDS

Crude palm oil, transesterification, disacidification, methyl ester.

CONTENT

It was made an experimental study with the purpose of evaluating some processes of disacidification and transesterification of crude palm oil. The variables analyzed in the design of experiments were, amount of catalyst, relation methanol/oil and temperature of reaction.

The work included: a) the bibliographical search of the processes of obtaining methyl ester by means of the reaction of transesterification of vegetal oils and the methods to diminish the amount of free fatty acids (disacidification). b) a preliminary experimentation tests in order to select the method of disacidification and the process of transesterification, it was found in the literature. c) an experimental design to study the variables that affect the amount of methyl ester produced in the transesterification reaction (methanol/oil molar relation, amount of catalyst and temperature of operation), and d) the characterization of the methyl esters obtained.

The disacidification with diluted alkali turned out to be the best under process of transesterification with 0, 6% w/w of NaOH catalyst, 12:1 of methanol/oil molar relation and 40° C for operation temperature. The most important variable in the transesterification reaction was the amount of catalyst used. In conclusion the methyl ester production from crude palm oil by means of the transesterification reaction is viable alternative for the industry of the oil palm, as much by the yields as by the quality of the obtained product.

* Graduate project

** Faculty of physical-chemistry engineerings, chemical engineer, eng. Chemistry M. Sc. Ph. D
Mario Alvarez Cifuentes

INTRODUCCIÓN

Al analizar el impacto ocasionado en el medio ambiente por el uso de materias primas provenientes de la industria del petróleo, surge la necesidad de buscar nuevas fuentes, que sean sostenibles a largo plazo (renovables). Así, la importancia de emplear tecnologías y fuentes alternativas de recursos radica en dos aspectos: minimización del impacto ambiental y sostenibilidad. La obtención de materia prima renovable como fuente para la elaboración de surfactantes es el origen del presente trabajo.

La palma de aceite (*Elais guineensis*) es el cultivo oleaginoso con mayores rendimientos de aceite por unidad de superficie; con un contenido del 50% en el fruto, puede rendir de 3.000 a 5.000 Kg de aceite de pulpa por hectárea, y adicionalmente de 600 a 1.000 Kg de aceite de palmiste [1].

En el 2005 Colombia se encontraba en el quinto lugar en producción de palma de aceite a nivel mundial con un crecimiento global de producción de 6.7%, cerca de 673.000 toneladas por año, según datos suministrados por FEDEPALMA [2]. Hasta el momento se mantienen niveles sostenidos de siembra de palma de aceite, lo cual permite prever un nivel de sobreproducción de aceite de palma. En el marco anterior, la tendencia fluctuante del mercado de la palma de aceite, y la consecuente disminución en el precio del aceite, obliga al sector a la búsqueda de alternativas para su posible utilización en otras industrias diferentes a la de alimentos.

La industria del aceite de palma en Colombia se ha limitado a tres aspectos i) la extracción de aceite crudo y su posterior refinación, ii) aplicaciones en la industria de alimentos como

aceite de cocina, margarinas, mantecas, cremas, helados, iii) exportaciones, en donde más del 25% corresponde al aceite crudo de palma. [1]. Es importante reconocer que el potencial del aceite de palma va más allá de su simple extracción y refinación.

El trabajo que se presenta, comprende: a) la búsqueda bibliográfica de los procesos de obtención de metil éster mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales y los métodos para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres en los mismos (desacidificación). b) una experimentación preliminar para seleccionar el método de desacidificación y el proceso de transesterificación, encontrados en la literatura. c) un diseño experimental para estudiar las variables que inciden en la cantidad de metil éster producido en la reacción de transesterificación (relación molar metanol/aceite, cantidad de catalizador y temperatura de operación), y d) la caracterización de los metil ésteres obtenidos.

Los avances recientes en el proceso de transesterificación de aceites vegetales comprenden la evaluación de alcoholes de bajo peso molecular y el uso de diferentes tipos de catalizador, así como la optimización de los parámetros de reacción y utilización de distintas materias primas como fuentes de triglicéridos. Sin embargo estudios sobre la reacción de transesterificación de aceite crudo de palma colombiano, se han realizado muy pocos. Por este motivo el Centro de Transferencia Tecnológica INTERFASE adscrito a la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, propuso y promovió el desarrollo de este trabajo de grado.

Algunos de los resultados del trabajo tienen relación con los parámetros que más afectan el rendimiento de la reacción de transesterificación, así como el vínculo entre estos parámetros y la calidad del metil éster. También se hace la evaluación y caracterización de los procesos de desacidificación y transesterificación y se puede concluir que la producción de metil éster a partir de aceite crudo de palma mediante la reacción de transesterificación es una opción viable para la industria palmicultora, tanto por su rendimiento como por la calidad del producto obtenido.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El presente capítulo describe el estado actual del conocimiento sobre la producción de metil éster y del proceso de desacidificación como pretratamiento de aceites vegetales, y no pretende ser, de forma alguna, una descripción exhaustiva sobre el tema, se hace énfasis en la reacción de transesterificación y se resumen las propiedades del aceite crudo de palma (ACP).

1.1 ACEITE CRUDO DE PALMA.

Es un aceite derivado de la familia de las oleaginosas que a temperatura ambiente es líquido o semisólido, que contiene aproximadamente 50% de ácidos grasos saturados, 40% de ácidos mono insaturados y 10 % de ácidos grasos poli insaturados y que al igual que todos los aceites vegetales contienen niveles pequeños de colesterol.

El aceite de palma es utilizado principalmente en la producción de aceites comestibles, así como de margarinas, mantecas, jabones y en algunos casos sirve de materia prima en otras industrias como el cuero, y los textiles. [3]

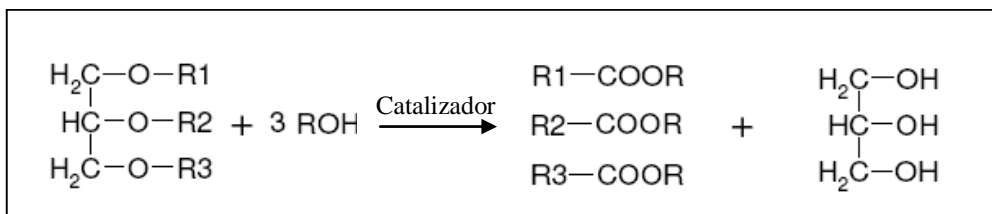
En la tabla 1.1 se muestra la composición promedio del aceite crudo de palma, otras características y propiedades se detallan en el Anexo A.

Tabla 1.1-Composición del ACP [3]

| Nombre del Ácido | Tipo | Nivel |
|------------------|-------|-----------|
| Laurico | C12:0 | <0,4 |
| Mirístico | C14:0 | 0,5 – 2,0 |
| Palmitico | C16:0 | 41 – 47 |
| Palmitoleico | C16:1 | <0,6 |
| Estearico | C18:0 | 3,5 – 6,0 |
| Oleico | C18:1 | 36 – 44 |
| Linoleico | C18:2 | 8 – 12 |
| Linolenico | C18.3 | <0,5 |
| Araquidico | C20:0 | <1,0 |

1.2 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

De un modo general se llama transesterificación ó alcoholisis, a la reacción de un lípido con un alcohol para producir un éster y un subproducto, el glicerol. El proceso global de transesterificación de aceites vegetales es una secuencia de tres reacciones reversibles y consecutivas, en la que los monoglicéridos y los diglicéridos son formados como intermedios (Reacción 1.1). En la reacción se requiere 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido [4]. En la práctica, siempre se usa un exceso de alcohol para que aumente el rendimiento en ésteres (desplazamiento de la reacción hacia el lado de los productos) y permitir la separación de glicerol formado. En la mayoría de los casos a nivel industrial, el catalizador es tipo básico (por ejemplo, NaOH, NaOCH₃ ó KOH) de forma que la reacción se desplace a la derecha [5].



Reacción 1.1- Transesterificación.

Es importante indicar que sólo los alcoholes de bajo peso molecular tales como el metanol, etanol, propanol, butanol y el alcohol amílico (1-8 átomos de carbón), pueden ser utilizados en la transesterificación [6]. De ellos, el metanol y el etanol son los más utilizados.

A nivel comercial la transesterificación con metanol es preferida por razones económicas y por razones relacionadas con el proceso. De hecho, el metanol es más barato que el etanol anhidro y posee una cadena más corta y una mayor polaridad. Estas propiedades tornan más fácil la separación entre los ésteres y la glicerina, además la reacción con los triglicéridos transcurre más rápido y se disuelve fácilmente el NaOH. Sin embargo, la utilización de etanol puede ser atractiva desde el punto de vista ambiental, ya que este alcohol puede ser producido a partir de una fuente renovable y al contrario del metanol, no levanta tantas preocupaciones relacionadas con la toxicidad [6].

Como ya se mencionó, para acelerar la reacción de transesterificación se utiliza, normalmente, un catalizador. De esta manera, se puede hablar de procesos de catálisis ácida, básica ó, más recientemente, procesos enzimáticos. No obstante existen procesos que no requieren de catalizador, como en el caso de metanol supercrítico. Algunos de estos procesos de obtención de metil éster son descritos en las referencias [4,5].

1.2.1 Proceso de catálisis ácida.

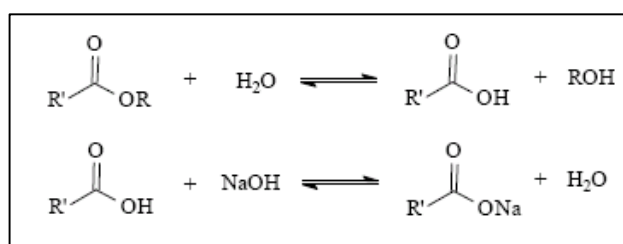
En los procesos de catálisis ácida, la transesterificación es catalizada por un ácido, preferiblemente el ácido sulfónico o sulfúrico. El rendimiento obtenido es muy elevado (99%), pero la reacción es lenta, siendo necesarias temperaturas elevadas (por encima de los 100° C) y más de 3 horas para alcanzar rendimientos aceptables [4]. Además este proceso da lugar a problemas relacionados con la acción corrosiva del ácido y por la alta cantidad de subproductos obtenidos [8]. El esquema del mecanismo de la reacción se muestra en el Anexo B.

1.2.2 Proceso de catálisis básica.

La transesterificación base-catalizada de aceites vegetales sucede más rápido que la reacción ácido-catalizada. Por esta razón, junto con el hecho que la catálisis alcalina es menos corrosiva que la catálisis ácida, los procesos industriales usualmente prefieren catalizadores básicos, tales como alcóxidos de metales alcalinos e hidróxidos así como carbonatos de sodio y potasio [4]. El esquema del mecanismo de la reacción se muestra en el Anexo B.

Los alcóxidos (como CH_3ONa en el caso de la metanólisis) son los catalizadores más activos, puesto que muestran altos rendimientos (>98%) y tiempos de reacción cortos (30 minutos). Sin embargo, requieren la ausencia de agua, ya que esta lo desactiva. Los hidróxidos de metales alcalinos (KOH y NaOH) son más baratos que los alcóxidos, pero menos activos. No obstante son una buena alternativa ya que presentan altas conversiones si se incrementa la proporción de catalizador de 1 a 2% molar. Sin embargo, aunque una mezcla alcohol/aceite libre de agua sea usada, algo de agua es producida en el sistema por

la reacción del hidróxido con el alcohol. La presencia de agua da origen a la hidrólisis del éster producido, y la consiguiente formación de jabón (reacción 1.2). Esta reacción de saponificación reduce la producción de ésteres y dificulta considerablemente la recuperación del glicerol debido a la formación de emulsiones. El carbonato de potasio, usado en concentraciones de 2 o 3% molar permite altos rendimientos de alquil ésteres de ácidos grasos y reduce la formación de jabón. Esto se puede explicar por la formación de bicarbonato en lugar de agua, que impide la hidrólisis de los ésteres [4].



Reacción 1.2- Reacción de hidrólisis y saponificación

1.2.3 Procesos catalizados por lipasas.

Los procesos enzimáticos en presencia de lipasas son una alternativa novedosa y que están en permanente desarrollo. De hecho, la utilización de enzimas en el proceso de transesterificación ya se utiliza a nivel comercial en algunos aceites y grasas. Los rendimientos obtenidos en la reacción y el tiempo son característicos para los procesos enzimáticos siendo el principal problema el costo de producción de las enzimas [4].

1.2.4 Procesos catalizados heterogéneamente.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos, mencionados arriba. Sin embargo, en este método, la remoción de los catalizadores después de la reacción es un problema, ya que la detención de la reacción en presencia de agua da como resultado la formación de emulsiones estables y la respectiva saponificación, dificultando la separación del metil éster, y una cantidad importante de agua de desecho se produce en la separación y limpieza del catalizador y los productos. Por lo

tanto, la catálisis homogénea convencional tiende a ser remplazada por catalizadores heterogéneos amigables ambientalmente. A escala laboratorio el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceites vegetales reporta trabajos con materiales de tipo rocas de carbonatos de calcio, súper bases sólidas de Na/NaOH/g- Al_2O_3 , y otras más.

1.3 PROCESO DE DESACIDIFICACIÓN.

Se ha encontrado que el valor de acidez del aceite debe ser menos que 1 mg KOH/g aceite y que todas las materias primas deben ser anhídras (contenido de agua < 0.3%). Si estos requerimientos no se reúnen aún es posible producir metil éster, pero el rendimiento de la reacción se reduce debido a la desactivación del catalizador y la formación de jabón [7].

Existen ácidos grasos que no se encuentran ligados a las moléculas de glicerol, a estos se les llama ácidos grasos libres (AGL), y son los responsables de la acidez de los aceites y las grasas. La reducción de estos ácidos se hace mediante neutralización o por extracción con solvente. La primera consiste en adicionar una base (NaOH, KOH) que conduce a la formación de jabón (reacción 1.2) el cual es removido antes de cualquier otro tratamiento subsiguiente. El segundo proceso consiste en utilizar un solvente para remover los AGL. De esta manera, por ejemplo, el etanol permite reducir el contenido de AGL del aceite de 20% a menos de 3% [10]. Otros métodos usados para reducir el contenido de AGL se reportan en la referencia [8].

1.4 METIL ÉSTER.

Los denominados metil ésteres de ácidos grasos (MEAG) son una materia prima importantísima en la oleoquímica. Por ejemplo, la alcanolamida, cuya producción consume la mayor parte del metil éster producido en el mundo, tiene una aplicación directa como surfactante no iónico. Los alcoholes grasos derivados del metil éster son usados como

aditivos en la industria farmacéutica y de cosméticos, así como en la producción de lubricantes especiales y agentes plastificantes, dependiendo de la longitud de la cadena de átomos de carbono. Los MEAG son además usados en la manufactura de poliésteres de sacarosa, usado como surfactante no iónico o aceite comestible de tipo hipo-calórico. Pero el mayor potencial de aplicación actual y futura de los metil ésteres es como sustituto del ACPM o combustible para motores diesel. El subproducto de la producción industrial del biodiesel es el glicerol que también tiene aplicaciones importantes en la industria de los cosméticos, cremas dentales, productos farmacéuticos, alimenticios, esmaltes, plásticos, resinas alquílicas, tabaco, explosivos, y en el procesamiento de la celulosa [4].

La composición característica del metil éster de aceite crudo de palma se presenta en la tabla 1.2.

Tabla 1.2- Composición de metil ésteres de aceite crudo de palma [11].

| Metil Éster | % Composición |
|--------------------------|---------------|
| C12:0 Metil Laurato | 0.26 |
| C12:0 Metil Miristato | 1.09 |
| C16:0 Metil Palmitato | 44.81 |
| C16:1 Metil Palmitoleato | 0.20 |
| C18:0 Metil Esteárate | 4.09 |
| C18:1 Metil Oleato | 39.99 |
| C18:2 Metil Linoleico | 8.94 |
| C18:3 Metil Linolenico | 0.27 |
| C20:0 Metil Araquidato | 0.35 |

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCIÓN

Existen varios procesos de obtención de metil éster vía transesterificación y a su vez distintas maneras de retirar los ácidos grasos libres de los aceites vegetales. El presente trabajo inicialmente evaluó los procesos de transesterificación y desacidificación

adecuados para la materia prima. Los procesos escogidos fueron desarrollados en el laboratorio, siguiendo un diseño experimental apropiado para el estudio de las variables de mayor incidencia, como son la relación molar de aceite/metanol, el porcentaje en peso del catalizador con respecto al aceite y la temperatura de operación; finalmente fue realizada la caracterización fisicoquímica del metil éster obtenido.

2.2 REACTIVOS

Para el estudio de la reacción de transesterificación y desacidificación del aceite crudo de palma (ACP), fueron utilizados los siguientes materiales:

- Aceite crudo de palma
- Metanol para análisis
- Hidróxido de sodio
- Hidróxido de potasio

El ACP alimentado en el proceso fue suministrado por la empresa Palmeras de Puerto Wiches. El Metanol corresponde a una pureza de 99.9% y los Hidróxidos de Sodio y de Potasio con una pureza de 97 y 85% respectivamente, fueron suministrados por un agente comercial.

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Etapas.

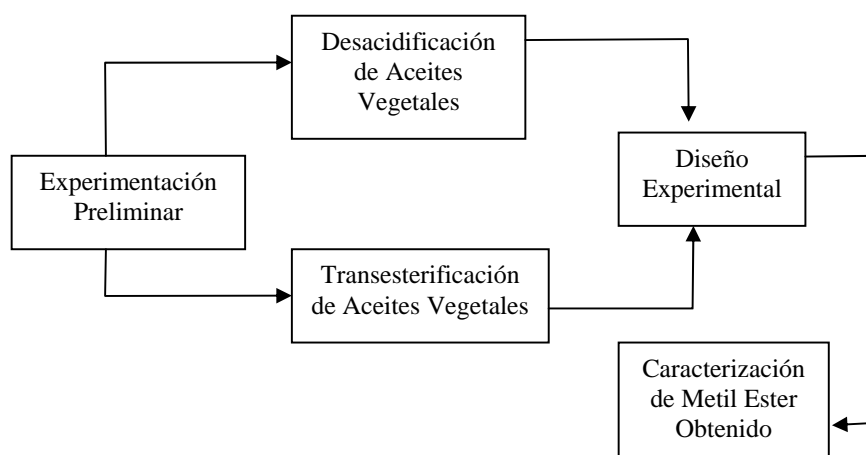


Figura 2.1- Etapas en el desarrollo experimental

2.3.1.1 Experimentación preliminar

Basados en el estudio de la bibliografía encontrada y con el objetivo de encontrar el mejor proceso de desacidificación se evaluaron tres métodos de desacidificación de aceites vegetales; el montaje realizado para tal fin consta de: un baño termostático, un balón de tres salidas, un condensador, un agitador mecánico y dos termómetros, configuración que se puede observar en la Figura 2.2.



Figura 2.2- Montaje del proceso de Desacidificación.

2.3.1.1.1 Neutralización con álcali concentrado [1,12]

La neutralización con solución alcalina (NaOH) permite retirar los ácidos grasos libres en forma de jabones; este proceso es de mayor interés por el alto rendimiento que presenta en la remoción de ácidos grasos libres, además de colaborar en la decoloración del aceite, puesto que los jabones formados ayudan al arrastre de sustancias generadoras de color [1].

La desacidificación del ACP se llevó a cabo en caliente, a una temperatura entre 60-65° C, se adicionó la soda de concentración 5 N y se agitó suavemente hasta mezcla completa, por un tiempo de veinte minutos. Posteriormente se llevó la mezcla a un embudo de decantación para su separación (el jabón permaneció en el fondo y el aceite en el tope).

La cantidad de soda adicionada está relacionada con el porcentaje de ácidos grasos libres en el ACP en una relación estequiométrica 1:1,5 (1 mol de AGL por 1,5 moles de Soda); el porcentaje de acidez fue medido según la norma técnica colombiana (NTC) No 218 (2^{da} actualización); las siguientes ecuaciones fueron empleadas para realizar estos cálculos:

$$\% A = \frac{C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * 282}{10 * m}$$

Ecuación 2.1- Porcentaje de acidez NTC 218

Donde:

%A- Porcentaje de Acidez

C_{NaOH} - Concentración de la solución de hidróxido de sodio [0.09-0.1N].

V_{NaOH} - volumen de solución de hidróxido de sodio (ml).

m -masa de la muestra (g)

$$\text{moles}_{\text{AGL}} = m * \frac{\%A}{100} * \frac{1}{PM_{\text{oleico}}}$$

Ecuación 2.2- Moles de ácidos grasos libres.

Donde:

$\text{moles}_{\text{AGL}}$ - moles de ácidos grasos libres

m- masa del Aceite (g)

%A-porcentaje de Acidez

PM_{oleico} -peso molecular del ácido oleico (282g/mol)

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{\text{moles}_{\text{AGL}} * 1,5}{C_{\text{NaOH}}} * 1000$$

Ecuación 2.3-Volumen de Soda a adicionar.

Donde:

V_{NaOH} - volumen de soda a adicionar (ml)

$\text{moles}_{\text{AGL}}$ - moles de ácidos grasos libres

C_{NaOH} -concentración de soda (molar)

2.3.1.1.2 Neutralización con álcali diluido [1,12]

La neutralización con álcali diluido se efectuó igual a la neutralización con álcali concentrado, solo difiere en la concentración empleada de soda, que fue 1N.

2.3.1.1.3 Esterificación de los ácidos grasos libres [13]

La esterificación de los ácidos grasos libres ó desacidificación ácida, fue realizada en el montaje utilizado para la neutralización con álcali y comprendió los siguientes pasos:

- Esterificación de los ácidos grasos libres del ACP a 65° C por un tiempo de tres horas, con 25% en peso respecto al aceite de metanol (cantidad superior a la soluble en el aceite) y en presencia de 0,1% en peso respecto al aceite, de catalizador ácido (H₂SO₄) al 98% de pureza.
- Separación de la mezcla mediante un embudo de decantación (metanol en el tope y aceite en el fondo).
- Lavado del aceite obtenido, con 25% en peso de metanol respecto al aceite en el montaje utilizado en el primer paso, a 50° C por un tiempo de agitación de 30 minutos. Seguido de una separación de las fases.

Posterior a los procesos de desacidificación, se determinó el porcentaje de acidez en cada aceite obtenido, seleccionando así el método que redujo más el contenido de ácidos grasos libres.

El otro objetivo de la experimentación preliminar es encontrar el proceso de transesterificación que mejor se adapte a las condiciones de laboratorio y materia prima colombiana, para ello se escogieron las condiciones recomendadas en la literatura especializada. Estos procesos se describen a continuación.

2.3.1.1.4 Transesterificación con NaOH como catalizador [14]

El procedimiento seguido para realizar esta reacción fue el siguiente:

1. En un balón de tres salidas, 197,5 ml de ACP se calentaron hasta alcanzar los 60° C, por medio de un baño termostataado y manteniendo una agitación suave (Figura 2.2).
2. Simultáneamente con el paso anterior, ocurría la preparación del metóxido de sodio, llevada a cabo con metanol en una relación estequiométrica 12:1 de metanol/aceite (RMA) y 0.6% en peso de NaOH con respecto al aceite.

3. El metóxido fue vertido dentro del balón e iniciada una agitación vigorosa por un tiempo de 90 minutos.
4. Al terminar el proceso, la mezcla se dejó enfriar bajo agitación lenta y luego se trasvasó a un embudo de decantación, en donde se dejó reposar por 3 horas, al transcurrir este tiempo se observaron claramente delimitadas las fases de metil éster (Tope) y glicerina (fondo); este proceso concluye con la separación de las fases y el pesado de las mismas.

2.3.1.1.5 Transesterificación con KOH como catalizador [14]

El proceso para llevar a cabo esta reacción fue similar al anterior, solo que el catalizador, y las cantidades de metanol y catalizador cambiaron como se expresa a continuación:

- metanol [RMA 7:1].
- KOH 1.1% en peso del aceite.

2.3.1.1.6 Transesterificación con H₂SO₄ como catalizador [8-15]

La reacción de transesterificación ácida se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos:

1. En el balón de tres salidas se calientan 103 ml de ACP siguiendo el procedimiento de la transesterificación alcalina, hasta alcanzar una temperatura de operación de 80 ° C.
2. Se prepara simultáneamente una solución de H₂SO₄ 2,25 M y se adicionó en cantidad equivalente a una relación másica 0,14:1 ácido/aceite, junto con un volumen de metanol que equivale a un RMA 6:1. La reacción transcurrió durante 3 horas con agitación vigorosa.
3. Enfriamiento de la mezcla bajo agitación suave, y decantación en embudo por 3 horas, hasta separación de las fases.

2.3.1.2 Diseño experimental

Dieciséis experimentos fueron llevados a cabo según se detalla en el Anexo C. Un diseño factorial completo 2³ fue escogido para determinar los mejores valores para: temperatura,

cantidad de catalizador y exceso de alcohol en la reacción de transesterificación del ACP. Este diseño consta de tres variables evaluadas en dos niveles, para ocho experimentos que con su respectiva réplica suman los experimentos mencionados. Los niveles que se tomaron para realizar este diseño factorial fraccionario, se obtuvieron de datos encontrados en la búsqueda bibliográfica y se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1- Variables y niveles en el diseño de experimentos.

| PARAMETRO | NIVEL | |
|--|----------|----------|
| | ALTO (+) | BAJO (-) |
| 1. Temperatura | 60° C | 40° C |
| 2. Cantidad de Catalizador (% peso aceite) | 1.0% | 0.6% |
| 3. Razón molar Alcohol/Aceite | 12:1 | 6:1 |

El tiempo de reacción de dos horas fue seleccionado de la revisión bibliográfica efectuada y el procedimiento, del análisis de la experimentación preliminar.

2.3.1.2.1 Proceso transesterificación

El procedimiento general realizado en el laboratorio se encuentra esquematizado en la figura 2.3.

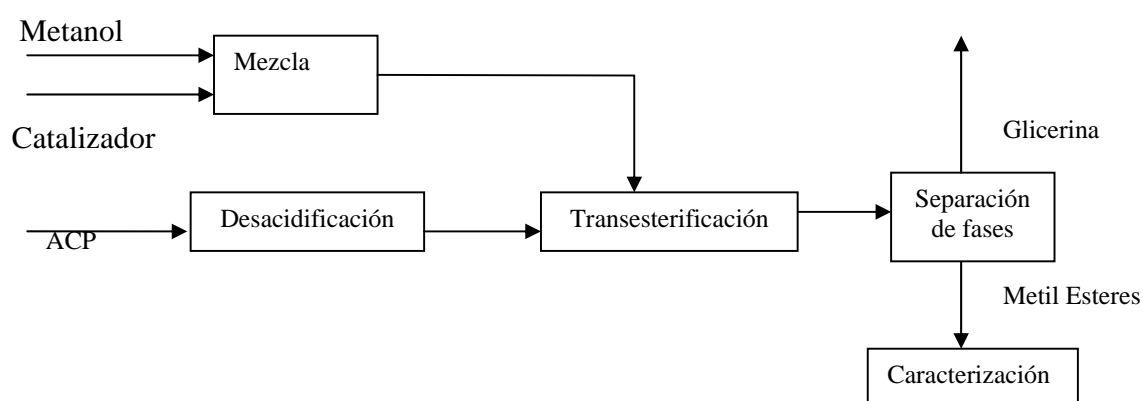


Figura 2.3- Metodología de la etapa experimental

Tal como se muestra, la primera etapa realizada en este proceso fue retirar los ácidos grasos libres al ACP (desacidificación), adicionando al aceite un volumen de solución de NaOH, en una concentración que varió de 1N (en la experimentación preliminar) a 2N en esta etapa, debido al aumento de los ácidos grasos libre en el ACP, datos presentados en el siguiente capítulo. La cantidad de soda fue suministrada según cálculos descritos en 2.3.1.1.1 y el montaje empleado según Figura 2.2. La mezcla de aceite y soda se somete a agitación durante 20 minutos y posterior decantación (Figura 2.4) y filtración al vacío de la fase sólida (jabón) (Figura 2.5).



Figura 2.4- Decantación y separación en el proceso de desacidificación.



Figura 2.5 - Filtrado del jabón producido en la desacidificación.

Después de la filtración, 270 g de aceite aproximadamente (0,32 moles admitiendo una masa molar de 847,78 g/mol [16-17]) se depositan en un balón de 500 ml donde se lleva a cabo la reacción. El arreglo consta de baño termostatado, termómetro, un agitador mecánico y un condensador de reflujo (Figura 2.6). El aceite fue calentado hasta la temperatura de operación del proceso, el catalizador (NaOH) al mismo tiempo se disuelve en el metanol. Después de la disolución total del catalizador, la mezcla catalizador/alcohol (metóxido) se adiciona a la celda de reacción, manteniéndose durante dos horas a la temperatura de operación bajo agitación vigorosa.



Figura 2.6- Proceso de transesterificación.

Se efectuaron las reacciones de producción de metil ésteres, haciendo variar la cantidad de catalizador, la cantidad de metanol y la temperatura de operación del proceso, en el Anexo C se presentan las condiciones de reacción (masa de aceite, masa de catalizador, volumen de metanol y temperatura) para las 16 síntesis efectuadas.

Al final de la reacción, la mezcla se transfiere a un embudo de decantación, donde las fases de metil éster y glicerina se decantan durante 3 horas. La fase rica en metil ésteres de ácidos grasos (roja) y la fase rica en glicerina (amarilla), se observaron claramente delimitadas transcurridos los primeros treinta minutos (Figura 2.7).



Figura 2.7- Decantación en el proceso de transesterificación.

Al final de la decantación, la glicerina y el metil éster se recogen para ser pesados. (Figura 2.8).



Figura 2.8- Metil éster (derecha) y glicerina (izquierda).

2.3.1.3 Caracterización de metil éster obtenido

Los metil ésteres producidos se someten a las siguientes pruebas para su caracterización y determinación de su calidad.

- Densidad a 15° C por el método de densímetro.
- Viscosidad cinemática a 40° C.
- Índice de Refracción.
- Espectrometría Infrarroja.
- Acidez por el método de titulación

Las pruebas se encuentran descritas a continuación, los métodos experimentales se encuentran descritos en mayor detalle en el Anexo D.

2.3.1.3.1 Determinación de la densidad a 15° C por el método del densímetro

Se determinó la densidad por inmersión de un densímetro en cada una de las muestras de metil ésteres (a temperatura constante), siendo la densidad medida directamente de la escala.



Figura 2.9-Determinación de la densidad.

La determinación de la densidad por este método es fácil de realizar y rápida, puede ser realizada a una temperatura diferente de 15° C, realizando posteriormente la corrección por temperatura.

$$\rho_{15} = \rho_t + 0.723 * (T - 15) \quad \text{Ecuación 2.4 – Corrección de la densidad [10]}$$

Donde:

ρ_{15} -densidad a 15° C, en Kg/m³.

ρ_t -densidad determinada a temperatura T, en Kg/m³.

T-temperatura a que fue efectuada la determinación de la densidad, en ° C.

2.3.1.3.2 Viscosidad cinemática a 40° C

La determinación de la viscosidad se efectúa en un Reómetro Brookfield DV III⁺; la muestra introducida en el viscosímetro es calentada previamente a 40° C en un baño termostataado (Figura 2.10).



Figura 2.10-Determinación de la Viscosidad.

2.3.1.3.3 Índice de refracción

El índice de refracción (n) mide la mayor o menor refracción sufrida por la luz. Esta propiedad puede ser utilizada para determinar el grado de pureza de las sustancias, siendo un método simple y rápido. Las mediciones fueron efectuadas utilizando un refractómetro de tipo Abbé.

2.3.1.3.4 Espectrometría infrarroja

El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física y es característico de la molécula. Como tal, el espectro infrarrojo puede ser usado como una huella digital, para la identificación por comparación del espectro de una muestra “desconocida” con espectros de referencia conocidos. Las muestras de metil ésteres obtenidas en el diseño experimental fueron evaluadas en un espectrofotómetro infrarrojo marca Shimadzu.

2.3.1.3.5 Acidez por el método de titulación

La acidez es el porcentaje de ácidos grasos libres presente en una muestra. El proceso consiste en una neutralización con una solución alcalina de los ácidos grasos libres existentes en una muestra disuelta en un solvente neutralizado.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

La presentación de los resultados se encuentra dividida en tres sub-capítulos, en el primero se presenta la selección de los procesos de desacidificación y transesterificación efectuados en los ensayos preliminares. Las producciones de metil éster efectuadas y los rendimientos obtenidos haciendo variar las cantidades de catalizador, metanol y temperatura de proceso, se presentan en el sub-capítulo 3.2, siendo los resultados de la caracterización de los metil ésteres producidos presentados en el último sub-capítulo.

3.1 EXPERIMENTACION PRELIMINAR

3.1.1 Propiedades del aceite crudo de palma utilizado

Tabla 3.1- Propiedades del ACP-fuente: PALMERAS DE PUERTO WILCHES S.A.

| | |
|-------------------------------------|------------|
| PORCENTAJE DE ACIDEZ | 2.99 |
| PORCENTAJE DE HUMEDAD | 0.16 |
| PORCENTAJE DE IMPUREZAS | 0.032 |
| DENSIDAD | 0.899 g/ml |
| INDICE DE REFRACCION (25° C) | 1.4630 |

3.1.2 Pruebas de desacidificación del ACP

Antes de iniciar las pruebas de desacidificación se procede a medir el porcentaje de acidez del ACP según NTC 218, el resultado obtenido fue 3,5% de acidez, que comparado con el suministrado para la muestra original, aumenta su acidez por el almacenamiento. La tabla 3.2 muestra los resultados de los procesos de desacidificación realizados.

Tabla 3.2- Resultado de las pruebas de desacidificación.

| MÉTODO DE DESACIDIFICACIÓN | PORCENTAJE DE ACIDEZ |
|--|-----------------------------|
| Neutralización con Álcali Concentrado[5N] | 3.28% |
| Neutralización con Álcali Diluido [1N] | 0.16% |
| Esterificación de los Ácidos Grasos Libres | 0.477% |

Cada muestra de aceite de palma obtenida en los métodos de desacidificación, se diferenció de las demás no sólo por su porcentaje de acidez, si no también por la característica del color. El color del aceite desacidificado por neutralización básica es rojo (Figura 3.1), mientras que el aceite desacidificado por medio ácido es de color naranja similar al color original del aceite (Figura 3.2); el residuo producido en la esterificación de los ácidos grasos libres es de un color oscuro (Figura 3.3), mostrando así la remoción de impurezas

mencionada en la referencia [13] de donde proviene el método, el metanol residual de lavado toma un color verdoso claro, por el retiro de las impurezas remanentes.



Figura 3.1-ACP
Desacidificado en medio básico (izq.), ACP (der.).



Figura 3.2-ACP
Desacidificado en medio ácido (izq.), ACP (der.).



Figura 3.3- Productos de la Desacidificación ácida

La variable de selección fue el porcentaje de acidez, pues esta variable afecta la reacción de transesterificación, por tal motivo la neutralización con álcali diluido fue el método elegido para la fase experimental.

3.1.3 Procesos de transesterificación

Los resultados de las pruebas de transesterificación se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3- Resultados de las pruebas de transesterificación.

| Proceso de Transesterificación | [Masa Metil Éster/Masa ACP] |
|--|-----------------------------|
| Transesterificación con NaOH | 99.45% |
| Transesterificación con KOH | 95.12% |
| Transesterificación con H ₂ SO ₄ | Falló |

Para la evaluación y selección del proceso de transesterificación se utilizó la razón másica porcentual entre el metil éster y el ACP, cálculo que arrojó como mejor procedimiento, el efectuado con NaOH como catalizador. Además de esta razón másica se toman en cuenta las características de los productos, el metil éster obtenido por medio básico posee una resistencia a fluir menor a la del ACP (Figura 3.4), resultado totalmente diferente en el producto obtenido por medio ácido (Figura 3.5). Característica que pone en duda la

transesterificación ácida del ACP, pues si el producto obtenido en ella fuera metil éster, este tendría menos resistencia a fluir que el ACP; las características de los productos obtenidos en esta última reacción son similares al proceso de desacidificación ácida, por lo que se estima que la reacción efectuada no fue una transesterificación si no una esterificación.

La pureza diferente de los catalizadores básicos utilizados en las transesterificaciones, fue al parecer, la causa de los diferentes valores obtenidos para la razón másica [metil éster/ACP]. En conclusión, el procedimiento seleccionado para el diseño experimental es con el catalizador NaOH.



Figura 3.4- Productos de la transesterificación con álcali; glicerina (izq.), metil éster (der.).



Figura 3.5- Productos de la transesterificación con ácido.

3.2 DESARROLLO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

3.2.1 Procesos de desacidificación

El proceso de desacidificación del ACP funciona con una concentración de NaOH 1N (Tabla 3.4), luego de varios intentos en los cuales el porcentaje de acidez es muy alto para la concentración de soda que se estaba empleando, se aumenta la concentración a 2N y el proceso de desacidificación funciona durante todo el desarrollo del diseño experimental, Prueba de ello es la medición aleatoria de la acidez durante el proceso (Tabla 3.5)

Tabla 3.4-Seguimiento a la acidez del ACP

| FECHA | ACIDEZ DEL ACP (%) |
|------------|--------------------|
| 07/04/2006 | 2,99 |
| 09/05/2006 | 3,5 |
| 22/05/2006 | 3,6 |
| 25/05/2006 | 3,75 |
| 31/05/2006 | 3,83 |
| 08/06/2006 | 3,93 |
| 16/06/2006 | 4,03 |

Tabla 3.5-Seguimiento de la acidez del ACP desacidificado

| FECHA | ACIDEZ DE ACP DESACIDIFICADO (%) | CONCENTRACION DE SODA |
|------------|----------------------------------|-----------------------|
| 16/05/2006 | 0,16 | 1N |
| 25/05/2006 | 0,2 | 2N |
| 12/06/2006 | 0,13 | 2N |

Respecto al proceso de desacidificación se puede indicar que la relación entre la acidez de ACP y la concentración de NaOH es directamente proporcional; un aumento de la acidez corresponde a un aumento en la concentración de soda. El análisis del cambio de acidez del ACP se presenta en el Anexo E. El porcentaje promedio de recuperación de aceite de palma desacidificado (Tabla 3.6) es significativo a pesar de perderse aproximadamente el 20% del ACP, pues el residuo del proceso es jabón que puede ser refinado y utilizado.

Tabla 3.6- Seguimiento de la recuperación del aceite de palma desacidificado.

| FECHA | PORCENTAJE DE RECUPERACION |
|------------|----------------------------|
| 23/05/2006 | 79,05 |
| 30/05/2006 | 86,24 |
| 20/06/2006 | 86 |

3.2.2 Procesos de transesterificación

3.2.2.1 Caracterización preliminar de los productos de la reacción de transesterificación

La delimitación de las fases de glicerina y metil éster es siempre clara, como se puede observar en la figura 2.7, las características a simple vista de los productos de la reacción en general son: metil éster de color rojo, líquido, con leve olor a alcohol, presenta

características de adhesión; glicerina de color amarillo claro u oscuro, sólida o líquida, con olor penetrante amoniacal; las características de cada reacción se presentan en el Anexo C.

Entre las observaciones efectuadas, se destaca la solidificación de la glicerina y las dificultades de descarga, y en consecuencia las pérdidas de metil éster, ya que la glicerina al solidificar atrapa el metil éster (Figura 3.6); la causa principal observada de esta solidificación es la baja relación metanol/aceite (RMA 6:1) en la reacción, aunque se presenta también cuando la cantidad de catalizador es de 1% en peso de aceite, la RMA 12:1 y la temperatura de operación de 40° C. (Anexo C.)



Figura 3.6-Metil éster atrapado en la glicerina sólida.

En la Figura 3.7 se presentan la glicerina obtenida en la forma líquida y sólida y los respectivos metil ésteres. Es de notar que la glicerina sólida presenta una coloración más clara que la glicerina líquida.



Figura 3.7-Productos metil éster, glicerina líquida (izq.) y glicerina sólida. (der.).

A nivel industrial, la solidificación de la glicerina puede ser problemática. Puede ser necesario tener que disponer de bombas para fluidos muy viscosos o colocar

intercambiadores para disminuir la viscosidad de la glicerina. Así mismo, la utilización de una mayor cantidad de metanol es ventajosa porque además de aumentar la capacidad de separación, no existe el riesgo de solidificación de la glicerina. En los resultados presentados, un aumento de metanol, torna más fácil la descarga de la glicerina.

Igualmente se determina para algunas producciones de metil éster que se presenta una turbiedad, causada por la glicerina, di-glicéridos y mono-glicéridos que no pudieron ser separados por la decantación. La turbiedad después del lavado debe desaparecer.

En conclusión, una utilización de metanol en bajas cantidades puede tornar la separación complicada. Así mismo, un aumento en la concentración de catalizador y a su vez una baja temperatura de operación parecen favorecer la solidificación de la fase de glicerina, al paso que el aumento de la cantidad de metanol favorece la separación y descarga.

3.2.2.2 Razón másica metil éster/ACP del proceso de transesterificación

Al final de la separación se determina la masa de cada una de las fases y se calculan las razones másicas: metil éster/ACP y glicerina/ACP. Los resultados obtenidos son presentados en el Anexo C; cabe resaltar como distintas razones másicas encontradas superan el 100%; pueden existir diversas razones para este hecho, entre las cuales se incluye la extensión de la transesterificación [10]. La causa tiene que ver con la cantidad de triglicéridos que son transformados en metil ésteres y es preciso recordar que el exceso de metanol utilizado y la cantidad de catalizador, permanecen en las dos fases dado que no fue efectuado algún tipo de purificación y ello explica las diferencias encontradas.

Las siguientes gráficas presentan la interferencia de diversas variables operativas en la producción de metil éster. Los resultados son presentados en masa de fase de metil éster por cada 100 gramos de aceite crudo de palma utilizado, de forma que todos tienen una misma base.

En la figura 3.8 se presentan los resultados obtenidos en la reacción de transesterificación, para la fase de metil éster en función de la cantidad de catalizador.

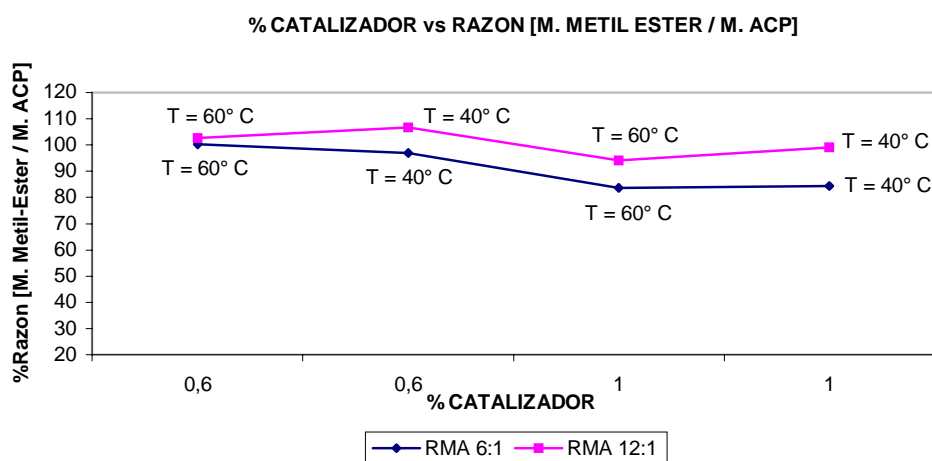


Figura 3.8 – Razón másica metil éster/ACP de la reacción de transesterificación en función del porcentaje de catalizador.

Se observa que un aumento de la razón molar metanol/ACP (RMA) confiere un pequeño aumento en la cantidad de la fase de metil éster. El crecimiento no es significativo si consideramos las producciones con una misma cantidad de catalizador; aunque se nota una mayor variación cuando el porcentaje de catalizador cambia; por tanto, para el porcentaje alto de catalizador el parámetro RMA es determinante para el cambio de la razón másica.

Para la RMA más alta, una disminución en la temperatura de operación aumenta la cantidad de metil éster entre un 4 y 5% aproximadamente, aunque puede no ser un valor significativo, merece indicarse que el incremento de la temperatura no favorece la producción de metil éster, ocasionando un consumo innecesario de energía.

En la figura 3.9 se muestra lo descrito en el párrafo anterior, es importante mencionar que la cantidad de catalizador no afecta este comportamiento. Por el valor del cambio en la producción de metil éster se puede decir que la temperatura en el intervalo manejado no es un factor limitante.

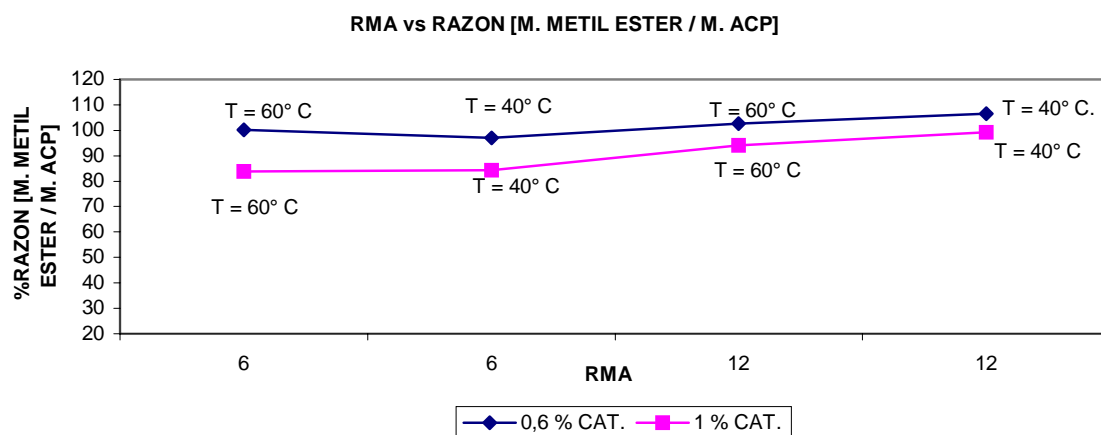


Figura 3.9 - Razón másica metil éster/ACP de la reacción de transesterificación en función de la razón molar metanol/ACP (RMA).

Para un mismo valor de la razón molar metanol/aceite, un aumento en la cantidad de catalizador provoca una disminución en la cantidad de metil éster obtenido, variación que se hace más importante (12-17%) cuando la razón molar metanol/aceite es la más baja del rango estudiado. De esta forma, para la RMA 6:1 la cantidad de catalizador es un factor limitante.

Una justificación posible para los resultados presentados en las gráficas anteriores tiene que ver con la influencia que la cantidad de catalizador (NaOH) adicionada tiene en la cantidad de agua existente en el medio de reacción. De hecho, el hidróxido de sodio reacciona con el alcohol para producir agua favoreciendo la ocurrencia de la reacción de hidrólisis de ésteres y posterior saponificación de los ácidos grasos formados. Esta reacción de saponificación reduce el rendimiento de producción de ésteres.

Por otro lado, como se puede ver en la figura 3.10, la masa de glicerina producida aumenta cuando la masa de catalizador y la RMA aumenta. Respecto a la temperatura de operación es importante anotar como su disminución, para una misma cantidad de metanol, afecta sensiblemente la producción de glicerina. Estos hechos están relacionados con la eficiencia de formación y separación de las fases.

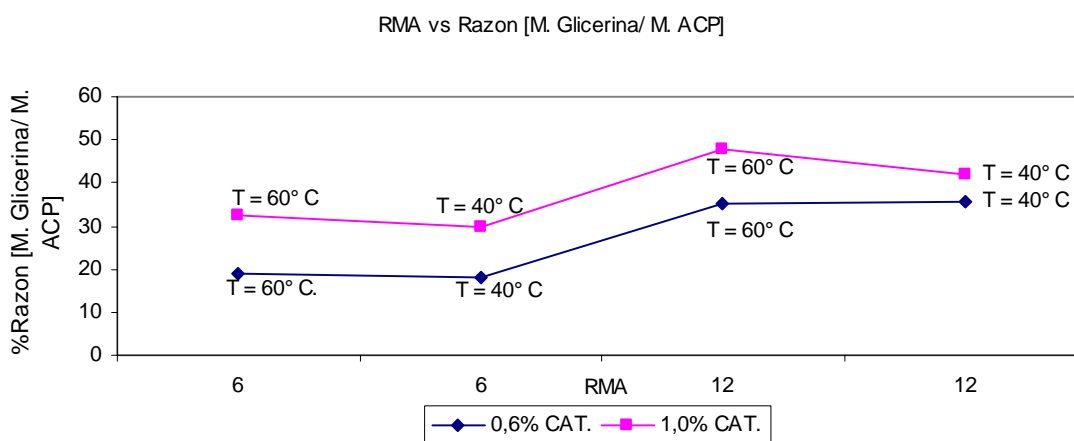


Figura 3.10 – Cantidad de la glicerina después de la reacción de transesterificación en función de la razón molar metanol/ACP (RMA)

Es importante destacar que los resultados aquí presentados son preliminares ya que no se realizó una purificación de las fases obtenidas, y que contienen una mezcla de metil ésteres y de glicerina además de otros compuestos. Los contaminantes son debidos, entre otras causas, al exceso de metanol, la materia prima que no reacciona (MG, DG, TG y material no saponificable), el catalizador, el jabón formado por saponificación y agua formada durante la reacción del catalizador con el metanol.

3.2.2.3 Análisis estadístico de los resultados del diseño de experimentos

Los resultados obtenidos en los 16 experimentos realizados de acuerdo con el diseño factorial, se analizaron utilizando el software STATGRAPHICS PLUS 5.0. El resultado de este análisis arroja una ecuación que muestra la relación entre la razón másica metil éster/ACP (CONVERSIÓN), el porcentaje de catalizador (CATALIZADOR), la razón molar metanol/ACP (RMA) y la temperatura de operación (TEMPERATURA).

$$\text{CONVERSION} = 90,8168 + 0,541229*\text{TEMPERATURA} + 2,31003*\text{RMA} - 29,2034*\text{CATALIZADOR} - 0,0494682*\text{TEMPERATURA}*\text{RMA} - 0,323699*\text{TEMPERATURA}*\text{CATALIZADOR} + 2,25613*\text{RMA}*\text{CATALIZADOR}$$

Ecuación 3.1- Relación entre la razón másica metil éster/ACP y las variables estudiadas.

En la ecuación valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

La inspección de la ecuación 4.1 muestra que la cantidad de catalizador (CATALIZADOR) es la variable independiente más importante, ya que una disminución de la masa de catalizador incrementa la producción de metil éster fuertemente. Adicionalmente se observa que la interacción entre la temperatura y la razón molar metanol/ACP (RMA) y la interacción entre la razón molar metanol/ACP y la cantidad de catalizador son significativas.

La herramienta estadística permite definir que el punto óptimo corresponde a los valores de porcentaje de catalizador, RMA y temperatura de operación iguales a 0.6%, 12mole/mole y 40° C, respectivamente. Para dichos valores se obtiene una razón másica metil éster/ACP del 107.395%. Los resultados completos de este análisis se presentan en el Anexo F.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE METIL ÉSTERES

Es esencial garantizar un metil éster de calidad, por tal motivo se realizan los análisis descritos en el capítulo 2, siendo los resultados obtenidos presentados a continuación.

3.3.1 Densidad a 15° C

En la figura 3.11 se presentan los resultados obtenidos para la densidad de metil éster producidos en los ensayos experimentales.

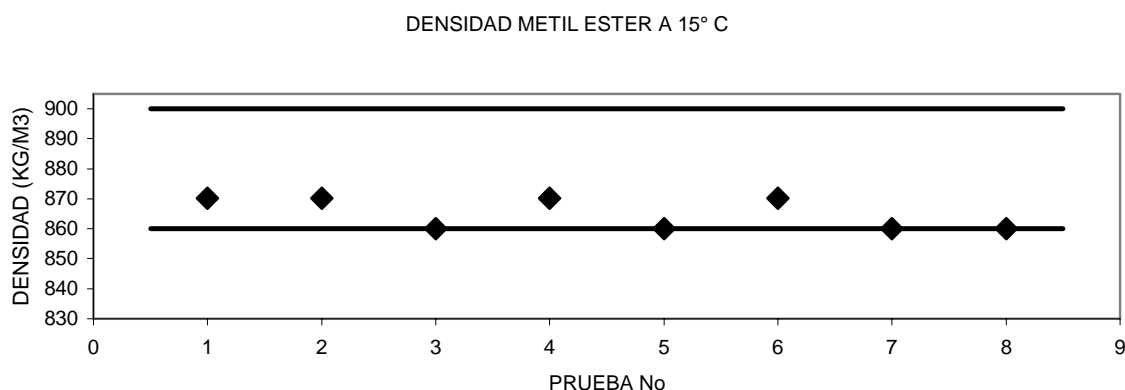


Figura 3.11- Densidad a 15° C de los metil ésteres producidos.

La anterior gráfica muestra como la densidad de los metil ésteres producidos se encuentra entre los límites indicados por las empresas productoras del metil éster [18]; la viscosidad también cumple con los límites (2-7 cPo).

3.3.2 Viscosidad a 40° C

La Figura 3.12 muestra como se relaciona la viscosidad de los metil ésteres producidos con los parámetros de la reacción de transesterificación estudiados.

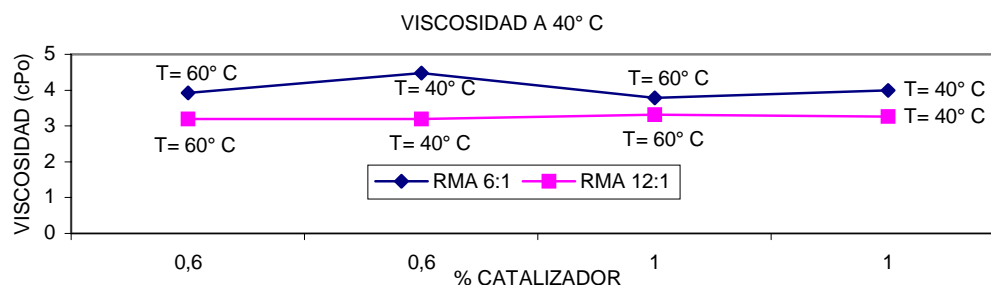


Figura 3.12- Viscosidad a 40° C de los metil ésteres producidos.

Las relaciones que se pueden destacar de la anterior gráfica son las siguientes: para una RMA alta, la viscosidad parece no cambiar significativamente, aunque varíen la masa de catalizador y la temperatura de operación; situación contraria cuando la RMA es baja, la viscosidad aumenta si la masa de catalizador disminuye, esto para puntos con temperatura de operación idéntica. Además, cuando la temperatura de operación disminuye la viscosidad de los metil ésteres producidos aumenta, esto sólo para la RMA más baja, situación que se presenta para ambas cantidades de catalizador estudiadas.

En conclusión un exceso superior al 100% (RMA 6:1) de metanol, ocasiona que los metil ésteres producidos posean una viscosidad similar. La elevada viscosidad debe ser causada por la glicerina libre o por los glicéridos presentes en el metil éster; si observamos la Figura 3.12 y la tabla presentada en el Anexo C, se puede concluir que las producciones que presentan menor viscosidad son las que dan origen a una mayor cantidad de glicerina, valor que está relacionado con la formación eficiente y la separación de las fases producidas en la reacción de transesterificación y por tanto de la ausencia de glicerina libre en las muestras de metil ésteres. El problema de la viscosidad elevada en las producciones, podrá ser resuelto con el diseño de suficientes etapas de lavado.

3.3.3 Índice de refracción a temperatura ambiente

En la tabla 3.6 se presentan los resultados de la medición del índice de refracción a las muestras de metil éster producidas.

Tabla 3.7- Índice de Refracción del Metil Ester a 28° C.

| Prueba | Índice de Refracción |
|--------|----------------------|
| 1 | 1,441 |
| 2 | 1,4425 |
| 3 | 1,439 |
| 4 | 1,4429 |
| 5 | 1,43825 |
| 6 | 1,4436 |
| 7 | 1,4439 |
| 8 | 1,4389 |

El índice de refracción de los metil ésteres producidos es menor al del ACP (tabla 3.1), sin embargo, la diferencia no es grande, resultado que puede indicar la presencia aun de vitamina E y b-carotenos en las muestras de metil éster, componentes que dan origen al color característico del aceite crudo de palma [11].

3.3.4 Espectrometría infrarroja

La utilización de la espectrometría infrarroja se lleva a cabo con el objetivo de obtener una herramienta de identificación de los metil ésteres obtenidos. La búsqueda realizada en la base de datos de espectros infrarrojos (<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>), se enfoca en los espectros del Metil Palmitato y el Metil Oleato provenientes de los ácidos grasos más abundantes del ACP, los cuales se comparan con los espectros obtenidos de las muestras. Los espectros y el análisis de este punto se encuentran en el Anexo G.

3.3.5 Acidez por el método de titulación

En la tabla 3.7 se verifica como el intervalo de acidez de los metil ésteres obtenidos cumple con las propiedades de los ésteres metílicos comercializados [18].

Tabla 3.8-Acidez e Índice de acidez de los metil ésteres obtenidos

| Muestra No. | Acidez | Índice de Acidez | Muestra No. | Acidez | Índice de Acidez |
|-------------|--------|------------------|-------------|--------|------------------|
| 1 | 0,188 | 0,374 | 5 | 0,189 | 0,377 |
| 2 | 0,202 | 0,403 | 6 | 0,196 | 0,391 |
| 3 | 0,190 | 0,378 | 7 | 0,182 | 0,364 |
| 4 | 0,198 | 0,394 | 8 | 0,183 | 0,365 |

CONCLUSIONES

- La producción de metil éster a partir de aceite crudo de palma mediante la reacción de transesterificación es una alternativa viable para la industria de la palma de aceite, tanto por los rendimientos como por la calidad del producto obtenido.
- La cantidad de catalizador es la variable más significativa en la reacción de transesterificación del ACP, debido a la relación que tiene ella con la cantidad de agua existente en el medio de reacción. De hecho, el hidróxido de sodio reacciona con el alcohol para producir agua favoreciendo la ocurrencia de la reacción de hidrólisis de ésteres y posterior saponificación de los ácidos grasos formados. Esta reacción de saponificación reduce la razón másica de metil éster/ACP.
- Los valores de porcentajes de catalizador, RMA y temperatura de operación iguales a 0.6%, 12mole/mole y 40° C, respectivamente permiten obtener la razón másica metil éster/ACP más alta como indicador del potencial de producción de metil ésteres (107.395%).
- Los productos que presentan menor viscosidad son los que dan origen a una mayor cantidad de glicerina (para viscosidades inferiores a 3,3 cPo la cantidad de glicerina obtenida está entre 94 y 128g pero para viscosidades superiores a 3,3 cPo la masa de glicerina fluctúa entre 49 y 87g). Por tanto el valor de la viscosidad está relacionado con la formación y separación de las fases producidas en la reacción de transesterificación, así como de la ausencia de glicerina libre en las muestras de metil ésteres.

RECOMENDACIONES

- Estudiar los procesos de refinado del jabón obtenido en la desacidificación y de la glicerina producida en la reacción de transesterificación.
- Estudiar los procesos de producción de metil ésteres sulfonados a partir de los metil ésteres de aceite crudo de palma.
- Evaluar en forma más detallada las variables relacionadas con la separación y lavado del glicerol obtenido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] QUIÑONEZ, L. Y MATEUS, O.; Dimensionamiento y montaje de un reactor piloto para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales gastados. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá, 2003.
- [2] FEDEPALMA. http://www.fedepalma.org/eco_mercado_mundial.shtm#ofer.
- [3] INDUPALMA. <http://www.indupalma.com/productos.htm>
- [4] Ulf Schuchardta, Ricardo Serchelia, y Rogério Matheus Vargas. "Transesterification of Vegetable Oils: a Review". J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.
- [5] KHAN, Adam Kart. "Research into Biodiesel KINETICS & CATALYST DEVELOPMENT". A thesis submitted to the Department of Chemical Engineering In partial fulfilment of the requirements For an Individual Inquiry Topic at The University of Queensland Brisbane, Queensland, Australia 17 May 2002
- [6] FANGRUI, Ma. Y MILFORD A., Hanna. "Biodiesel production: a review". Bioresource Technology 70 (1999) 1-15.
- [7] Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T- L.; *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*; J. Am. Oil Chem. Soc., 61(10), pag. 1638-1643, 1984;
- [8] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi y E. Santacesaria. "Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239 (2005) 111-115
- [9] XIE, Wenlei et al. "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst". Applied Catalysis A: General 300 (2006) 67-74
- [10] GUERREIRO, F., Pedro Miguel. Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Relatório de estágio submetido ao Departamento de Engenharia Química para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. Lisboa, Outubro de 2003.
Internet: www.netresiduos.com/cir/relatorios/RelaEstaBiodiesel.pdf
- [11] LIANG, Yung Chee. Et al. "The effect of natural and synthetic antioxidants on The oxidative stability of palm diesel". Fuel 85 (2006) 867-870

[12] CHUANG, Meng-Han y BRUNNER, Gerd. “Concentration of minor components in crude palm oil”. *J. of Supercritical Fluids*. (2005).

[13] Kawahara, et al. “Process for producing lower alcohol esters of fatty acids”. United States Patent 4,164,506. (1979)

[14] BENJUMEA H., Pedro N., AGUDELO S., John R. y CANO, Gabriel Jaime. “Estudio Experimental de las Variables que Afectan la Reacción de Transesterificación del Aceite Crudo de Palma para la Producción de Biodiesel”. *Scientia et Technica Año X, No 24*, Mayo 2004. UTP. pp. 169-174

[15] MEHER L.C., VIDYA Sagar D., NAIK S.N. “Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 10 (2006) 248–268.

[16] CERIANI, Roberta., MEIRELLES, Antonio J.A. “Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification”. *Journal of Food Engineering*. 76 (2006) 261–271.

[17] GONÇALVES, Cintia B., MEIRELLES, Antonio J.A. “Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K”. *Fluid Phase Equilibria* 221 (2004) 139–150.

[18] CASTAÑEDA, William J., RIVAS, Ana I. “Dimensionamiento de un sistema para la sulfonación de esteres metílicos del aceite de palma a nivel de laboratorio”. Proyecto de grado requisito para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. 2004.

ANEXO A:

CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL ACEITE CRUDO DE PALMA

Tabla A.1- Características Genéricas del Aceite Crudo de Palma

| Características Fisco- Químicas | MIN | MAX |
|---------------------------------|-------|-------|
| Punto de fusión °C | 34 | 40 |
| Densidad a 40/25 °C | 0,868 | 0,879 |
| Índice de Yodo | 50 | 58 |
| Materia Insaponificable % | --- | 1,5 |
| Índice de Refracción a 40 °C | 1,449 | 1,455 |
| Índice de Saponificación | 195 | 205 |
| Poder Calorífico (Calorías) | 88225 | |

Fuente: INDUPALMA

Tabla A2- Composición Típica de Glicéridos del Aceite Crudo de Palma.

| Glicérido | % | Por Ton Aceite Kg | Punto de fusión °C |
|----------------------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| Tripalmita | 2,0 - 5,5 | 20 – 55 | 65 |
| Dipalmito – Estearina | 1,0 – 3,5 | 10 – 35 | 63 |
| Dipalmito – Oleina. | 16,5 – 43 | 165 – 430 | 34,5 |
| Oleo – Palmito – Estearina | 11 – 15 | 110 – 150 | 31 |
| Palmito – Dioleina | 31 – 51 | 310 - 510 | 18 |

Fuente: INDUPALMA

Tabla A3- Especificaciones Comerciales del Aceite Crudo de Palma.

| Especificaciones | Valor |
|-----------------------------|-------|
| Acidez como ácido Palmítico | 3% |
| Humedad más Impurezas | 0,3% |
| DOBI | ≥2,3% |

Fuente: INDUPALMA.

ANEXO B:
MECANISMOS DE REACCIÓN

B1. Mecanismos de Reacción [4].

El mecanismo de la transesterificación ácido catalizada de aceites vegetales se muestra en la Figura B1, para un monoglicérido. Sin embargo, este puede ser extendido a di- y triglicéridos. La protonación del grupo carbonilo del éster induce a la carbocación II el cual, después de un ataque nucleofílico del alcohol, produce el tetrahedral intermedio III, que elimina el glicerol para formar el nuevo éster IV, y regenera el catalizador H^+ .

De acuerdo con este mecanismo, los ácidos carboxílicos pueden ser formados por la reacción del carbocación II con presencia de agua en la mezcla de reacción. Esto sugiere que una transesterificación ácido catalizada debe ser llevada a cabo en ausencia de agua, con el propósito de evitar la formación competitiva de ácido carboxílico el cual reduce el rendimiento de alquil ésteres.

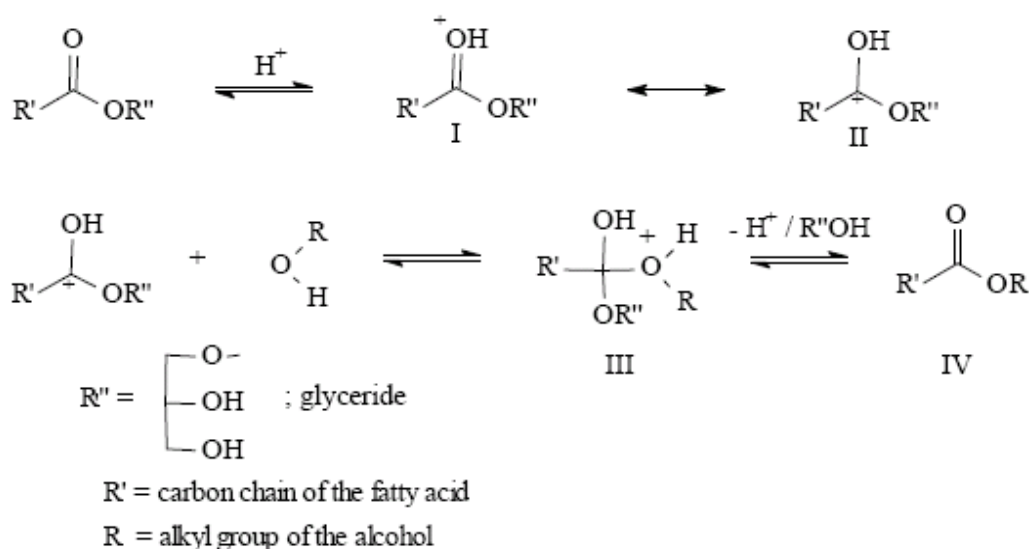


Figura B1-Mecanismo de la Transesterificación Ácido catalizada de aceites vegetales

El mecanismo de la transesterificación base catalizada de aceites vegetales se muestra en la Figura B2. El primer paso (ecuación 1) es la reacción de la base con el alcohol, produciendo un alcóxido y la protonación del catalizador. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un tetrahedral intermedio (Ecuación 2), a partir del cual el éster y el correspondiente anión del diglicérido son formados (ecuación

3). Al final ocurre la desprotonación del catalizador, y por ello se regenera la actividad de la especie (Ecuación 4), la cual ahora puede reaccionar con una segunda molécula del alcohol, iniciando otro ciclo catalítico. Diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a una mezcla de alquil ésteres y glicerol.

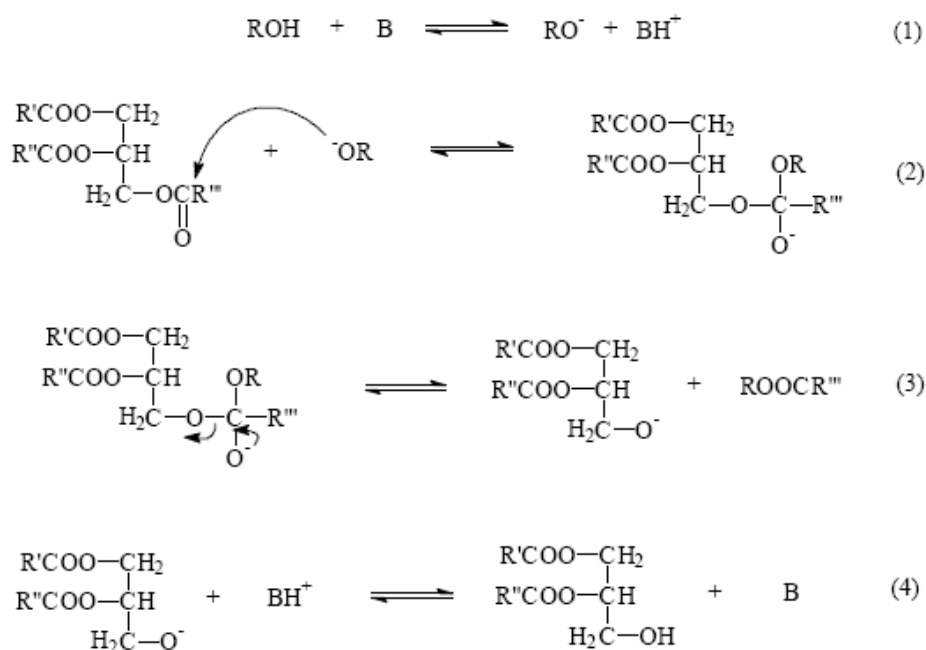


Figura B2-Mecanismo de la Transesterificación Base catalizada de aceites vegetales

ANEXO C:
DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Tabla C1-Diseño de Experimentos

| FECHA | Nº | TEMP. | RMA | %CAT | M. ACP | M. METIL ESTER | M. GLICERINA | RAZÓN ME/ACP | RAZÓN G/A | OBSERVACIONES |
|----------|----|-------|-----|------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------|--|
| 26/05/06 | 1 | 60 | 12 | 1 | 269,3 | 253,5 | 128,55 | 94,1329 | 47,7349 | Metil éster de color rojo, poca turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo oscuro (traslucida), olor penetrante similar a la orina. |
| 30/05/06 | 2 | 60 | 6 | 1 | 267,51 | 223,95 | 86,7 | 83,7165 | 32,41 | Metil éster de color rojo, bastante turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 30/05/06 | 3 | 40 | 12 | 1 | 270,3 | 267,9 | 113 | 99,1121 | 41,8054 | Metil éster de color rojo, poca turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 31/05/06 | 4 | 60 | 6 | 0,6 | 271,85 | 272,65 | 51,21 | 100,294 | 18,8376 | Metil éster de color rojo, poca turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 01/06/06 | 5 | 60 | 12 | 0,6 | 268,9 | 276,2 | 94,15 | 102,715 | 35,013 | Metil éster de color rojo, posible glicerina en el fondo (mínima), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo claro (traslucida), olor penetrante similar a la orina. |
| 02/06/06 | 6 | 40 | 6 | 0,6 | 270,75 | 262,45 | 48,75 | 96,9344 | 18,0055 | Metil éster de color rojo, bastante turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 02/06/06 | 7 | 40 | 6 | 1 | 268,1 | 226,34 | 79,45 | 84,4237 | 29,6345 | Metil éster de color rojo, poca turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 06/06/06 | 8 | 40 | 12 | 0,6 | 269,75 | 287,6 | 95,7 | 106,617 | 35,4773 | Metil éster de color rojo, posible glicerina en el fondo (mínima), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo oscuro (traslucida), olor penetrante similar a la orina. |

| FECHA | Nº | TEMP. | RMA | %CAT | M. ACP | M. METIL ESTER | M. GLICERINA | RAZÓN ME/ACP | RAZÓN G/A | OBSERVACIONES |
|----------|----|-------|-----|------|--------|----------------|--------------|--------------|-----------|--|
| 06/06/06 | 9 | 60 | 12 | 0,6 | 269,15 | 276,9 | 104,94 | 102,879 | 38,9894 | Metil éster de color rojo, posible glicerina en el fondo (mínima), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo oscuro (traslúcida), olor penetrante similar a la orina. |
| 07/06/06 | 10 | 40 | 12 | 1 | 263,99 | 275,3 | 100,15 | 104,284 | 37,937 | Metil éster de color rojo, posible glicerina en el fondo (mínima), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo claro, olor penetrante similar a la orina. |
| 08/06/06 | 11 | 60 | 12 | 1 | 271,15 | 251,85 | 129,55 | 92,8822 | 47,778 | Metil éster de color rojo, mínima turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo oscuro (traslúcida), poca glicerina sólida flotando en el tope, olor penetrante similar a la orina |
| 12/06/06 | 12 | 60 | 6 | 1 | 273,65 | 233,86 | 75,96 | 85,4595 | 27,7581 | Metil éster de color rojo, mezcla turbia (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 13/06/06 | 13 | 40 | 12 | 0,6 | 275,2 | 295,85 | 93,2 | 107,504 | 33,8663 | Metil éster de color rojo, posible glicerina en el fondo (mínima), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina líquida de color amarillo claro (traslúcida), olor penetrante similar a la orina. |
| 14/06/06 | 14 | 40 | 6 | 0,6 | 270,7 | 266,11 | 49,77 | 98,3044 | 18,3857 | Metil éster de color rojo, bastante turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 15/06/06 | 15 | 60 | 6 | 0,6 | 271,6 | 259,69 | 58,35 | 95,6149 | 21,4838 | Metil éster de color rojo, turbiedad en el fondo y flotando (poca) (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |
| 16/06/06 | 16 | 40 | 6 | 1 | 266,21 | 230,5 | 78,2 | 86,5858 | 29,3753 | Metil éster de color rojo, poca turbiedad en el fondo (posible glicerina), leve olor característico al alcohol, tiene adhesión. Glicerina sólida de color amarillo oscuro, olor penetrante similar a la orina. |

TEMP: Temperatura; %CAT. Porcentaje Catalizador; M. Masa; ME Metil Éster; G. Glicerina; A Aceite;

ANEXO D:
TÉCNICAS EXPERIMENTALES

D1. Determinación de Densidad por el Método de Hidrómetro.

Procedimiento

1. Transferir un poco de muestra a una probeta de 100 ml procurando no agitar la muestra. Se debe evitar la formación de bolsas de aire.
2. Remover las bolsas de aire en la superficie de la muestra.
3. Colocar el cilindro con la muestra, en posición vertical, en un lugar sin corrientes de aire y donde la temperatura no varíe más de 2° C durante el ensayo.
4. Agitar la muestra con un termómetro, para homogenizar la mezcla. Registrar la temperatura hasta los 0.1° C. Remover el termómetro.
5. Introducir el hidrómetro/densímetro sin tocar las paredes de la probeta. Dejar que el hidrómetro llegue al equilibrio. Sumergir el hidrómetro 1 o 2 mm. Y dejar alcanzar el equilibrio.
6. Proporcionar una pequeña rotación al hidrómetro (este no debe tocar las paredes de la probeta), leer y registrar el valor medido en la escala del hidrómetro.
7. Agitar nuevamente la muestra con el termómetro y registrar nuevamente la temperatura. La temperatura no debe diferir más de 0,5° C del primer registro, si pasa lo contrario el procedimiento tiene que repetirse desde el comienzo.
8. Repetir las mediciones más de dos veces.

D2. Determinación de la Viscosidad a 40° C

Procedimiento

1. Ajustar y mantener la temperatura del baño a 40° C.
2. Lavar el viscosímetro varias veces con éter de petróleo, seguido de lavado con acetona.
3. Secar el viscosímetro, haciendo pasar una corriente de aire durante 2 minutos.
4. Llenar el viscosímetro como indica la hoja de calibración del viscosímetro (llenar el viscosímetro hasta la marca después de estabilizar la temperatura).
5. Esperar hasta que la temperatura del viscosímetro alcance la temperatura del baño.

6. Iniciar el proceso de medición de la viscosidad.
7. Tomar el registro de la medida y analizar los datos obtenidos.
8. Repetir para la siguiente muestra desde el punto 2.

D3. Determinación de la Acidez por el Método de Titulación (NTC 218)

La acidez es el porcentaje de ácidos grasos libres de una grasa o aceite. Se expresa en ácido palmítico para aceite de palma y en ácido oleico en todas las grasas y otros aceites.

Reactivos

- Alcohol etílico del 96% de pureza.
- Solución alcohólica de fenolftaleína.
- Solución alcohólica de azul de metileno.
- Solución acuosa 0.1 N de NaOH.

Procedimiento

1. Homogenizar el aceite.
2. Pesarse una cantidad de aceite en un erlenmeyer.

| Índice de | Masa de Aceite a |
|-----------|------------------|
| < 1 | 20 |
| 1 a 4 | 10 |
| 4 a 15 | 2.5 |
| > 15 | 0.5 |

3. Se neutraliza 50 cm³ de alcohol etílico con un poco de solución de NaOH en presencia de fenolftaleína.
4. Se disuelve la muestra de aceite en el alcohol.
5. Se agita y se adiciona algunas gotas de solución de azul de metileno.
6. Se titula con la solución de NaOH hasta el apareamiento del color rojo.

Cálculos

Acidez ácido palmítico $A = \frac{2,56v}{m}$

Acidez ácido oleico $A = \frac{10v}{m}$

ANEXO E:

ACIDEZ DEL ACEITE CRUDO DE PALMA

E1. Variación de la Acidez del ACP con el Tiempo

La Figura E1 muestra el comportamiento aproximadamente lineal, de la acidez del aceite crudo de palma respecto al tiempo de almacenamiento.

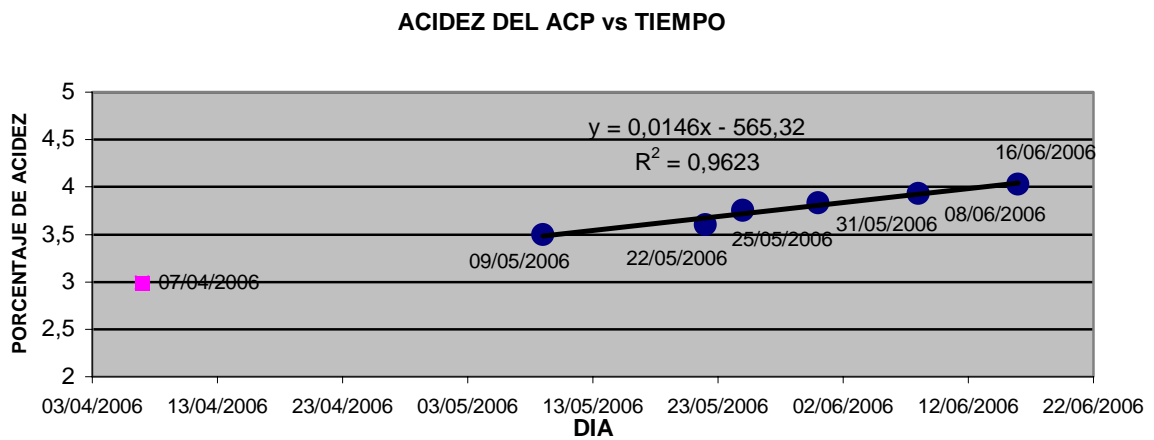


Figura E1- Cambio de la acidez del ACP respecto al tiempo de almacenamiento.

ANEXO F:
ANÁLISIS ESTADÍSTICO

F1. Análisis Experimental

El software STATGRAPHICS PLUS 5.0 presentó el siguiente análisis estadístico del diseño de experimentos realizado.

Tabla F1-Efectos Estimados para la Conversión

| | |
|---------------|-------------------------|
| Media | = 96,3413 +/- 0,485404 |
| A:TEMPERATURA | = -3,25888 +/- 0,970809 |
| B:RMA | = 9,84913 +/- 0,970809 |
| C:CATALIZADOR | = -10,0333 +/- 0,970809 |
| AB | = -2,96809 +/- 0,970809 |
| AC | = -1,2948 +/- 0,970809 |
| BC | = 2,70736 +/- 0,970809 |
| Bloque | = 0,696011 +/- 0,970809 |

El error estándar esta basado en el error total con 8 grados de libertad.

Esta tabla muestra cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de los efectos, los cuales miden su error de muestra. La figura F1 muestra en orden decreciente de importancia cada uno de los efectos estimados.

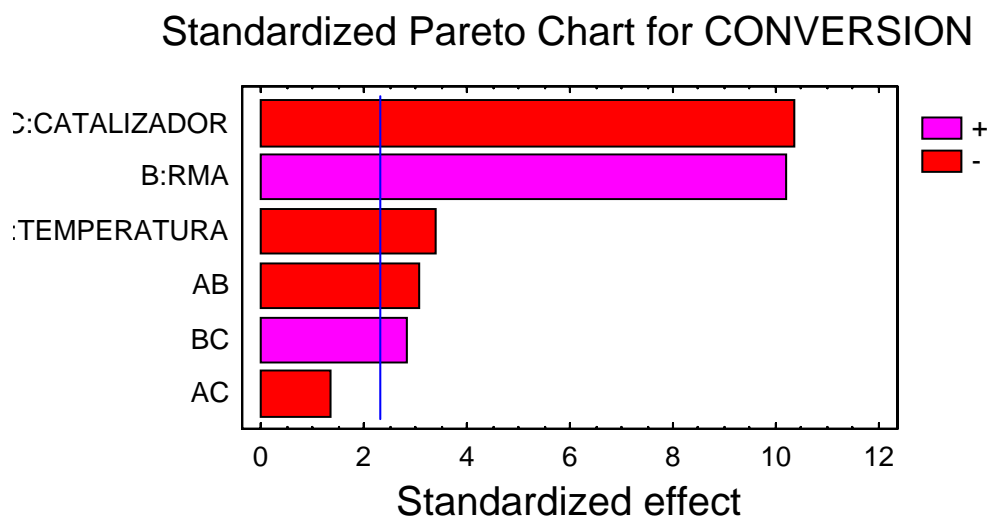


Figura F1-Orden de Importancia de los Efectos Estimados.

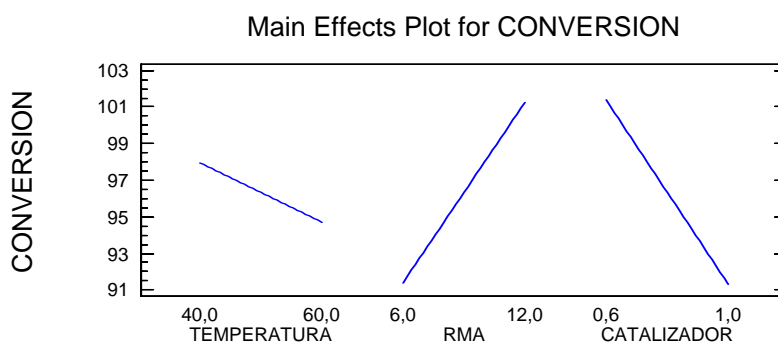


Figura F2- Principales efectos en la Conversión.

El análisis continúa con la ecuación en la cual son ajustados los datos.

Tabla F3- Coeficientes de Regresión para CONVERSION

| | | |
|---------------|---|------------|
| constante | = | 90,8168 |
| A:TEMPERATURA | = | 0,541229 |
| B:RMA | = | 2,31003 |
| C:CATALIZADOR | = | -29,2034 |
| AB | = | -0,0494682 |
| AC | = | -0,323699 |
| BC | = | 2,25613 |

$$\text{CONVERSION} = 90,8168 + 0,541229 * \text{TEMPERATURA} + 2,31003 * \text{RMA} - 29,2034 * \text{CATALIZADOR} - 0,0494682 * \text{TEMPERATURA} * \text{RMA} - 0,323699 * \text{TEMPERATURA} * \text{CATALIZADOR} + 2,25613 * \text{RMA} * \text{CATALIZADOR}$$

Ecuación F1-Ecuación que se ajusta al modelo.

Donde el valor de las variables se especifican en sus originales unidades.

La Tabla F4 muestra la combinación de niveles de factores los cuales maximizan la CONVERSION por encima de la indicada región.

Tabla F4-Respuesta con el Mejor Resultado

Meta: maximizar CONVERSION
 Mejor Valor = 107,395

| Factor | Bajo | Alto | Mejor |
|-------------|------|------|-------|
| TEMPERATURA | 40,0 | 60,0 | 40,0 |
| RMA | 6,0 | 12,0 | 12,0 |
| CATALIZADOR | 0,6 | 1,0 | 0,6 |

ANEXO G:
ESPECTROS INFRARROJOS

Figura G1-Muestra No 1.

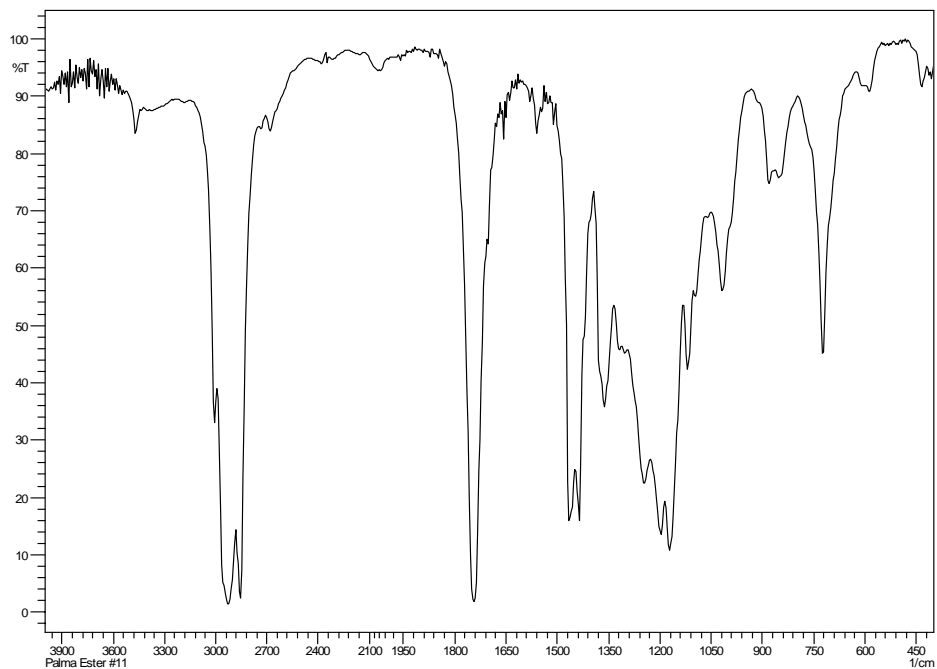


Figura G2- Muestra No 2

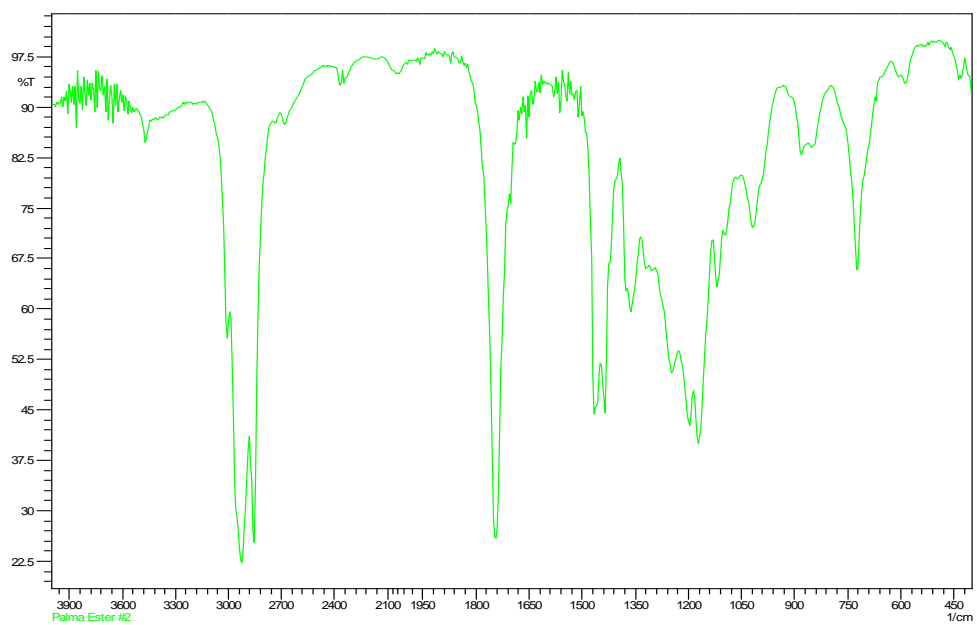


Figura G3-Muestra No 3.

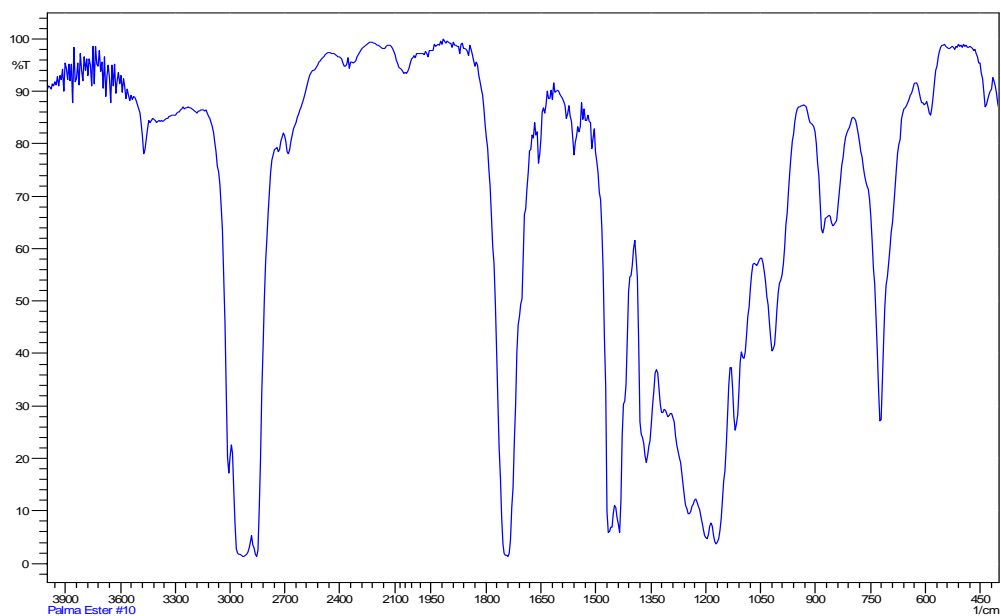


Figura G4-Muestra No 4.

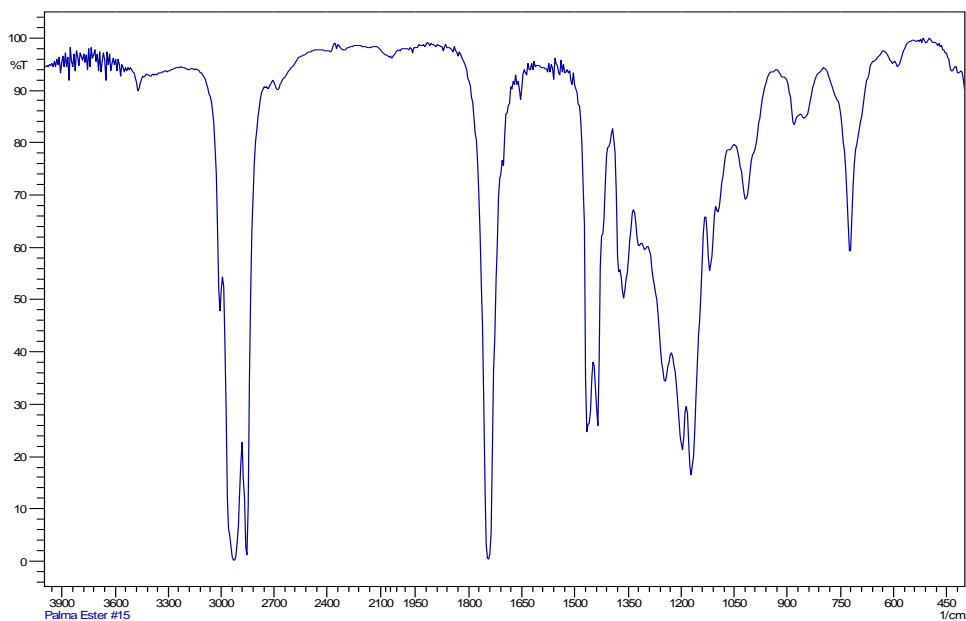


Figura G5-Muestra No 5.

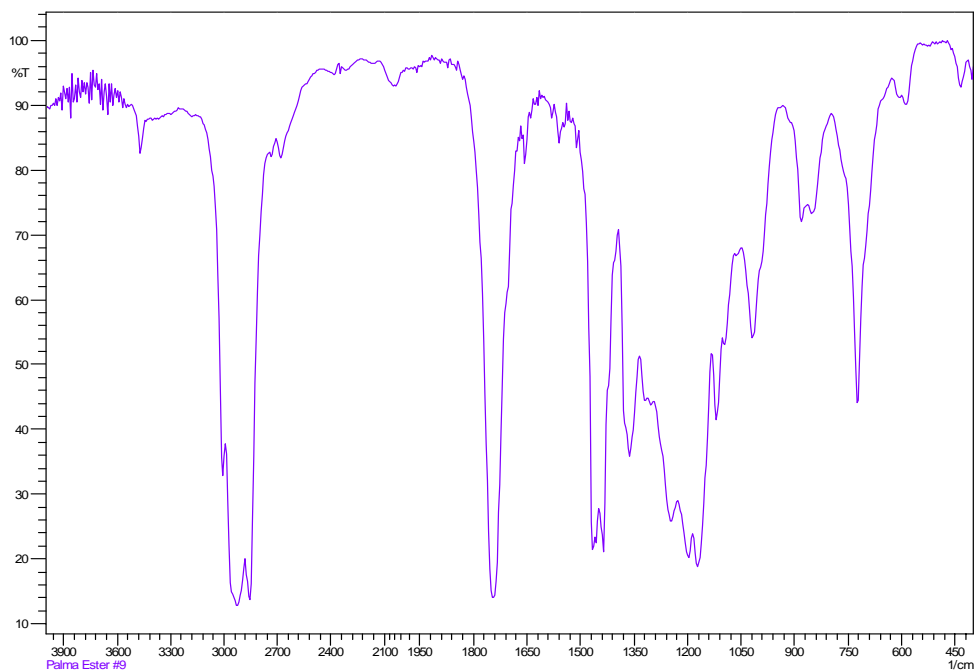


Figura G6-Muestra No 6

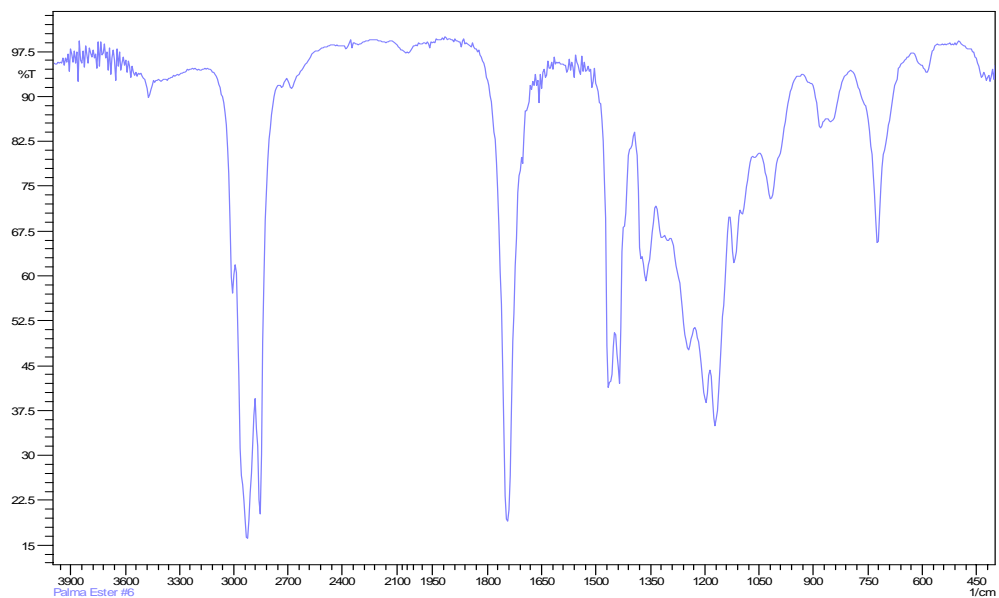


Figura G7-Muestra No 7.

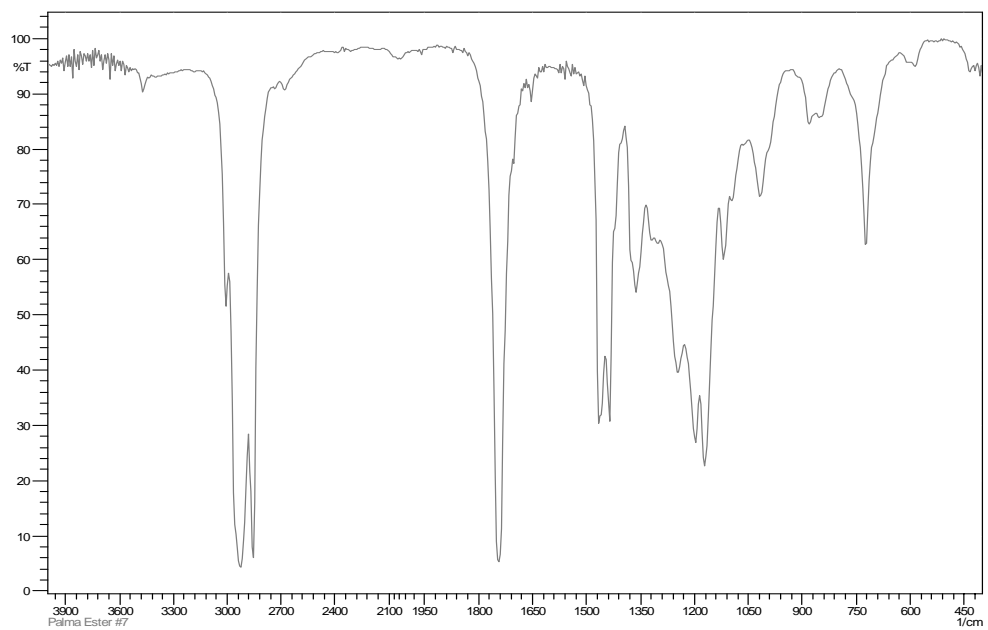


Figura G8-Muestra No 8.

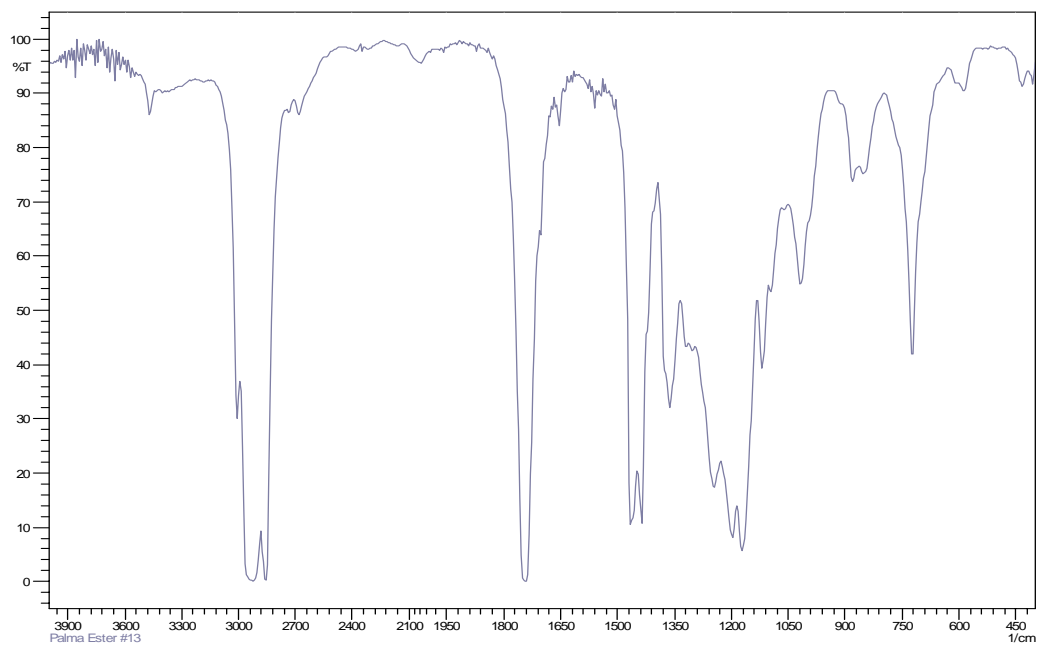
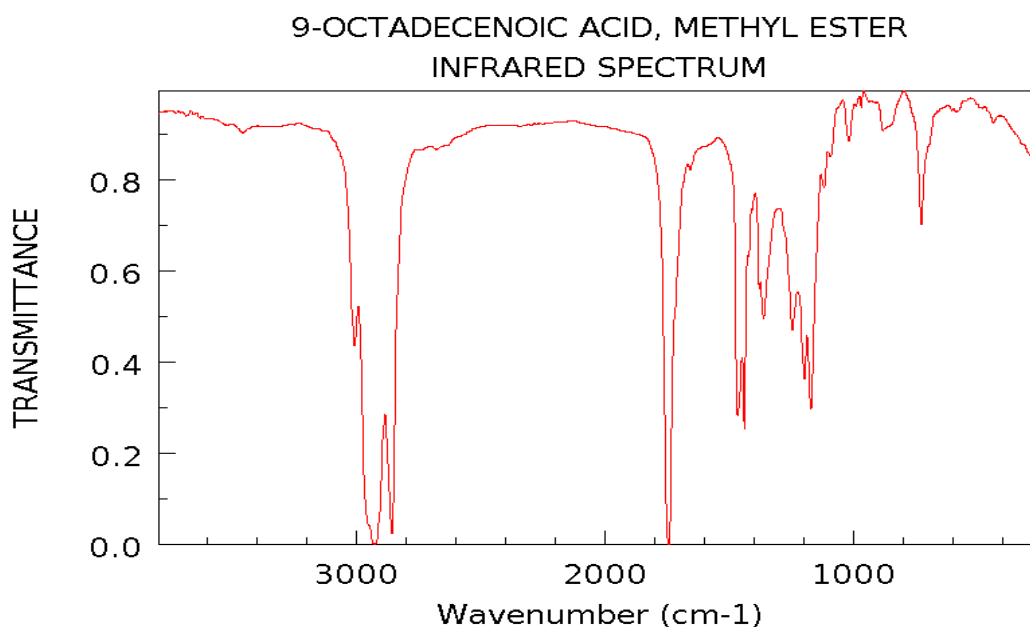
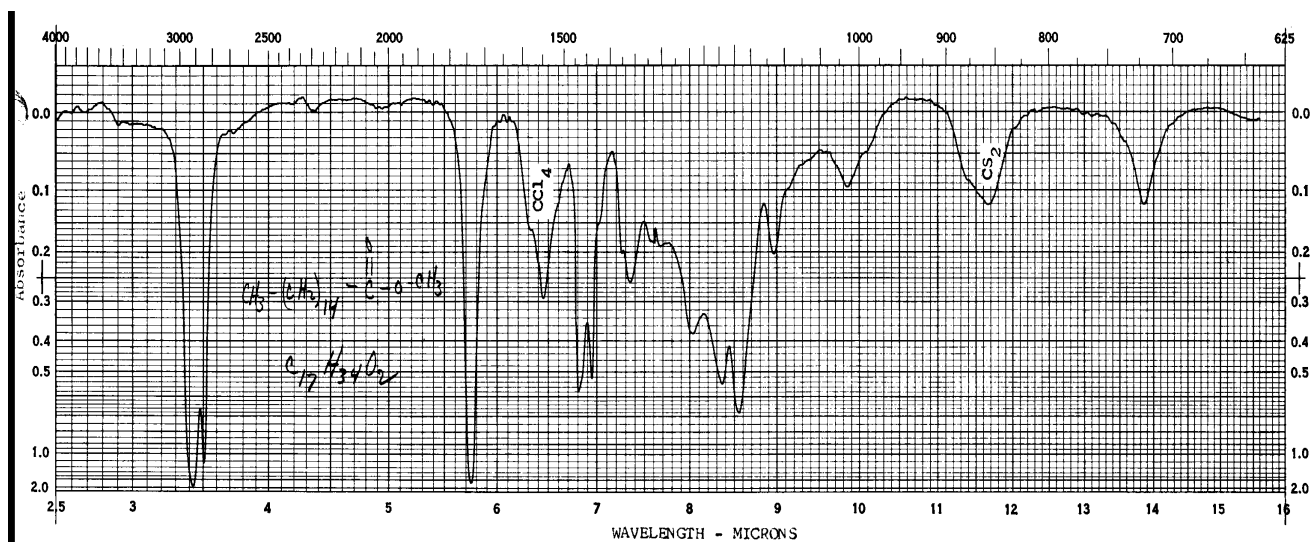


Figura G9-Metil Oleato.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura G10- Metil Palmitato.



Luego de estudiar los espectros arriba mostrados, se encontró la similitud entre los picos localizados entre 3000 y 1000, lo cual nos permite indicar que los posibles metil ésteres obtenidos son el metil palmitato y el metil oleato.