

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL POR MEDIO DE LA  
TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO DEL ACEITE DE HIGUERILLA  
CON DIFERENTES ALCOHOLES**

**PABLO MIGUEL COHA VESGA  
LAURA CAROLINA ROJAS PUENTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL POR MEDIO DE LA  
TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO DEL ACEITE DE HIGUERILLA  
CON DIFERENTES ALCOHOLES**

**PABLO MIGUEL COHA VESGA  
LAURA CAROLINA ROJAS PUENTE**

**Trabajo de Grado para optar al Título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**Director  
ALVARO RAMÍREZ GARCÍA  
Ingeniero Químico Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

## DEDICATORIA

Éste trabajo de grado lo dedico a Dios, porque hizo todo esto posible.

A mis padres Pablo y Yolanda, por su amor y dedicación.

A mis hermanos Karime y Cesar, por su apoyo y amistad.

A mis tíos Gustavo y Gladis, por sus consejos y su gran ayuda.

A mis demás familiares y a mi amigo Charlie, por convertirse en mí hermano.

*Pablo*

A Dios por darme fortaleza y sabiduría.

A mis papás por su amor, dedicación y enseñanzas en cada día de mi vida, y por ser y seguir siendo siempre su mayor orgullo.

A Diego por su gran amor, apoyo incondicional y compañía durante estos años.

A mis amigos.

*Laura*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Por formarnos como ingenieros e inculcarnos los valores éticos y morales de todo profesional.

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA. Ingeniero Químico Ph.D. Profesor de la escuela de Ingeniería Química y Director de Proyecto de grado. Por guiarnos y darnos la confianza y el apoyo necesarios durante el desarrollo de éste trabajo.

LUIS ENRIQUE FUENTES. Ingeniero Químico. Encargado del laboratorio de materiales. Por su colaboración y consejos.

GUILLERMO ACERO, EDUARDO CARREÑO Y WILSON CARREÑO. Laboratorio de procesos de la escuela de Ingeniería Química. Por su incondicional ayuda.

JESUS MENDOZA. Ingeniero Químico.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	2
1.1 BIODIESEL	2
1.2 MATERIA PRIMA	2
1.2.1 Aceite de higuera	2
1.3 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN	3
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
2.1 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	6
2.1.1 Variables de operación	6
2.2 MONTAJE Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
2.3 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	10
2.3.1 Densidad	10
2.3.2 Viscosidad	10
2.3.3 Número ácido	10
2.3.4 Índice de refracción	11
2.3.5 Análisis termogravimétrico	11

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1 RESULTADOS Y OBSERVACIONES DE LOS EXPERIMENTOS	13
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	14
3.3 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERACIÓN	17
4. CONCLUSIONES	19
5. RECOMENDACIONES	20
BIBLIOGRAFÍA	21
ANEXOS	25

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura molecular del la trirricinoleina	3
Figura 2. Reacción global de transesterificación	3
Figura 3. Metodología del desarrollo experimental	6
Figura 4. Etapas experimentales durante la producción de biodiesel	9
Figura 5. Termograma de los diferentes biodiesel	16
Figura 6. Variables de operación	17

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Tipos de transesterificación	4
Tabla 2. Diseño de experimentos	7
Tabla 3. Matriz de experimentos	7
Tabla 4. Parámetros para las reacciones de transesterificación con metanol y etanol.	8
Tabla 5. Resultados de la caracterización	14
Tabla 6. ASTM para biodiesel	14

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Etapas de la reacción de transesterificación	25
ANEXO B. Ficha técnica del aceite de higuera	26
ANEXO C. Reacciones secundarias que se pueden dar en la catálisis básica: reacción de saponificación y reacción de neutralización de ácidos grasos libres	27
ANEXO D. Montaje experimental para la reacción de transesterificación y montaje para medir la viscosidad	28
ANEXO E. Transesterificación con etilenglicol	29
ANEXO F. Determinación de la temperatura de ebullición en el termograma	30

## RESÚMEN

**TÍTULO:** OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL POR MEDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON DIFERENTES ALCOHOLES\*

**AUTORES:** PABLO MIGUEL COHA VESGA, LAURA CAROLINA ROJAS PUENTE\*\*

**PALABRAS CLAVE:** BIODIESEL, ACEITE DE HIGUERILLA, TRANSESTERIFICACIÓN, CATALISIS BÁSICA, ALCOHOL.

### **DESCRIPCIÓN:**

En este proyecto se corroboraron datos obtenidos en estudios previos acerca de las condiciones óptimas de operación para la transesterificación del aceite de higuera con metanol y etanol en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador y se realizaron pruebas a escala de laboratorio para determinar y comparar las propiedades del biodiesel obtenido con otros alcoholes como isopropanol, butanol, etilenglicol.

Con el fin de evaluar el efecto de las variables de operación para la producción del biodiesel, se hizo un diseño de experimentos  $2^2$ , en el cual se seleccionaron dos de las variables que más afectan la reacción de transesterificación: la relación molar alcohol/aceite (9:1 y 20:1) y el % de catalizador (0,5 y 1,3%). Se mantuvieron constantes: el tipo de catalizador (NaOH), el tiempo de operación (2 horas), la velocidad de agitación (600 rpm) y la temperatura de reacción (74, 70 y 74°C para las reacciones con isopropanol, butanol y etilenglicol respectivamente). La variable respuesta de esta experimentación fue la viscosidad. La caracterización del biodiesel obtenido se efectuó mediante pruebas de viscosidad, densidad, número ácido, índice de refracción y análisis termogravimétrico.

Con los resultados obtenidos se concluyó que al utilizar alcoholes lineales de bajo peso molecular en la reacción de transesterificación del aceite de higuera, las propiedades finales del biodiesel son semejantes. Además, el proceso de transesterificación se vio afectado por la posición y el número de grupos hidroxilo del alcohol que interviene en la reacción.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Álvaro Ramírez García.

## ABSTRACT

**TITLE:** CASTOR OIL BIODIESEL OBTAINING AND CHARACTERIZATION THROUGH BASIC TRANSESTERIFICATION WITH DIFFERENT ALCOHOLS\*

**AUTHORS:** PABLO MIGUEL COHA VESGA, LAURA CAROLINA ROJAS PUENTE\*\*

**KEY WORDS:** BIODIESEL, CASTOR OIL, TRANSESTERIFICATION, BASIC CATALYSIS, ALCOHOL

### **DESCRIPTION:**

In this project, data from previous studies about transesterification of castor oil with methanol and ethanol in presence of sodium hydroxide (NaOH) as a catalyst were corroborated. Laboratory scale experiments were carried out to determine and compare the properties of the biodiesel obtained with other alcohols like isopropanol, butanol and ethyleneglycol.

In order to evaluate the effect of process variables on the biodiesel production, a 2<sup>2</sup> experimental design was implemented in which two influence variables on the transesterification process were selected: alcohol/oil molar ratio (9:1 and 20:1) and catalyst concentration (0,5 and 1,3%). The catalyst type (NaOH), the reaction time (2 hours), the stirring speed (600 rpm) and the temperature (74, 70 and 74 °C for isopropanol, butanol and ethyleneglycol reaction respectively) were kept constant during the reaction. The viscosity was the variable studied as a consequence of the experimentation. The biodiesel obtained was characterized through different tests: viscosity, density, acid number, refractive index and thermogravimetric analysis.

With the results obtained, it can be concluded that using low molecular weight linear alcohols in the transesterification reaction of castor oil the final properties of the biodiesel are similar. Moreover, the transesterification process is affected by the position and quantity of the hydroxyl group present in the alcohol involved in the reaction.

---

\*Graduation project

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Álvaro Ramírez García.

## INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática actual de escasez de petróleo y al incremento de la contaminación ambiental, el hombre ve la necesidad de buscar materias primas alternativas como fuente de energía renovable. Entre las materias primas más utilizadas se encuentra un amplio grupo de semillas oleaginosas, de las cuales es extraído aceite y por medio de procesos químicos y físicos es obtenido el biodiesel.

Las ventajas competitivas del Biodiesel se basan en la disponibilidad de las materias primas y en los procesos de producción, por esta razón y debido a que el aceite de higuera pertenece al grupo de materias primas consideradas estratégicas para la producción de biodiesel en Colombia <sup>[1]</sup>, actualmente se realizan proyectos de investigación donde se evalúa el comportamiento de diversas variedades con el fin de encontrar las mejores características para el cultivo en el país. El biodiesel obtenido partir de aceite de higuera tiene excelentes propiedades de flujo a baja temperatura, sin embargo su uso en motores actualmente se ve limitado a mezclas con diesel fósil hasta del 15% (B15) debido a su elevada viscosidad <sup>[1]</sup>.

Este proyecto tiene como objetivo principal comparar las propiedades del biodiesel obtenido por medio de la transesterificación del aceite de higuera y analizar la influencia de la longitud de la cadena carbonada, la posición y el número de grupos hidroxilo del alcohol que interviene en la reacción. Se corroboraron resultados obtenidos de estudios previos de la transesterificación de aceite de higuera con metanol y etanol. Además, se buscaron las mejores condiciones de operación para llevar a cabo la reacción con otros alcoholes como isopropanol, butanol y etilenglicol. Finalmente, se caracterizó el producto obtenido por medio de pruebas de densidad, viscosidad, número ácido, índice de refracción y termogravimetría. De los resultados se puede concluir que al utilizar alcoholes lineales de bajo peso molecular en la reacción de transesterificación del aceite de higuera, las propiedades finales del biodiesel son semejantes.

## **1. CONCEPTOS TEÓRICOS**

En este capítulo se presentan generalidades del biodiesel, de la materia prima de la que puede ser obtenido, del aceite de higuera y del proceso de transesterificación llevado a cabo para su producción.

### **1.1 BIODIESEL**

De acuerdo con la ASTM International (American Society for Testing and Material Standard) el Biodiesel es definido como “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables (aceites vegetales o grasas animales), para ser utilizados en motores diesel.” Generalmente son producidos por medio de un proceso químico de transesterificación.

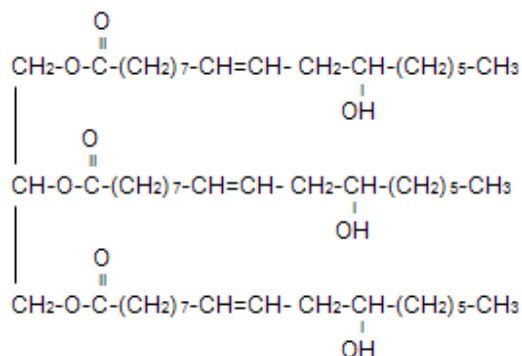
### **1.2 MATERIA PRIMA**

La materia prima comúnmente utilizada proviene en su mayoría de aceites extraídos de plantas oleaginosas, sin embargo el biodiesel puede ser obtenido de cualquier materia que contenga triglicéridos.

#### **1.2.1 Aceite de higuera**

El aceite de higuera, también conocido como aceite de ricino es extraído de la semilla de higuera que contiene entre 48 y 52% de su peso en aceite <sup>[2]</sup>, y está compuesto entre un 80 y 90% por triglicéridos del ácido ricinoléico <sup>[3]</sup>. La estructura de este ácido cuenta con 18 átomos de carbono y se diferencia de otros ácidos grasos por la existencia de un grupo hidroxilo en el carbono 12 y un doble enlace presente entre los carbonos 9 y 10 (Ver figura 1). Estas características estructurales y funcionales son responsables de la alta viscosidad, la miscibilidad en alcohol y de tornar la molécula más reactiva <sup>[4]</sup>.

Figura 1. Estructura molecular del la trirricinoleina

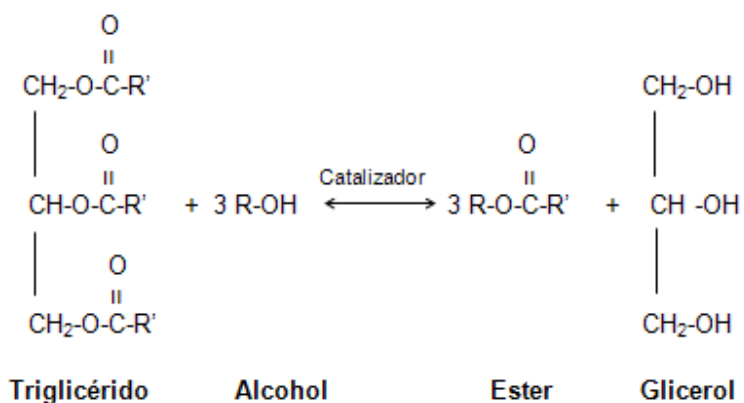


El aceite de higuera es una materia prima muy atractiva para la síntesis de numerosos compuestos en la industria química.

### 1.3 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

El proceso de transesterificación es la reacción de un triglicérido (aceite o grasa) con un alcohol de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol), en presencia de un catalizador, para producir alquilésteres y glicerol (Ver figura 2).

Figura 2. Reacción global de transesterificación.



La transesterificación es una secuencia de tres reacciones consecutivas reversibles transformando triglicéridos en diglicéridos, luego en monoglicéridos y

finalmente en glicerol, produciendo una molécula de éster en cada paso por cada molécula de alcohol consumida <sup>[5]</sup> (ANEXO A).

La reacción entre los triglicéridos y el alcohol es reversible, por lo tanto el alcohol debe agregarse en exceso para desplazar la reacción a la derecha y asegurar una conversión alta.

La transesterificación puede ser llevada a cabo por medio de catálisis química (catalizadores básicos y ácidos) o enzimática:

Tabla 1. Tipos de transesterificación

	Catálisis Química		Catálisis Enzimática
	Básica	Ácida	
<b>Catalizador</b>	NaOH, KOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, BF <sub>3</sub> y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Lipasas (biodegradables)
<b>Temperatura y presión</b>	Moderadas	Altas (T>100°C)	Suaves
<b>Tiempo de reacción</b>	Cortos	Largos ( t >3h )	Elevados (aprox. 24h)
<b>Conversión</b>	Alta (98%)	Alta (99%)	Alta (98%)
<b>Sensibilidad a presencia de agua</b>	Alta * (H < 0,06% v/v)	Bajo ***	No
<b>Sensibilidad a presencia de AGL</b>	Alta ** (AGL < 3%)	No	No
<b>Purificación del Biodiesel</b>	Sí	Sí	No
<b>Calidad del Glicerol</b>	Baja	Baja	Alta

\* El agua favorece la formación de jabones por saponificación (ANEXO C).

\*\* Los ácidos grasos libres (AGL) se neutralizan con el catalizador y se forman jabones (ANEXO C); cuanto más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión.

\*\*\* La humedad no restringe el uso de estos catalizadores, pero los rendimientos se ven favorecidos cuando el agua no está presente.

Los catalizadores heterogéneos <sup>[6,7]</sup> (sólidos: ácidos y básicos) presentan ventajas frente a los catalizadores homogéneos. Por ejemplo, se pueden separar fácilmente del producto, pueden ser regenerados y reutilizados y permiten operar un proceso en continuo.

La reacción de transesterificación en comparación con el uso de aceite vegetal proporciona beneficios tales como la reducción de la viscosidad aproximadamente ocho veces y la reducción al mínimo de los depósitos de carbono en los inyectores. Además, el biodiesel contiene entre 10 y 11% v/v de oxígeno, lo que facilita el proceso de combustión en el motor <sup>[4]</sup>.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El siguiente diagrama de bloques muestra la metodología seguida durante el desarrollo experimental del proyecto:

Figura 3. Metodología del desarrollo experimental



### 2.1 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

El proceso de producción de biodiesel en el laboratorio fue planeado acorde con las técnicas del diseño factorial de experimentos.

#### 2.1.1 Variables de operación

Diferentes variables afectan la reacción de transesterificación del aceite de higuera: tipo de catalizador y cantidad (%), relación molar Alcohol/Aceite y tipo de alcohol, tiempo y temperatura de reacción, velocidad de agitación y pureza de los reactivos.

En este proyecto se realizó un diseño de experimentos  $2^2$ . El diseño se muestra a continuación (Tabla 2 y 3) y fue aplicado para las reacciones de transesterificación con isopropanol, butanol y etilenglicol.

Tabla 2. Diseño de experimentos

Factores	Dominio Experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
X <sub>1</sub> : Relación molar Alcohol/Aceite	9:1	20:1
X <sub>2</sub> : % Catalizador (%w de aceite)	0,5	1,3

Tabla 3. Matriz de experimentos

Experimento	Factor	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

- Relación molar Alcohol/Aceite: es una de las variables más importantes que afectan el rendimiento del proceso. Fueron escogidas las relaciones molares 9:1 <sup>[1]</sup> y 20:1 <sup>[8]</sup>.
- % Catalizador: fueron seleccionados 0,5 y 1,3% (% en masa del la cantidad de aceite utilizado), ya que la cantidad óptima de catalizador básico homogéneo oscila entre 0,5 y 1,5% <sup>[8,9]</sup>. En el cálculo de la cantidad de catalizador que efectivamente se debe utilizar, hay que tener en cuenta la cantidad adicional de base que se consume en la neutralización de los AGL <sup>[1]</sup>, calculada con base en la siguiente ecuación <sup>[10]</sup>:

$$Masa\ de\ AGL_{Total} = \sum_{i=1}^n (X_j \times M_{WI})$$

$X_j$  = porcentaje de ácido presente en el aceite = 0.91 (oleico) (ANEXO B)

$M_{WI}$  = peso molecular del ácido = 282,4614 g/mol

Se mantuvieron constantes:

- Tipo de Catalizador: un catalizador básico homogéneo -Hidróxido de sodio (NaOH)- fue escogido por las moderadas condiciones de operación requeridas en la reacción de transesterificación y alto rendimiento reportado en la literatura.
- La temperatura de reacción fue establecida teniendo en cuenta criterios que presentan altas temperaturas como buenas opciones para realizar la reacción <sup>[11]</sup>. Para la reacción con isopropanol 74°C, butanol 70°C y etilenglicol 74°C.
- El tiempo de reacción para la transesterificación en medio básico es alrededor de 90 min. - 2 horas <sup>[12]</sup>. Se trabajó con tiempo de reacción de 2 horas.
- La velocidad de agitación recomendada oscila entre 100 rpm y 1500 rpm <sup>[13]</sup>. Se optó por una velocidad de agitación de 600 rpm.

Las reacciones de transesterificación con metanol y etanol fueron llevadas a cabo bajo parámetros reportados en estudios previos (Tabla 4) <sup>[1,8]</sup>.

Tabla 4. Parámetros para las reacciones de transesterificación con metanol y etanol.

Alcohol	Relación molar Alcohol/Aceite	% Catalizador
Metanol	9:1	0,8
Etanol	20:1	1,3

Las temperaturas de operación para la reacción de transesterificación con metanol y etanol fueron 60 y 74°C, respectivamente. El tiempo de reacción fue de 2 horas con velocidad de agitación constante de 600 rpm. Estos valores fueron seleccionados teniendo en cuenta los criterios anteriormente citados.

La respuesta de este diseño de experimentos, es decir, la variable de interés que se evalúa como consecuencia de la experimentación es la viscosidad, con la cual se podría evaluar cualitativamente y de manera aproximada el rendimiento de la

reacción, ya que altos valores de ésta hacen referencia a gran cantidad de glicéridos sin reaccionar <sup>[14]</sup>.

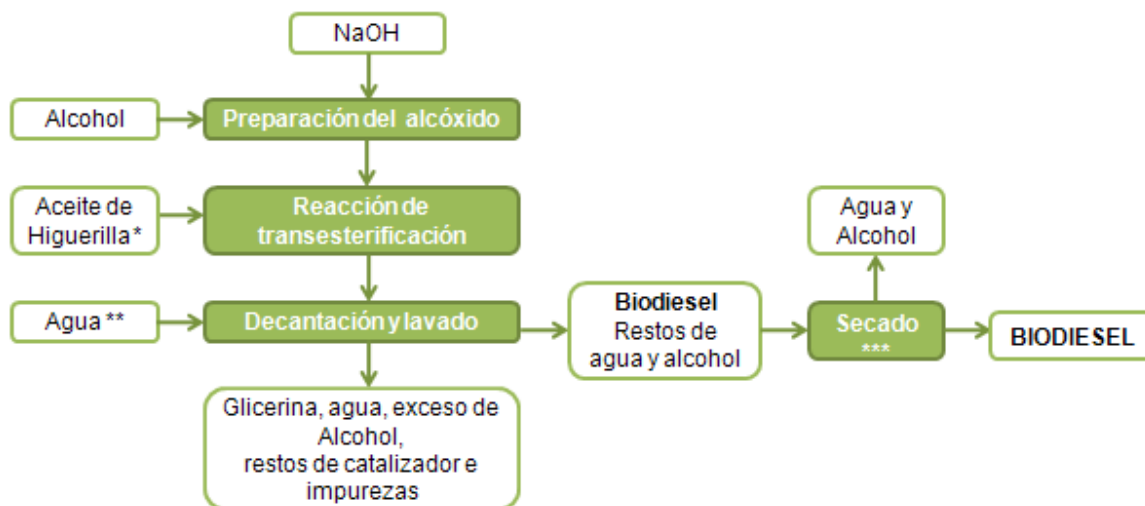
Una medida directa y cuantitativa de la conversión se podría obtener mediante cromatografía. Esta técnica no estuvo disponible para los autores.

## 2.2 MONTAJE Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la transesterificación del aceite de higuera fue utilizado un montaje que consta de un reactor de 30 mL con chaqueta de calentamiento, un condensador de reflujo, una plancha de agitación, un baño termostático de aceite y un termocontrolador para permitir la recirculación del aceite de calentamiento (ANEXO D).

La figura 4 ilustra las diferentes etapas llevadas a cabo durante la obtención de biodiesel:

Figura 4. Etapas experimentales durante la producción de biodiesel



\* El aceite de higuera se precalienta a la temperatura de operación durante 30 minutos.

\*\* Para facilitar la separación de fases se agrega agua destilada en el embudo de decantación <sup>[1]</sup>. El lavado se realiza por medio de aspersion de agua destilada a 50°C. El volumen de agua agregada es igual al volumen de biodiesel a lavar.

\*\*\* El secado se realiza en un horno a 80°C durante 30 minutos.

## **2.3 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO**

El biodiesel obtenido fue caracterizado de la siguiente manera:

### **2.3.1 Densidad**

La densidad es una medida indirecta del contenido energético del combustible; altas densidades indican mayores cantidades de energía y economía del combustible <sup>[15,16]</sup>.

La densidad fue medida haciendo uso de un picnómetro de 2 mL y una balanza analítica.

### **2.3.2 Viscosidad**

La viscosidad es una de las especificaciones más importantes del biodiesel, un alto valor de ésta trae consigo problemas en los inyectores y en el sistema de bombeo, acortando la vida del motor. Primordialmente depende de la composición del ácido graso de partida y del proceso de transesterificación. El progreso de la reacción es evidentemente indicado por la disminución de la viscosidad de la mezcla <sup>[17]</sup>. Bajos valores de viscosidad indican excesivos restos de alcohol mientras que altos valores indican triglicéridos sin reaccionar <sup>[14]</sup>.

Se midió la viscosidad cinemática por medio de un viscosímetro tipo Ostwald (capilar de vidrio) en un baño de agua a 40 °C (ANEXO G).

### **2.3.3 Número ácido**

EL número ácido es una medida del contenido de ácidos grasos libres del biodiesel, depende del contenido de ácidos grasos libres del aceite o grasa de partida y del proceso de transesterificación <sup>[18]</sup>. Es una medida de gran importancia en la caracterización del biodiesel debido a que de éste dependen la velocidad de degradación del biodiesel y la corrosión en las piezas del motor <sup>[14]</sup>.

El número ácido (AN) fue determinado por medio de la titulación de 1g de biodiesel disuelto en 10mL de etanol (muestra de biodiesel) con hidróxido de potasio (KOH) 0,1N en etanol (solución titulante), utilizando fenolftaleína como indicador <sup>[20]</sup>. El número ácido se define como la cantidad de base, expresada en miligramos de KOH, requerida para neutralizar un gramo de sustancia en un solvente específico <sup>[19]</sup>. Fue calculado con base en la siguiente ecuación:

$$AN = (V_{eq} - b_{eq}) N \frac{56,1}{W_{oil}} \quad [19]$$

Dónde:  $V_{eq}$  es la cantidad de solución titulante (mL) consumida por la muestra de biodiesel,  $b_{eq}$  es la cantidad de solución titulante (mL) consumida por 10mL de etanol (titulación en blanco), 56,1 es el peso molecular del KOH y  $W_{oil}$  es la masa de biodiesel utilizada para preparar la muestra <sup>[19]</sup>.

#### 2.3.4 Índice de refracción

El índice de refracción es característico de cada aceite e indica el contenido de ácidos grasos insaturados de una grasa o aceite; a menor saturación, mayor índice de refracción. Diferencias en el índice de refracción a lo largo de la reacción de transesterificación son suficientes para indicar que la conversión a ésteres se está llevando a cabo, debido a que éste disminuye a medida que transcurre la reacción de transesterificación <sup>[5]</sup>.

El índice de refracción fue medido con un refractómetro Fisher Scientific Abbe a 26°C.

#### 2.3.5 Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TGA) se registra continuamente la masa de una muestra situada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del

tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo) <sup>[21]</sup>.

El TGA es una técnica rápida, fácil, económica y muy útil para medir el punto de ebullición del biodiesel. Además, puede confirmar que la reacción de transesterificación ocurrió, porque el punto de ebullición de los triglicéridos y los ésteres (biodiesel) es muy diferente <sup>[22]</sup>.

El análisis termogravimétrico fue realizado en el equipo Thermogravimetric analyzer TA Instruments 2050 con un incremento en la temperatura de 5°C/min y atmósfera inerte (en presencia de nitrógeno).

### **3. RESULTADOS Y ANÁLISIS**

En este capítulo se mostrarán los resultados de los experimentos y de las pruebas de caracterización realizadas a las muestras de biodiesel obtenido en el laboratorio y se hará un análisis de ellos.

#### **3.1 RESULTADOS Y OBSERVACIONES DE LOS EXPERIMENTOS**

Las reacciones de transesterificación con metanol, etanol y butanol se comportaron de forma semejante. La solución resultante fue líquida translúcida, a la cual se le agregó agua destilada para facilitar la separación de fases: una fase superior que contiene los ésteres y una fase inferior con la solución acuosa (agua, glicerina, exceso de alcohol, restos de catalizador e impurezas).

Las pruebas realizadas con Isopropanol dieron como resultado una solución translúcida que al enfriarse tomaba un aspecto gelatinoso turbio. A esta mezcla fue agregada agua destilada y agitando constantemente con una varilla de vidrio se obtuvo la separación de fases. El experimento 2 de isopropanol no se pudo llevar a cabo debido a que al mezclar el alcóxido con el aceite se formaba una mezcla gelatinosa multifásica que sólo permitía la agitación en la parte inferior del reactor. Una posible causa de este resultado es la saturación del alcóxido, ya que la cantidad de NaOH utilizada no se disolvía totalmente en el isopropanol.

En los experimentos realizados con etilenglicol hubo problemas para la homogenización de la mezcla, razón por la cual se aumentaba la velocidad de agitación por intervalos de tiempo para obtener mayor turbulencia en el reactor. En el experimento 3 se observó la separación de fases al final de la reacción.

Todas las muestras de biodiesel fueron lavadas (hasta obtener pH=7) y secadas con el procedimiento descrito en el capítulo anterior.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

La tabla 5 reúne los resultados de las pruebas de caracterización (densidad, viscosidad, número ácido e índice de refracción) de los diferentes biodiesel obtenidos en el laboratorio.

Tabla 5. Resultados de la caracterización

	Experimento	Densidad a $T_{amb}$ (g/mL)	Viscosidad cinemática a 40° C (mm <sup>2</sup> /s)	Número Ácido	Índice de refracción a 26°C
Metanol	-	0,9013	16,02	0,25	1,458
Etanol	-	0,8802	10,89	0,27	1,4455
Isopropanol	1	0,9313	141,63	0,43	1,468
	2	-	-	-	-
	3	0,9319	155	0,58	1,4696
	4	0,933	171,43	0,56	1,4705
Butanol	1	0,9035	15,29	0,39	1,4584
	2	0,9033	14,47	0,39	1,4576
	3	0,9018	14,28	0,39	1,4576
	4	0,9010	15,24	0,39	1,4576
Etilenglicol	1	0,9459	103,82	0,59	1,4713
	2	0,9448	113,25	0,81	1,4683
	3	0,9409	189,06	0,48	1,473
	4	0,9444	141,5	1,91	1,4711

Los resultados obtenidos de la caracterización fueron comparados con los valores permitidos de las normas ASTM para biodiesel.

Tabla 6. ASTM para biodiesel

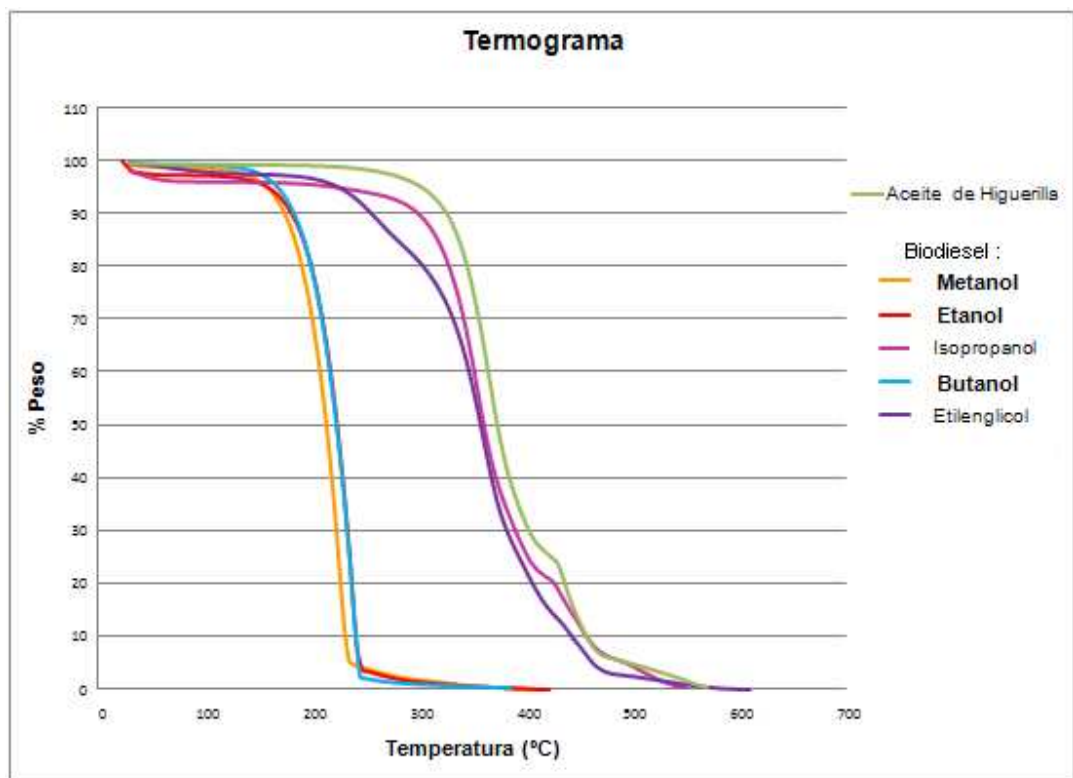
ASTM	Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>[23]</sup>	Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /s) <sup>[24]</sup>	Número ácido (mgKOH/g) <sup>[24]</sup>
	0,86 - 0,90	1,9 - 6	0,5 máx.

- **Densidad:** teniendo en cuenta que la densidad de los líquidos tiene una variación muy leve con la temperatura, los valores medidos en el laboratorio ( $T_{amb} = 26^{\circ}\text{C}$ ) fueron comparados con los límites reportados en las normas ASTM (a  $15^{\circ}\text{C}$ ). La densidad del biodiesel obtenido con metanol, etanol y butanol se encuentran en el rango permitido.
- **Viscosidad:** como anteriormente se mencionó, la viscosidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera no cumple con el rango establecido en las normas ASTM. Cabe destacar que las pruebas realizadas con metanol, etanol y butanol muestran una notable disminución en la viscosidad después de la transesterificación, comparado con la viscosidad del aceite de higuera sin procesar ( $272,56 \text{ mm}^2/\text{s}$ ). Estos resultados dan indicios de que hubo conversión de glicéridos a ésteres. De los resultados obtenidos con isopropanol se puede inferir que hubo muy poca conversión, ya que altos valores de viscosidad indican gran cantidad de triglicéridos sin reaccionar. La poca disminución de la viscosidad después de la transesterificación con etilenglicol puede ser causada por la formación de diésteres debido a la doble funcionalidad del grupo hidroxilo del etilenglicol (ANEXO E).
- **Número ácido:** los valores de la mayoría de los biodiesel, a excepción de los experimentos 1, 2 y 4 con etilenglicol y 3 y 4 con isopropanol, cumplen con el valor estipulado para este parámetro. Pese a estos buenos resultados, no se puede dar certeza de que la reacción de transesterificación se llevó a cabo de la mejor manera, puesto que este parámetro no permite hacer esta afirmación.
- **Índice de refracción:** comparando los resultados obtenidos con el índice de refracción del aceite de higuera ( $1,4760$ ) se puede observar que para las muestras de biodiesel obtenidas con metanol, etanol y butanol hubo una gran disminución de esta propiedad, lo que indica cierto grado de conversión.

Teniendo en cuenta la caracterización anterior, se seleccionaron los experimentos con mejores especificaciones: Metanol, Etanol, 1 con Isopropanol, 3 con Butanol y 1 con Etilenglicol; los cuales fueron sometidos a un análisis termogravimétrico.

La figura 5 muestra el resultado del análisis termogravimétrico.

Figura 5. Termograma de los diferentes biodiesel



Las curvas del análisis termogravimétrico para las muestras de biodiesel obtenidas con metanol, etanol y butanol presentan un solo evento de pérdida de masa y un comportamiento térmico similar en términos de pérdida porcentual de peso: 92,4%, 91,4% y 94,9%; y temperatura: 190°C, 204°C y 200°C, respectivamente. Con estos valores se cumple también el parámetro de temperatura de destilación del biodiesel exigido por las normas ASTM, el cual establece recuperar el 90% de la masa a una temperatura menor de 360°C <sup>[24,25]</sup>. Las curvas de los biodiesel

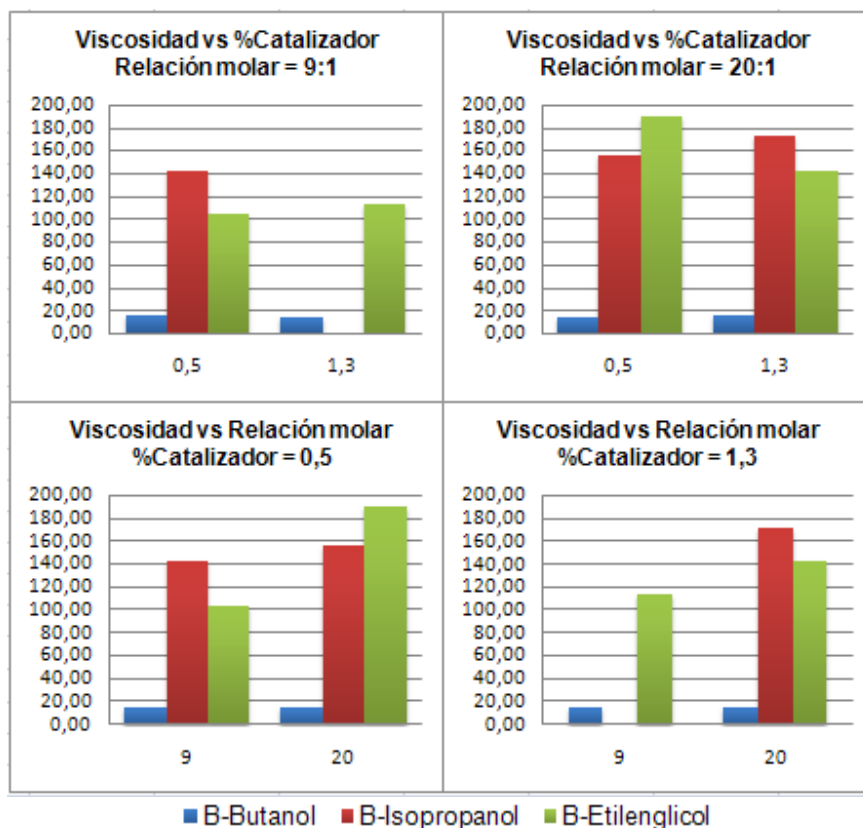
obtenidos al utilizar isopropanol y etilenglicol se asemejan a la curva del aceite de higuera.

Por medio de estos termogramas se pueden corroborar las suposiciones hechas anteriormente con los otros parámetros medidos para la caracterización del biodiesel, con los cuales se expuso que en la reacción de transesterificación del aceite de higuera con isopropanol y etilenglicol no se obtuvieron grandes conversiones, caso contrario a lo ocurrido en las reacciones con metanol, etanol y butanol.

### 3.3 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERACIÓN

Al graficar los valores de viscosidad de los diferentes biodiesel obtenidos, se consiguen los siguientes resultados:

Figura 6. Variables de operación



Estas gráficas permiten seleccionar dentro del grupo de condiciones de operación empleadas las más favorables para la reacción de transesterificación según el tipo de alcohol utilizado:

- Para isopropanol: bajas relaciones molares (9:1) y baja concentración de catalizador (0,5%) favorecen la reacción.
- Para butanol: el mayor rendimiento se obtiene con relaciones molares altas (20:1) y %Catalizador bajo (0,5).
- Para etilenglicol: los mejores resultados se obtuvieron con relaciones molares bajas (9:1) y bajo %Catalizador (0,5).

#### 4. CONCLUSIONES

La longitud de la cadena carbonada del alcohol que interviene en la reacción de transesterificación del aceite de higuera no tiene mayor influencia en el proceso de producción y en las características finales del biodiesel, siempre y cuando el alcohol sea considerado de bajo peso molecular, restringiéndose el número de carbonos a un máximo de cuatro.

Siendo el isopropanol un alcohol de bajo peso molecular, la ubicación central del grupo hidroxilo impide que la reacción de transesterificación del aceite de higuera se lleve a cabo en su totalidad, obteniéndose muy bajos rendimientos.

Un aumento en la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el alcohol no favorece el proceso de transesterificación del aceite de higuera; tal y como se evidenció en la reacción con etilenglicol en la que se obtuvo baja conversión, según el criterio utilizado de la relación inversa entre la viscosidad y la conversión.

## 5. RECOMENDACIONES

Hacer un diseño de experimentos con mayor número de variables y mayor orden N de diseño, que permita obtener más información de la variable respuesta y poderla analizar con mayor detalle.

Realizar un seguimiento de la viscosidad para medir la conversión en la reacción de transesterificación, haciendo una previa calibración, comparación y comprobación del método analítico. Éste método es más sencillo comparado con la cromatografía de gases (GC) o la cromatografía líquida de alta precisión (HPLC).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BENAVIDES, Alirio., BENJUMEA, Pedro y PASHOVA, Veselina. El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel. En: DYNA. 2007, Vol. 74, No. 153, p. 141-150.
- [2] Higueroil de Colombia. <http://www.higueroil.com>
- [3] SCHOLZ, Volkhard y NOGUEIRA DA SILVA, Jadir. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. En: BIOMASS & BIOENERGY. 2008, Vol. 32, p. 95-100.
- [4] DE LIMA DA SILVA, Nívea. Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel. Tesis de maestría en Ingeniería Química. Campinas: Universidad Estatal de Campinas. Facultad de Ingeniería Química. Departamento de procesos químicos. 2006.
- [5] XIE, Wenlei. y LI, Haitao. Hydroxyl Content and Refractive Index Determinations on Transesterified Soybean Oil. En: Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS). 2006, Vol. 83, No. 10, p. 869-872.
- [6] ARBELÁEZ MARÍN, Ángela María y RIVERA QUIRÓZ, Marcela Patricia. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. Trabajo de grado. Medellín: Universidad EAFIT. Departamento de ingeniería de Procesos. Escuela de ingeniería. 2007.
- [7] BOURNAY L., CASANAVE D., DELFORT B., HILLION G. y CHODORGE J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. En: Catalysis Today. 2005. Vol. 106, p. 190-192.

[8] DE LIMA DA SILVA, Nívea., WOLF MACIEL, Maria Regina., BATISTELLA, César Benedito y FILHO, Rubens Maciel. Optimization of Biodiesel Production from Castor Oil. En: Applied Biochemistry and Biotechnology. 2006, Vol. 129-132, p. 405-414.

[9] Vicente, G., Coteron, A., Martinez M y Aracil, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. En: Industrial Crops and Products an International Journal. 1998, Vol. 8, p. 29-35.

[10] GONZÁLES GARNICA, Julián Alfredo y MORENO MOLANO, Leonel. Producción y purificación de biodiesel y glicerina, a partir de aceites vegetales y cinética de la reacción de transesterificación. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2007.

[11] ARRIETA MATURANA, Mónica Patricia y FORERO BALLESTEROS, Sandra Yalile. Obtención de metil-ésteres a partir de aceites vegetales reciclados. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2006.

[12] BARAJAS FORERO, Carmen Leonor. Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather. Universidad Francisco de Paula Santander. Internet: <http://www.icrepq.com/full-paper-icrep/222-barajas.pdf>

[13] MERINO FEBRERO, Vicente. GCE Bioenergy Biodiesel. Internet: <http://www.gcebioenergy.com>

[14] Calidad del FAME - Su influencia en la performance. En: Jornadas sobre biocombustibles, cultivos no tradicionales y su impacto en las economías regionales. Desarrollo Tecnológico de Biodiesel en Argentina; REPSOL YPF. Internet:

[www.uncu.edu.ar/contenido/skins/unc/download/Jornadas%20biocomb%20Mendoza.ppt](http://www.uncu.edu.ar/contenido/skins/unc/download/Jornadas%20biocomb%20Mendoza.ppt)

[15] CIRIA, J. Ignacio. Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. Internet:

[www.wearcheckiberica.es/documentacion/doctecnica/combustibles.pdf](http://www.wearcheckiberica.es/documentacion/doctecnica/combustibles.pdf)

[16] KNOTHE, Gerhard., GERPEN, Jon Van y KRAHL, Jürgen. The Biodiesel Handbook. Champaign, Illinois. 2004.

[17] MONTEIRO, Marcos Roberto., PEPE AMBROZIN Alessandra Regina., MORAIS LIÃO, Luciano y FERREIRA, Antonio Gilberto. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. En: Talanta. 2008, Vol. 77, p. 593-605.

[18] GARCÍA CAMÚS, Juan Manuel y GARCÍA LABORDA, José Ángel. Informe de vigilancia tecnológica, Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Círculo de innovación en tecnologías medioambientales y energía (CITME). Internet: [www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4\\_Biocarburantes\\_liquidos\\_biodiesel\\_y\\_bioetanol.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf)

[19] Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. Designation: D 664 – 07. ASTM International.

[20] DELGADO, Francisco. Medición de la Acidez. Internet: <http://www.gratisweb.com/franciscodelgado/medicionacidez.htm>

[21] SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy A. Principios de análisis instrumental. Mc Graw Hill. Quinta edición, 1992. p. 864-867

[22] DE OLIVEIRA LIMA, José Renato., BRANDÃO DA SILVA, Rondenelly., MIRANDA DE MOURA, Edmilson y RODARTE DE MOURA, Carla Veronica.

Biodiesel of tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. En: Fuel. 2008, Vol. 87, p. 1718-1723.

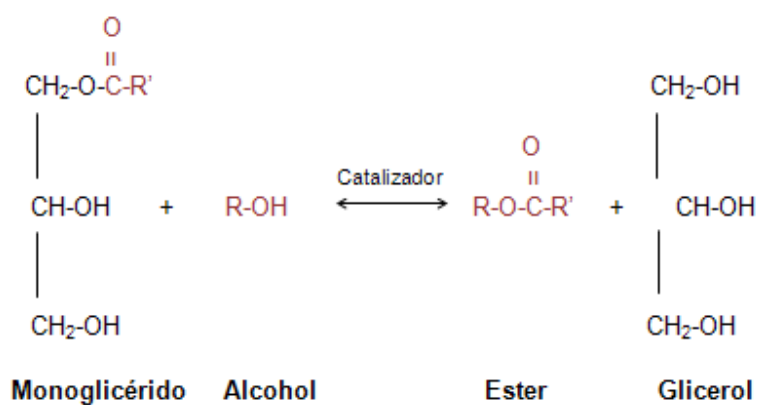
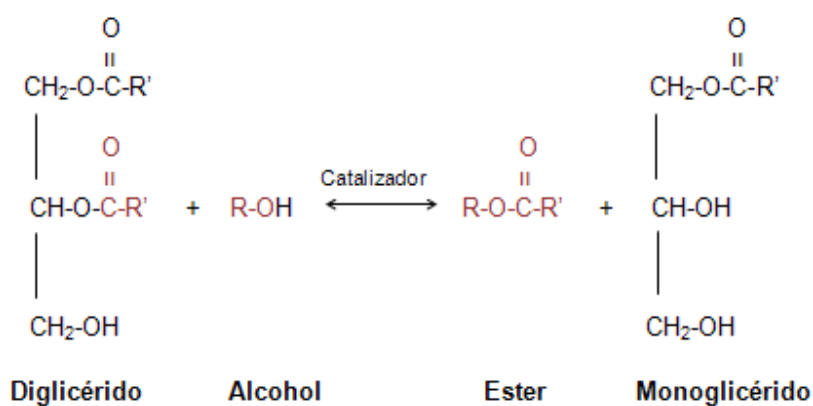
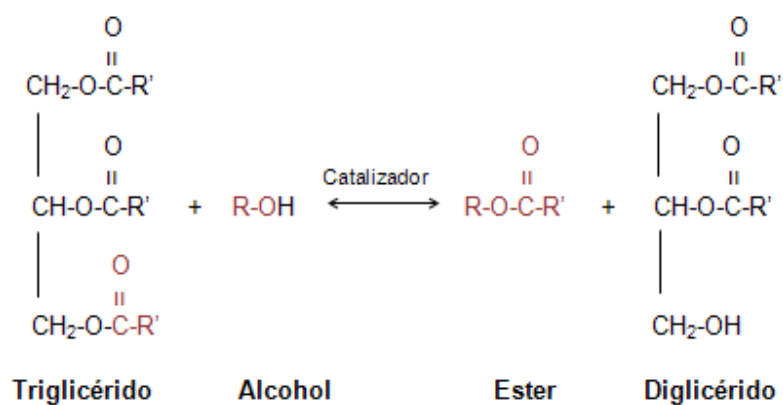
[23] Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. Designation: D 6751 – 03a. ASTM International.

[24] Specification for Biodiesel (B100) – ASTM D6751-08. Internet: [www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/BDSpec.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/BDSpec.pdf)

[25] DE OLIVEIRA LIMA, José Renato., BRANDÃO DA SILVA Rondenelly., DA SILVA, Carmem Cícera Maria., SOARES DOS SANTOS, Lucas Samuel., DOS SANTOS JR., José Ribeiro., MIRANDA MOURA, Edmilson y RODARTE DE MOURA, Carla Verônica. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. En: Quim. Nova. 2007, Vol. 30, No. 3, p. 600-603.

## ANEXOS

### ANEXO A. ETAPAS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.



## ANEXO B. FICHA TÉCNICA DEL ACEITE DE HIGUERILLA

Por ser un producto de origen vegetal, algunas de sus propiedades dependen del manejo que se le haga al grano de extracción, pero otras dependen de las condiciones del proceso en sí y de la refinación, tales como temperatura, presión, vacío, concentración de reactivos y tiempos de proceso, pudiendo ser variadas a voluntad para obtener características finales específicas.

1. Descripción: líquido viscoso, amarillento pálido o casi incoloro, transparente con olor suave, y sabor característico, usualmente muy desagradable.

2. Especificaciones:

- Color (Iovibond 5<sup>1/4</sup>): amarillo 16 – rojo 1,4
- Ácidos grasos libres: 0,91% (oleico)
- Humedad y volátiles: 0,20%
- Peso específico a 25°C: 0,955-0,965
- Índice de yodo: 82-85
- Índice de saponificación: 176-184
- Índice de hidroxilo: 160-168
- Impurezas solubles: 0,01%

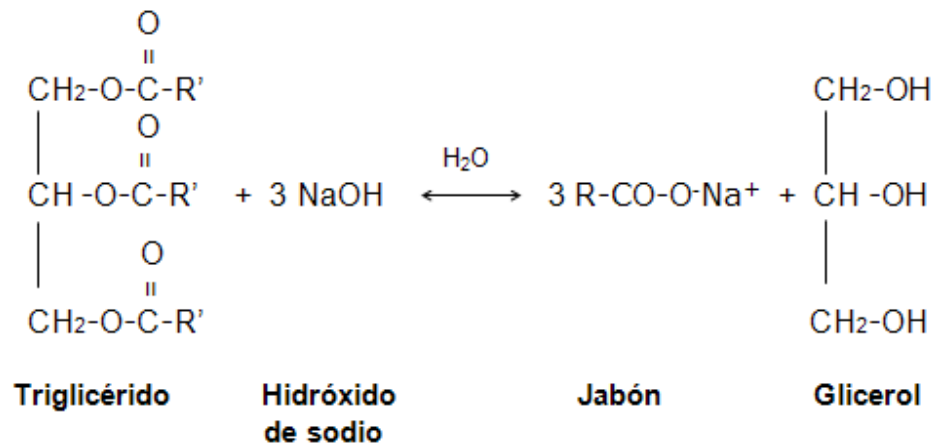
3. Propiedades:

Fórmula Molecular (g/mol)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Peso Molecular (g/mol)	932
Solubilidad	Insoluble en agua, soluble en alcohol
*Viscosidad cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	272,56
Punto de Ebullición (°C)	313
Punto de Fusión (°C)	-10
Temperatura de Auto Ignición (°C)	449
*Índice de refracción a 26°C	1,4760

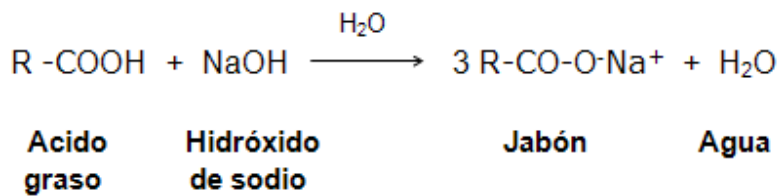
\*Propiedades medidas en el laboratorio.

## ANEXO C. REACCIONES SECUNDARIAS QUE SE PUEDEN DAR EN LA CATÁLISIS BÁSICA

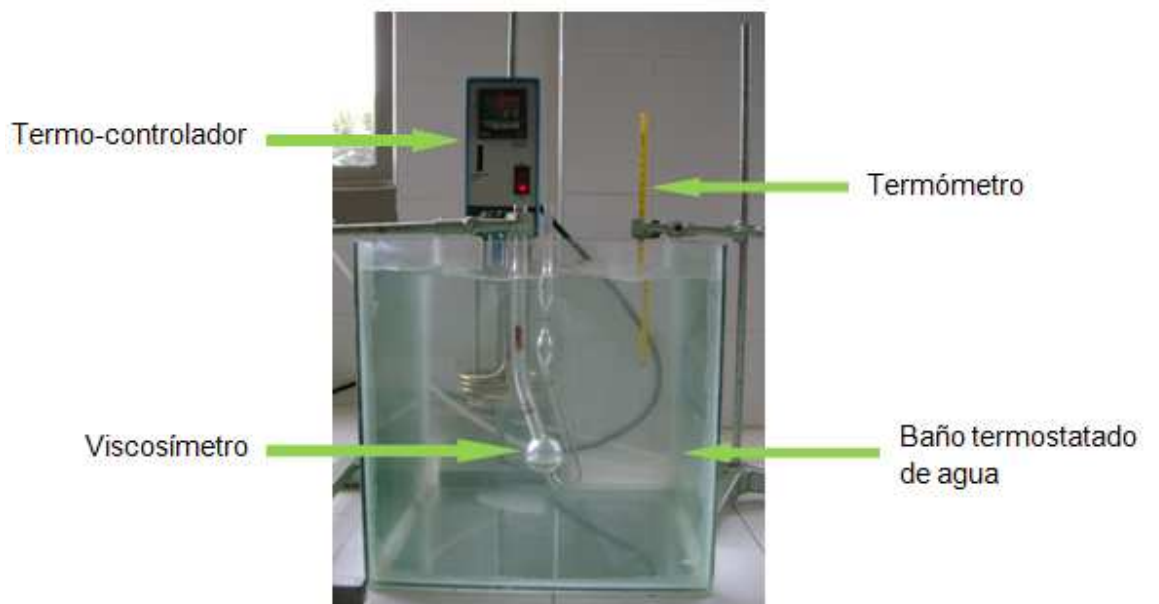
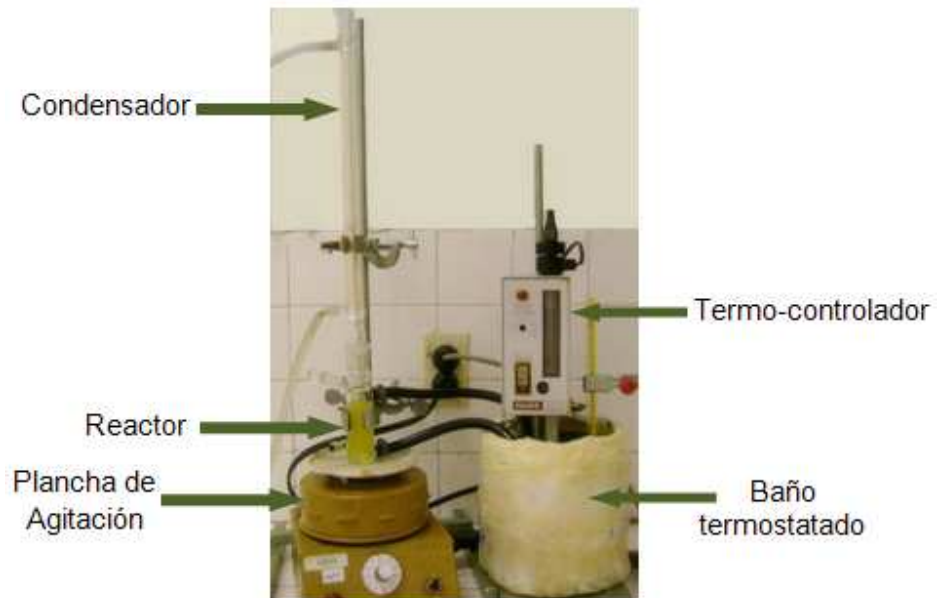
Reacción de saponificación:



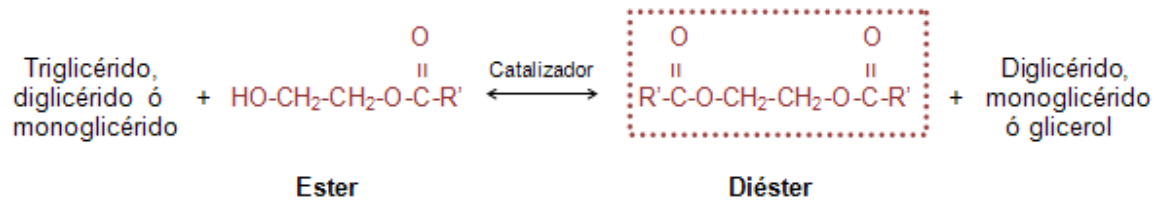
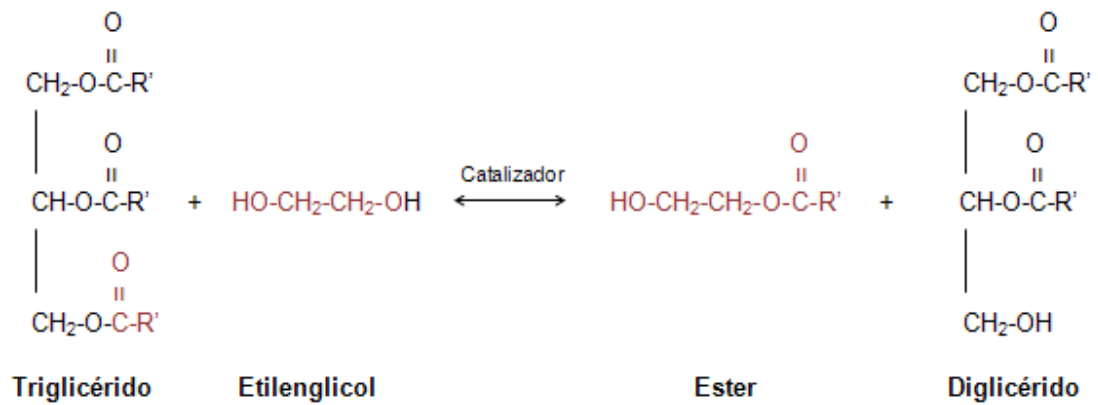
Reacción de neutralización de ácidos grasos libres:



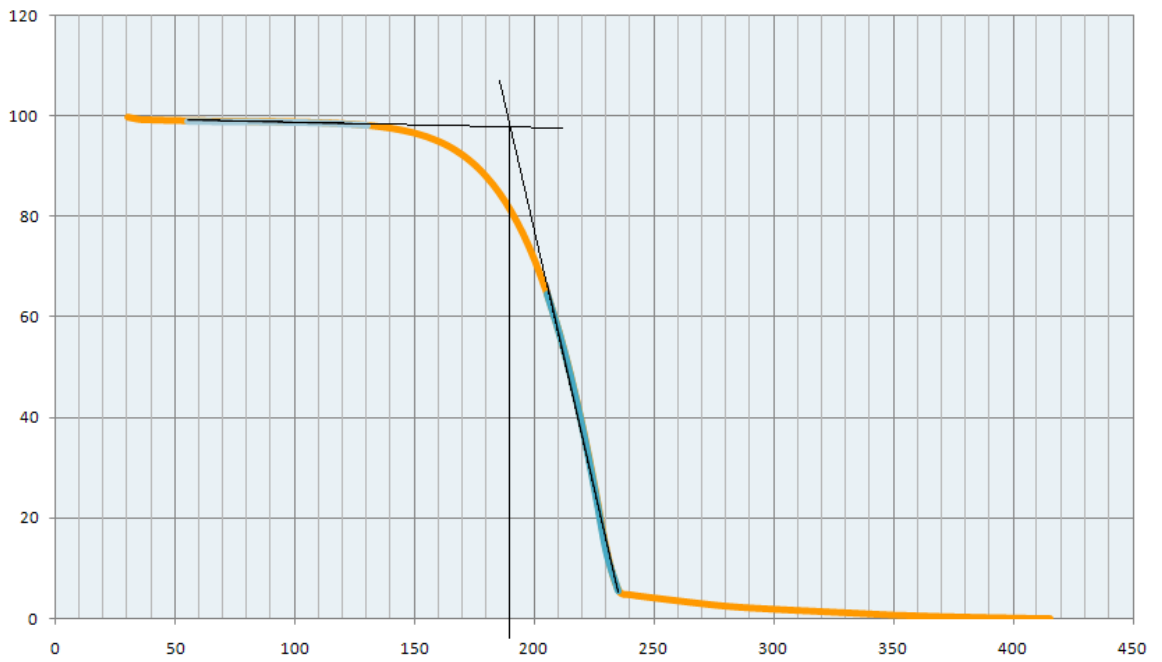
**ANEXO D. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REACCIÓN DE  
TRANSESTERIFICACIÓN Y MONTAJE PARA MEDIR LA VISCOSIDAD**



## ANEXO E: TRANSESTERIFICACIÓN CON ETILENGLICOL



## ANEXO F. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE EBULLICIÓN EN EL TERMOGRAMA



Termograma del biodiesel de aceite de higuera con Metanol