

**EVALUACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE BIODIESEL MEDIANTE LA
TRANSESTERIFICACION DE ACEITE DE MICROALGAS SINTETICO CON ETANOL
EN MEDIO BASICO Y CARACTERIZACION DEL BIODIESEL OBTENIDO.**

VIVIANA CAROLINA ALVAREZ ARANGO

JOSE ALBERTO MURCIA NAVAS

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

2010

**EVALUACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE BIODIESEL MEDIANTE LA
TRANSESTERIFICACION DE ACEITE DE MICROALGAS SINTETICO CON ETANOL
EN MEDIO BASICO Y CARACTERIZACION DEL BIODIESEL OBTENIDO**

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico:

VIVIANA CAROLINA ALVAREZ ARANGO
JOSE ALBERTO MURCIA NAVAS

Director

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico Dr. Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Vladimir Plata Chávez

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Codirector

Erika Guzmán Castro

Interventora

INSTITUTO COLOMBIANO DE PETROLEO (ICP)

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

2010

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	14
1. MARCO TEORICO	16
1.1 Microalgas	16
1.2 Transesterificación	17
1.3 Diseño experimental factorial	20
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
2.1 Materiales, reactivos y equipos	21
2.2.1 Materia prima	21
2.2 Procedimiento experimental	23
2.2.1 Factores y dominio experimental 2^3	23
2.2.2 Mezclado de aceites vegetales	23
2.2.3 Determinación del peso molecular de la muestra sintética	24
2.2.4 Transesterificación	24
2.2.4.1 Preparación del etóxido	24
2.2.4.2 Reacción	24
2.2.5 Separación de fases	25
2.2.6 Lavado del biodiesel	26

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	27
3.1 Resultados transesterificación	27
3.2 Caracterización del biodiesel obtenido	28
3.2.1 Propiedades físicas del biodiesel obtenido	28
3.2.1.1 Gravedad específica	28
3.2.1.2 Viscosidad	29
3.2.2 Determinación del índice de refracción	29
3.2.3 Espectroscopia infrarroja	30
3.3 Efecto de la relación molar y cantidad de catalizador sobre la reacción	30
CONCLUSIONES	32
RECOMENDACIONES	33
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	34
ANEXOS	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol en medio catalizado	18
Figura 2. Diagrama esquemático del proceso	21
Figura 3. Montaje reacción	25
Figura 4. Etapa de decantación	25
Figura 5. Etapa de lavado	26
Figura 6. Efectos de la relación molar y la cantidad de catalizador en la transesterificación del aceite sintético de microalgas <i>C. Vulgaris</i>	30
Figura C1. Análisis de la cromatografía de gases de la muestra Sintética	41
Figura D1. Gravedad específica Vs tiempo de reacción	42
Figura E1. Espectroscopia infrarroja de la muestra MB6	43
Figura E2. Espectroscopia infrarroja de la muestra MB7	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición ácidos grasos del aceite de C. Vulgaris.	22
Tabla 2. Cantidades de aceites requeridas	22
Tabla 3. Dominio experimental 2 ³	23
Tabla 4. Matriz de experimentos (NaOH y etanol)	23
Tabla 5. Cantidades de biodiesel obtenidas	27
Tabla 6. Porcentajes de esterés etílicos, tri, di y monoglicéridos en el biodiesel	27
Tabla 7. Medidas gravedad específica	28
Tabla 8. Viscosidad dinámica y cinemática	29
Tabla 9. Medidas índice de refracción	30
Tabla A1. Reactivo utilizados	38
Tabla A2. Materiales utilizados	38
Tabla A3. Equipos utilizados	38
Tabla B1. Rango ácidos grasos libres, Volumen alcohol y concentración de la base	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS	38
ANEXO B: DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ Y SAPONIFICACIÓN	39
ANEXO C: RESULTADOS CROMATOGRAFÍA DE GASES	41
ANEXO D: GRAVEDAD ESPECÍFICA	42
ANEXO E: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	43

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACION DEL PROCESO DE PRODUCCION DE BODIESEL MEDIANTE LA TRANSESTERIFICACION DEL ACEITE DE MICROALGAS SIMULADO CON ETANOL EN MEDIO BASICO Y CARACTERIZACION DEL BODIESEL OBTENIDO*.

AUTORES: Viviana Carolina Álvarez Arango
José Alberto Murcia Navas**

PALABRAS CLAVES: biodiesel, aceite de microalgas, etanol, hidróxido de sodio, caracterización.

DESCRIPCIÓN

Una de las posibles fuentes de energía limpia, son los biocombustibles tales como el biodiesel a partir de microalgas. El objetivo de este trabajo es evaluar el proceso de producción del biodiesel mediante la transesterificación del aceite de microalgas simulado con etanol e hidróxido de sodio como catalizador, para su posterior caracterización.

El trabajo experimental se llevó a cabo realizando diferentes corridas variando la cantidad de catalizador, relación molar etanol-aceite y la temperatura. Primero se calentó la mezcla aceite de microalgas simulado a una temperatura de 110 °C durante 1 hora con el fin de eliminar la humedad presente. Simultáneamente se preparó el etóxido mezclando etanol e hidróxido de sodio. Cuando la mezcla de aceite de microalgas estuvo lista, se dejó reaccionar durante 2 horas junto con el etóxido. La mezcla obtenida fue llevada a un embudo de decantación para la separación de las fases y posterior determinación de la conversión y caracterización del biodiesel. El mejor biodiesel obtenido fue para las condiciones de 45°C, relación molar etanol-aceite 12:1 y 0.8 % W/W NaOH, para el cual, el porcentaje de etil ésteres de ácidos grasos fue de 97.65%.

El anterior trabajo de grado fue realizado dentro del desarrollo del proyecto: Bioprospección de microalgas colombianas para la producción de biodiésel código: 2008D3871-3665, financiado por el Ministerio de agricultura, en cooperación con el Instituto Colombiano del Petróleo.

*Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico.

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Vladimir Plata Chávez. Codirector: Erika Guzmán Castro.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF BIODIESEL PRODUCTION PROCESS THROUGH SIMULATED MICROALGAE OIL TRANSESTERIFICATION WITH ETHANOL IN BASIC MEDIUM AND CHARACTERIZATION OF BIODIESEL OBTAINED*.

AUTHORS: Viviana Carolina Álvarez Arango
José Alberto Murcia Navas**

KEY WORDS: Biodiesel, algae oil, ethanol, sodium hydroxide, characterization.

DESCRIPTION:

One of the possible sources of clean energy are biofuels such as biodiesel from microalgae. The aim of this study was to evaluate the production process of biodiesel by transesterification of oil with ethanol simulated microalgae and sodium hydroxide as a catalyst for further characterization.

The experimental work was carried out by different runs by varying the amount of catalyst, ethanol-oil molar ratio and temperature. First the mixture of simulated microalgae oil was heated at a temperature of 110 ° C for 1 hour to remove moisture present. Simultaneously ethoxide was prepared by mixing ethanol and sodium hydroxide. When microalgae oil mixture was ready, was allowed to react for 2 hours with ethoxide. The resulting mixture was placed in a funnel for phase separation and subsequent determination of conversion and characterization of biodiesel. The best biodiesel was for the conditions of 45 ° C, ethanol-oil molar ratio 12:1 and 0.8% W / W NaOH, for which the percentage of ethyl esters of fatty acids was 97.65%.

The following thesis was done within the project: Bioprospecting of Colombian microalgae for biodiesel production, code: 2008D3871-3665 funded by the Ministry of Agriculture, in cooperation with the Colombian Petroleum Institute and the Institute of Morrosquillo.

*Working Grade qualify for the title of Chemical Engineering.

**Physical-Chemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Vladimir Plata. Codirector: Erika Guzmán Castro.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado es realizado dentro del desarrollo del proyecto: Bioprospección de microalgas colombianas para la producción de biodiésel código: 2008D3871-3665, financiado por el Ministerio de agricultura, en cooperación con el Instituto Colombiano del Petróleo.

En la actualidad no es novedad ver el deterioro ambiental debido a una explotación desmedida de los recursos naturales no renovables, sobre todo de aquellos en los cuales se basa la civilización actual, como lo es el petróleo. El calentamiento global, la contaminación de suelos, agua, y aire son unos de los pocos, pero preocupantes problemas que afectan hoy en día a nuestro medio ambiente, causado principalmente por la globalización y un crecimiento tecnológico desmedido.

Debido al impacto ambiental y la creciente demanda se ha empezado a implementar una nueva fuente de energía capaz de mantener o superar la efectividad de los hidrocarburos fósiles, pero enfocada en la preservación y mantención de nuestra biosfera utilizando para esto recursos naturales no contaminantes. En busca de esto, se ha encontrado el biodiesel como una buena alternativa para dar solución al uso de recursos no renovables.

El Biodiesel puede ser definido como un combustible 100% ecológico de origen natural y una gran oportunidad de desarrollo para un país como el nuestro, de raíces agrarias. El biodiesel disminuye prácticamente a cero la contaminación ambiental, aumenta la vida útil de los motores que lo utilizan, mejora la lubricidad de los vehículos, no se degrada con el tiempo, no es tóxico, no es fácilmente inflamable y su traza desaparece totalmente luego de 21 días.

La calidad del biodiesel producido depende básicamente de dos factores; la forma en la que se fabrique y el tipo de aceite usado como materia prima. Debido a que las microalgas tienen ciertas ventajas como la posibilidad de ser cultivadas a gran escala, rápido

crecimiento, alta capacidad para fijar grandes cantidades de CO₂, gran eficiencia fotosintética, costo bajo de cultivo y no representa una amenaza en la dieta alimentaria del hombre, se considera que presentan características promisorias como potencial materia prima para la producción de biocombustibles a escala industrial [1].

El objetivo de este trabajo fue evaluar el proceso de transesterificación del aceite de microalgas simulado a las diferentes condiciones de operación determinando la influencia de las variables del proceso, en este caso, relación molar etanol-aceite, cantidad de catalizador y temperatura. Así mismo, se realizó la caracterización de cada muestra obtenida, mediante pruebas de espectroscopia infrarroja, densidad, viscosidad e índice de refracción.

1. MARCO TEORICO

El CO₂ es reconocido como un contaminante atmosférico importante que contribuye al efecto invernadero. La reducción de la acumulación de CO₂ en la atmósfera se puede lograr mediante la utilización de organismos fotosintéticos con alta capacidad de utilizarlo. Sin embargo, y a pesar de que algunas plantas superiores tiene esta capacidad, se proyecta que estas no serán suficientes para estabilizar los niveles de CO₂ en la atmósfera [2].

1.1 Microalgas

Las microalgas son microorganismos fotosintéticos capaces de utilizar la energía solar para producir biomasa a partir de la combinación de agua y CO₂. Las microalgas crecen en suspensiones acuosas, lo cual les permite tener un mayor acceso al agua, al CO₂ y otros nutrientes. Las microalgas presentan una gran ventaja en cuanto a los sistemas de plantas superiores en cuanto a que tienen menos y más predecibles variables del proceso (luz solar, temperatura), lo cual facilita la extrapolación de su sitio de cultivo. Además, las microalgas crecen mucho más rápido que las plantas superiores y requieren menos área de tierra.

Las microalgas tienen una biomasa muy eficiente capaz de tomar un consumo de energía (cero energía) en forma de carbono (CO₂) y convertirlo en un líquido de alta densidad (petróleo natural).

Cientos de cepas de microalgas capaces de producir altos contenidos de lípidos han sido estudiadas en conjunto con sus metabolismos de producción de lípidos [3]. La mayoría de estas son microalgas marinas. Recientemente se ha reportado un crecimiento heterotrófico de *Chlorella protothecoides* capaz de producir hasta un 55% de lípidos convertibles a biodiesel.

A partir de los diferentes métodos de extracción desarrollados recientemente, incluida la extracción con fluidos supercríticos o subcríticos, las microondas, la extracción asistida y la ecografía, se ha podido encontrar que utilizar disolventes orgánicos, incluyendo mezclas de cloroformo/metanol reporta un mejor rendimiento en la extracción de lípidos a partir de biomasa, en comparación del método de extracción con fluidos supercríticos [4].

Por otra parte, las microalgas han sido sugeridas como muy buenas candidatas para la producción de combustibles debido a sus ventajas, tales como su mayor eficiencia en la fotosíntesis, su mayor producción de biomasa y su mayor velocidad de crecimiento en comparación con otros cultivos energéticos [5] [6] [7]. También se debe destacar que las microalgas utilizan mucha menos cantidad de agua que los cultivos tradicionales de semillas oleaginosas. Por estas razones, las microalgas son capaces de producir mayor cantidad de aceite por unidad de superficie de tierra en comparación con los cultivos de semillas oleaginosas.

1.2 Transesterificación

La transesterificación o alcoholólisis permite la conversión de un éster en otro sin necesidad de obtener el ácido libre. La transesterificación es una reacción de equilibrio.

La transesterificación de los triglicéridos produce ésteres alquílicos y glicerol. Los diglicéridos y monoglicéridos son los productos intermedios en este proceso. La reacción se describe en la Figura 1.

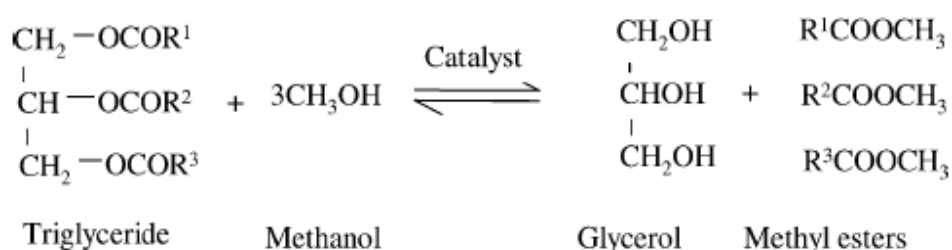


Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol en un medio catalizado

La reacción de transesterificación es reversible, por lo cual se utiliza un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación de ésteres.

El contenido de ácidos grasos libres y el contenido de humedad son los parámetros claves en la viabilidad de la transesterificación en medio básico de un aceite.

Cuanta más alta sea la acidez del aceite y mayor la humedad, menor es la eficiencia en la conversión. Por tal motivo, las materias primas utilizadas en la alcoholólisis en medio básico deben ser sustancialmente anhidras y refinadas [8].

La adición de catalizador (hidróxido de sodio) compensa la alta acidez, sin embargo, el jabón resultante provoca un aumento de la viscosidad o la formación de geles que interfieren en la reacción y en la separación de la glicerina [9].

El contacto prolongado con el aire disminuye también la eficacia de los catalizadores básicos debido a la interacción con la humedad.

Los ácidos grasos reaccionan con el catalizador básico agregado para la reacción y producen jabón, lo cual permite saber que una parte del catalizador se neutraliza y por lo tanto ya no está disponible para la transesterificación [27].

Por otra parte, una de las variables más importantes que afectan el rendimiento del éster es la proporción molar alcohol – triglicéridos. La relación estequiométrica para la transesterificación requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicéridos para producir tres moles de ésteres de alquilo y un mol de glicerol. Sin embargo, la transesterificación es una reacción de equilibrio en la que se requiere de un gran exceso de alcohol para orientar la reacción hacia la derecha (producción de ésteres) [10]. Por otro lado, la alta proporción molar alcohol – aceite interfiere con la separación de la glicerina debido a que aumenta su solubilidad [26].

La formación de ésteres etílicos en medio básico presenta mayor dificultad en comparación con la formación de ésteres de metilo [11]. En especial, la formación de emulsiones estables durante el curso de la etanolisis es un gran problema. Estas emulsiones dificultan la separación de las fases y purificación de los ésteres. Las emulsiones son causadas en parte por la formación de los productos intermedios (monoglicéridos y diglicéridos) que tienen grupos hidroxilos polares y cadenas de hidrocarburos no polares. Esto pone en relieve la necesidad de que la reacción sea lo más completa posible, reduciendo así las concentraciones de los monoglicéridos y diglicéridos en el biodiesel [12].

La tasa de conversión aumenta con el tiempo de reacción. Para las reacciones de transesterificación a partir de aceite de soja y girasol se observa un rendimiento de casi el 80% luego de un minuto de reacción. Después de una hora, la conversión de la reacción esta en el rango 93-98% tanto para los anteriores aceites, como para aceites de maní y de algodón [9].

Por otra parte, y después de transcurrida la reacción y la separación de los esterres de la glicerina, se debe considerar la importancia de realizar el lavado del biodiesel. La importancia de este paso consiste en la eliminación del catalizador residual del éster. Sin embargo para el caso en el que se usa etanol, debe prestarse atención a la forma en que se agrega el agua para el lavado del biodiesel, ya que si el agua no se añade de forma lenta en un fino rocío se producirían pérdidas de hasta un 18% de biodiesel debido a la formación de emulsiones [27].

1.3 Diseño experimental factorial

El diseño factorial de experimentos constituye una herramienta útil en el estudio de la influencia de distintos factores sobre una variable de respuesta. Diferentes autores han hecho uso de este tipo de diseño en el desarrollo de sus investigaciones. Principalmente se ha evaluado el efecto de la relación molar, la temperatura y la cantidad de catalizador

sobre la conversión en la transesterificación de diferentes tipos de aceites respectivamente [14] [15] [16].

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales, reactivos y equipos

Durante los diferentes pasos de la metodología experimental se utilizaron los reactivos, materiales y equipos que se muestran en las Tablas A1-A3 del Anexo A respectivamente. La figura 2, muestra de forma esquemática el proceso.

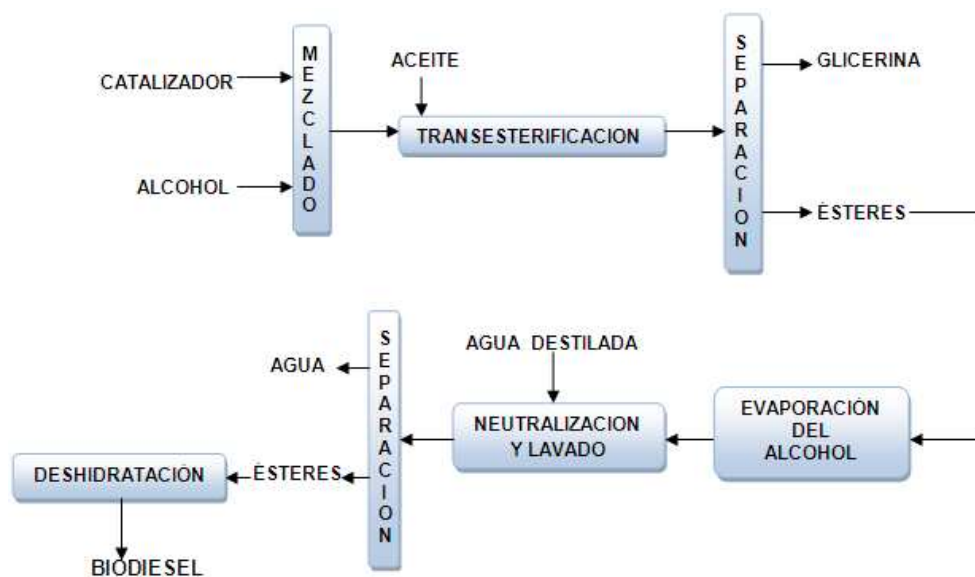


Figura 2. Diagrama esquemático del proceso

2.1.1 Materia prima

Se trabajó con la mezcla de aceites preparada según el procedimiento descrito en la ponencia titulada “Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel”, presentada en el IV Simposio de Química Aplicada realizado en Armenia [22]. La composición de ácidos grasos de la mezcla simula la del aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris*, actualmente cultivada en el laboratorio de transformación de biomasa de la escuela de ingeniería química (Tabla 1). Las cantidades de los aceites requeridas para preparar 1000 kg de mezcla se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Composición ácidos grasos del aceite de C. Vulgaris

ACIDO GRASO	TIPO	% MASICO MEZCLA
14:00	Saturados	13
16:00		
18:00		
16:01	Mono-insaturados	20
18:01		
16:02	Di-insaturados	28
18:02		
16:03	Tri-insaturados	39
18:03		

Tabla 2. Cantidades de aceites requeridas

ACEITE	CANTIDAD (g)
Aceite de linaza	732
Aceite de girasol	241
Aceite de oliva	8,8
Superestearina de palma	22

Se realizó la caracterización de la mezcla preparada con el fin de comprobar que el perfil lipídico simula la composición de ácidos grasos saturados, mono-, di-, tri-insaturados del aceite de Chlorella. Dicha caracterización la realizó el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander, mediante cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC-FID); la columna empleada fue una DB-23 [50%-cianopropil-poli(metilsiloxano), 60 mm x 0.25 mm x 0.25 μ m] y la inyección se realizó en modo *Split* (10:1)(V:2 μ L). Ver anexo C.

Cabe resaltar que la composición de la mezcla no ajusta exactamente el perfil del aceite de Chlorella ácido por ácido, sino que simula la composición por tipo de ácidos grasos.

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Factores y dominio experimental 2³

Se establecieron como los principales factores la relación molar alcohol-aceite, la temperatura de reacción y la cantidad de catalizador. Asimismo, se definió el dominio experimental que permitió evaluar el efecto de estos factores sobre la conversión de la mezcla de aceites en biodiesel (Tabla 3) y la matriz de experimentos del diseño factorial 2³ (Tabla 4).

Tabla 3. Dominio experimental 2³

VARIABLE	DOMINIO EXPERIMENTAL	
	NIVEL (-)	NIVEL (+)
X1: Relación molar alcohol-aceite	6:1	12:1
X2: Temperatura de reacción	45°C	78°C
X4: Cantidad de catalizador	0,4 % W/W	0,8 % W/W

Tabla 4. Matriz de experimentos (NaOH y Etanol)

Plan de experimentación			
	Relación molar etanol/aceite	Cantidad de NaOH (w/w)	Temperatura (°C)
1	6:1 (-)	0,4 (-)	45 (-)
2	12:1 (+)	0,4 (-)	45 (-)
3	6:1 (-)	0,8 (+)	45 (-)
4	12:1 (+)	0,8 (+)	45 (-)
5	6:1 (-)	0,4 (-)	78 (+)
6	12:1 (+)	0,4 (-)	78 (+)
7	6:1 (-)	0,8 (+)	78 (+)
8	12:1 (+)	0,8 (+)	78 (+)

2.2.2 Mezclado aceites vegetales

Se pesaron los 22 g de superestearina de palma y se introdujeron en un horno durante 1 hora a 110°C, con el fin de eliminar la humedad presente. Simultáneamente se pesaron y mezclaron los demás aceites. Cuando la superestearina estuvo lista se adicionó a la mezcla y se agitó manualmente para homogenizar.

2.2.3 Determinación de peso molecular de la mezcla sintética

Se realizó la determinación de los índices de saponificación (IS) y acidez (IA) anexo B con el fin de calcular el valor del peso molecular de la mezcla sintética [20]. Siguiendo las indicaciones dadas en los métodos AOCS cd 6-58 y AOCS Ca 5a-40, respectivamente.

El peso molecular promedio obtenido fue de 1096.7 g/mol determinado a partir de:

$PM = 168300 / (IS-IA)$, de acuerdo con Wu et al [20].

2.2.4 Transesterificación

Se realizaron diferentes pruebas según el diseño experimental propuesto para el desarrollo de este trabajo siguiendo la metodología descrita a continuación:

2.2.4.1 Preparación del etoxido

Se midió la cantidad de etanol y se pesaron los gramos de NaOH necesarios según ensayo que se estuviera trabajando. Seguidamente se dispuso la mezcla en una plancha con agitación magnética a una temperatura menor de 50 °C, hasta que el NaOH estuvo disuelto en el etanol.

2.2.4.2 Reacción

En un balón de vidrio de 4 bocas se agregaron 150ml de aceite sintético previamente calentado en el horno a 110 °C por más de 1 hora; esto con el fin de eliminar humedad presente. Después, se estabilizó la temperatura a la deseada según diseño experimental y se agregó lentamente etoxido. Se dejó reaccionar durante 2 horas con una agitación constante de 600 rpm.



Figura 3. Montaje reacción

2.2.5 Separación de fases

Luego de reaccionar se agregó la mezcla a un embudo de decantación con el fin de facilitar la separación de fases biodiesel-glicerina durante 30 horas aproximadamente como se muestra en la figura 4.



Figura 4. Etapa de decantación

2.2.6 Lavado del biodiesel

Después de separadas las fases, se eliminaron las trazas de etanol presente por medio de evaporación a 85°C durante 1 hora. Posteriormente se midió el pH y se neutralizó la muestra utilizando una relación volumétrica 1:1 en cada lavado, gastándose en total aproximadamente 1000 ml de agua destilada. Ver figura 5.



Figura 5. Etapa de lavado

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Resultados transesterificación

A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada una de las corridas y del análisis cromatográfico realizado por el Instituto Colombiano del Petróleo; cantidad biodiesel y glicerina y porcentaje de ésteres etílicos (FAEEs), tri-, di- y monoglicéridos presentes en el biodiesel, Tabla 5 y 6, respectivamente.

Tabla 5. Cantidades de biodiesel obtenidas

MUESTRA	RELACION MOLAR	% W/W NaOH	TEMPERATURA °C	ml BIODIESEL	ml GLICERINA
MB1	6:01	0,4	45	ND*	ND*
MB2	6:01	0,8	45	150	36
MB3	6:01	0,4	78	ND*	ND*
MB4	6:01	0,8	78	ND*	ND*
MB5	12:01	0,8	78	160	55
MB6	12:01	0,4	78	166	48
MB7	12:01	0,8	45	153	51
MB8	12:01	0,4	45	155	43

* No determinado

La muestra MB6 (12:1, 0.4 %W/W NaOH, 78°C), arrojó la mayor cantidad de biodiesel debido a que presenta un exceso considerable de etanol y la mayor temperatura, dos factores que benefician en gran medida el rendimiento de la reacción.

Tabla 6. Porcentajes de ésteres etílicos, tri-, di- y monoglicéridos en el biodiesel

MUESTRA	RELACION MOLAR	% W/W NaOH	TEMPERATURA °C	FAEEs	TG	DG	MG	GL
MB2	6:01	0,8	45	93,85	1,79	1,34	3,02	0
MB5	12:01	0,8	78	96,85	0	1,76	1,39	0
MB6	12:01	0,4	78	96,88	0	1,92	1,2	0
MB7	12:01	0,8	45	97,65	0	1,26	1,1	0
MB8	12:01	0,4	45	94,49	0,22	3,51	1,79	0

TG. Triglicéridos, DG. Diglicéridos, MG. Monoglicéridos, GL. Glicerina.

La muestra que presentó la mayor cantidad de FAEEs fue la que se produjo a condiciones de 12:1, 0.8 %W/W NaOH y 45 °C.

3.2 Caracterización del biodiesel obtenido

Con el fin de realizar un análisis del biodiesel obtenido, se realizaron mediciones de gravedad específica, viscosidad, índice de refracción y espectroscopia infrarroja para cada una de las muestras.

3.2.1 Propiedades físicas del biodiesel obtenido

3.2.1.1 Gravedad específica

La gravedad específica es un indicador de la calidad del biodiesel para un determinado motor. Valores muy altos sugieren que el biodiesel proviene de una reacción incompleta y no debería utilizarse ya que incrementaría las emisiones de gases y causaría daño al motor [25]. Según la norma ASTM de 1999 para biodiesel, este combustible debe poseer una gravedad específica entre 0.860 y 0.900 medida a 15°C. Para los datos obtenidos en la tabla 7 se observa que todas las muestras se encuentran en el rango establecido, sin embargo los valores muy cercanos a 0.900 indican que la reacción no se completó en su totalidad [21]. (ANEXO D)

Tabla 7. Medidas gravedad específica

MUESTRA	GRAVEDAD ESPECIFICA
MB2	0,872
MB5	0,885
MB6	0,894
MB7	0,893
MB8	0,896

3.2.1.2 Viscosidad

Se realizó la medición de la viscosidad dinámica a una temperatura de 23°C a partir de la cual se determinó la viscosidad cinemática de cada una de las muestras, tabla 8. De acuerdo a los datos obtenidos se puede concluir que la muestra MB7 sería la de mejor calidad ya que presenta la menor viscosidad.

Cabe resaltar que la viscosidad es un elemento útil a la hora de comparar la calidad del biodiesel, ya que por encima del límite establecido por la norma ASTM D 6751, el biodiesel resulta perjudicial para cualquier motor.

Tabla 8. Viscosidad dinámica y cinemática

MUESTRA	VISCOSIDAD DINAMICA (Cp)	VISCOSIDAD CINEMATICA (St)
MB2	6,341	0,064
MB5	5,714	0,057
MB6	5,674	0,056
MB7	5,596	0,055
MB8	6,183	0,061

3.2.2 Determinación índice de refracción

En la tabla 9 se muestran los valores del índice de refracción determinados para las muestras. El índice de refracción ofrece una medida de la estabilidad oxidativa, ya que a menor índice, menor contenido de ácidos grasos insaturados presentes en el biodiesel [23]. Estos son los susceptibles de oxidarse y pueden afectar la calidad del biodiesel a lo largo del tiempo [24].

Tabla 9. Medidas índice de refracción

MUESTRA	I. REFRACCION
MB2	1,4560
MB5	1,4560
MB6	1,4560
MB7	1,4570
MB8	1,4563

3.2.3 Espectroscopia infrarroja

Se realizaron pruebas de espectroscopia infrarroja a dos muestras escogidas aleatoriamente y se logró identificar los principales grupos funcionales presentes en el biodiesel obtenido. Los componentes de acuerdo a las frecuencias registradas en la prueba se muestran en las graficas E1 y E2, del Anexo E.

3.3 Efecto de la relación molar y cantidad de catalizador en la reacción

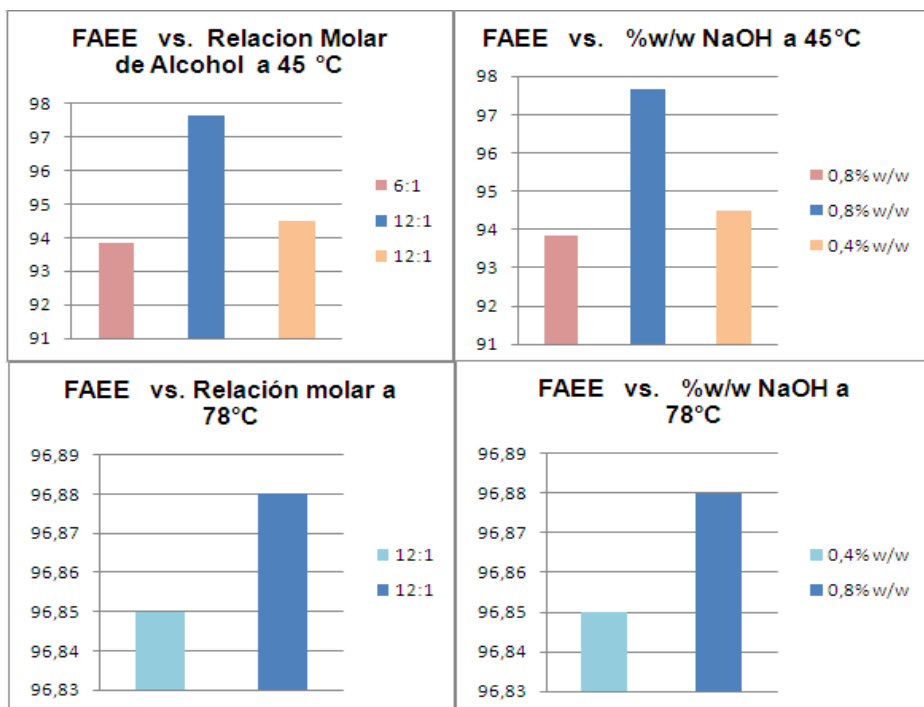


Figura 6. Efectos de la relación molar y la cantidad de catalizador en la transesterificación de aceite sintético de microalga *C. Vulgaris*

La figura 6 ilustra mediante cuatro gráficos el efecto de la relación molar de etanol/aceite y de la cantidad de NaOH sobre la cantidad de etil ésteres presentes en cada una de las muestras analizadas. De aquí se resalta la importancia de estos dos factores sobre el rendimiento de la etanolísis. En primera instancia, la reacción de transesterificación que

contó con la mayor cantidad de etanol (Relación 12:1) y la mayor cantidad de catalizador (0,8% w/w) presentó la más alta cantidad de etil ésteres.

Además, para condiciones de relación molar etanol- aceite de 12:1 y 0,4% w/w de NaOH se obtuvo un 0,64% más de etil ésteres comparado con el uso de una relación molar etanol-aceite de 6:1 y 0,8% w/w de NaOH. Esto permite identificar que a 45°C favorece más la cantidad de alcohol sobre la cantidad de etil ésteres obtenidos, que la cantidad de catalizador utilizado.

Por otra parte, y a pesar de contar con sólo dos resultados obtenidos a 78°C, se puede identificar la importancia que guarda la cantidad de catalizador para una misma relación etanol/aceite, ya que de acuerdo con la figura 6 se reporta una mayor cantidad de FAEE cuando se utiliza un 0,8% w/w de NaOH que cuando se usa un 0,4% w/w de NaOH.

CONCLUSIONES

Las condiciones que favorecen la mayor formación de etil ésteres son 45°C, relación molar alcohol/aceite 12:1 y 0,8% de NaOH, para las cuales, el porcentaje de FAEEs fue 97.65%, lo cual indica, que la influencia de la relación molar etanol-aceite sobre el avance de la reacción es mayor que la de la cantidad de catalizador; sin embargo, el efecto de la temperatura sobre la reacción es contrario dado que a elevados valores de esta, es probable que la reacción inversa se vea beneficiada.

Además, el biodiesel obtenido a las condiciones anteriormente citadas reportó la más baja viscosidad, y un índice de refracción similar al que presenta el biodiesel obtenido a partir de aceite de palma, implementado actualmente en Colombia, lo cual indica que podría ser usado como combustible.

La etanólisis es un proceso sensible a la presencia de mínimas cantidades de agua, que dificulta la separación de las fases. Lo anterior limita la factibilidad de este proceso ya que se requieren materias primas y reactivos de alta calidad, y el uso de métodos de separación como la centrifugación, que aumentan el consumo energético del proceso.

Se concluye además que durante la etapa del lavado del biodiesel producido a partir del uso de etanol, la agitación de la mezcla de biodiesel-agua provoca la formación de grandes cantidades de emulsiones.

RECOMENDACIONES

Para futuros estudios se recomienda calentar la mezcla de aceites antes de la transesterificación, así como, utilizar reactivos anhidros con el fin de garantizar un bajo porcentaje de humedad.

Se recomienda tener especial cuidado al momento de la preparación del etoxido, debido a que tanto el etanol como el hidróxido de sodio son altamente higroscópicos.

Al realizar el lavado del biodiesel se sugiere que se haga de forma lenta y pausada con el fin de evitar la formación de emulsión; si esto ocurre es aconsejable calentarla y agregarle sal, ya que gracias a un intercambio iónico, atrae los iones del agua generando una separación más rápida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Refutan tesis sobre baja rentabilidad del cultivo de microalgas para biocombustibles (Chile). Energías renovables, cultivos energéticos. Recuperado el 16 de enero de 2010 de: <http://www.biodisol.com/biocombustibles/refutan-tesis-sobre-baja-rentabilidad-del-cultivo-de-microalgas-para-biocombustibles-chile-energias-renovables-cultivos-energeticos/>
- [2] BENEMANN, J. R., "CO₂ Mitigation with Microalgae Systems," *Energy Convers. Manage.*, 38 (Suppl.), S475 (1997).
- [3] SHEEHAN, J., T. DUNAHAY, J. BENEMANN, AND P. ROESSLER, "A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program-Biodiesel from Algae," Prepared for U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development, by National Renewable Energy Laboratory, July (1998).
- [4] MENDES, R. L., A. D. REIS, AND A. F. PALAVRA, "Supercritical CO₂ Extraction of g-Linolenic Acid and Other Lipids from *Arthrospira (Spirulina) maxima*: Comparison with Organic Solvent Extraction," *Food Chem.*, 99, 57 (2006).
- [5] GINZBURG, B. Z., "Liquid Fuel (Oil) from Halophilic Algae: A Renewable Source of Non- Polluting Energy," *Renew. Energy* 249 (1993).
- [6] MIAO, X. AND Q. Y. WU, "Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal Oil," *Bioresour. Technol.*, 97, 841 (2006).
- [7] MINOWA, T., S. Y. YOKOYAMA, M. KISHIMOTO, AND T. OKAKURAT, "Oil Production from Algal Cells of *Dunaliella tertiolecta* by Direct Thermochemical Liquefaction," *Fuel*, 74, 1735 (1995).

- [8] DORADO MP, BALLESTEROS E, ALMEIDA JA, SCHELLET C, LOHRLEIN HP, KRAUSE R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils. *Trans ASAE* 2002;45(3):525–9.
- [9] FREEDMAN B, PRYDE EH, MOUNTS TL. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 1984;61(10):1638–43.
- [10] TOMASEVIC AV, MARINKOVIC SS. Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technol* 2003;81:1–6.
- [11] ENCINER JM, GONZALEZ JF, RODRIGUEZ JJ, TAJEDOR A. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels* 2002;16:443–50.
- [12] ZHOU W, KONAR SK, BOOCOOCK DGV. Ethyl esters from the single-phase base catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 2003;80(4):367–71.
- [13] MA F, HANNA MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 1999;70:1–15.
- [14] VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M. & ARACIL, J. (1998). "Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production" *Industrial Crops and Products*, 8: 29-35.
- [15] DOMINGOS, A.K., SAAD, E.B., WILHELM, H.M. & RAMOS, L.P. (2008). "Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology". *Bioresource Technology*, 99:1837-1845.
- [16] YUAN, X., LIU, J., ZENG, G., SHI, J., TONG, J. & HUANG, G. (2008). "Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology" *Renewable Energy*, 33: 1678-1684.
- [17] GHADGE, S.V. & RAHEMAN, H. (2006). "Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology". *Bioresource Technology*, 97: 379 - 384.

- [18] PETKOV, G., & GARCIA, G. (2007). "Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*?". *Biochemical Systematics and Ecology*, 35: 281-285.
- [19] <http://www.iic.co.th/products/sapon.htm>
- [20] MIAO, X. & WU, Q. (2006). "Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil". *Bioresource Technology*, 97: 841-846.
- [21] AL-WIDYAN, M.I., AL-SHYOUKH, A.O., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour. Technol.* 85, 253–256.
- [22] PLATA, V., KAFAROV, V., MORENO, N. "Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel". En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009.
- [23] XIE, W. LI, H. 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.
- [24] KNOTHE, G. (2006). "Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods". *Journal of American Oil Chemists' Society*, 83 (10): 823-833.
- [25] MIRANDA JIMENEZ, Y., SOTOMAYOR OREJUELA O., (2002) "Elaboración de Biodiesel a partir de Aceite de Palma Africana" Costa Rica.
- [26] FEUGE, R.O., GROSE, T., 1949. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *JAOCS* 26, 97-102.
- [27] MILFORD A.H, FANGRUI MA., 1999. "Biodiesel production: a review". University of Nebraska, Lincoln, NE, USA.

ANEXOS

ANEXO A: MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla A1: Reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula	Marca	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Pureza (% masa)
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck	46,07	99,9
Hidróxido de Sodio	NaOH	Merck	39,98	100
Aceite de Microalgas	-	-	1096.7	-
Agua Destilada	H ₂ O	-	18	-

Tabla A2: Materiales utilizados

Cantidad	Nombre
1	Condensador
1	Balón 4 bocas 1000 ml
1	Embudo 300 ml
1	Embudo decantación 1000 ml
1	Agitador magnético
1	Probeta 1000 ml
1	Probeta 100 ml
	Vasos de precipitado
	Papel filtro
	Vidrio reloj
	Espátula

Tabla A3: Equipos utilizados

Equipo	Marca
Centrifuga de pie, modelo 5-25	M.L.W.
Espectrofotómetro infrarrojo	FTIR-8400S
Plancha de calentamiento modelo MSH-20D	Wisestir
pH metro	Schoch-Instruments GmbH

ANEXO B: DETERMINACIÓN ÍNDICE DE ACIDEZ Y SAPONIFICACION

Determinación del índice de saponificación

La determinación del índice de saponificación se llevo a cabo de la siguiente forma; primero, se calentaron 2 g del aceite simulado hasta que estuviera diluido y se adicionaron 25 ml de tolueno calentando de nuevo para disolver. Seguidamente se agregó 50 ml de KOH alcohólico, previamente preparado y se dejó hervir lentamente hasta que la mezcla estuvo completamente saponificada. Después de un tiempo y cuando la mezcla estuvo fría se adicionó 1 ml de fenolftaleína y se valoró con solución de HCL 0.5N estandarizada, hasta que el color rosado desapareció.

Para la determinación se hizo necesario crear una muestra blanco que consistió en la realización del mismo procedimiento sin aceite simulado, además de ello se realizaron diferentes pruebas de saponificación y se tomó como valor final el promedio de estas.

El índice de saponificación está definido matemáticamente de la siguiente forma:

$$\text{Índice de saponificación} = [(B - S) \times (N)] / W \times 56,1$$

Donde

B = ml de 0,5 N HCl necesarios para valorar en blanco

S = ml de 0,5 N HCl necesarios para valorar la muestra

N = normalidad de la solución de HCl

W = peso de la muestra en gramos

El valor hallado del índice de saponificación para la mezcla simulada fue de 157.31 y fue realizado bajo el Método Oficial AOCS Cd 6-38 para saponificación [19].

Determinación del índice de acidez

Para la determinación del índice de acidez se tuvo en cuenta los valores de la Tabla F1, tomando como punto de partida que el porcentaje máximo esperado de ácidos grasos

libres es 0.2%. Como se indica en la tabla se pesaron 56.4 g de muestra de aceite sintético, seguidamente se agregaron 50 ml de alcohol junto con 2 ml de indicador. Se valoró con hidróxido de sodio 0.1N y se agitó hasta que el color rosado permaneció por más de 30 segundos.

El índice de acidez está definido matemáticamente por:

$$\text{Índice de acidez} = (A * N * 28.2) / W$$

Donde

A = ml de NaOH necesarios para valorar la muestra

N = normalidad de la muestra de NaOH

W = peso de la muestra

El valor del índice de acidez determinado para la muestra simulada fue de 0.117 y se realizó bajo el Método Oficial Ca 5a-40.

Tabla B1. Rango ácidos grasos libres, volumen alcohol y concentración de la base

Free fatty acid range, alcohol volume and strength of alkali^a			
FFA range (%)	Sample (g)	Alcohol (mL)	Strength of alkali
0.00 to 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1 N
0.2 to 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1 N
1.0 to 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25 N
30.0 to 50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 or 1.0 N
50.0 to 100	3.525 ± 0.001	100	1.0 N

^aFFA, free fatty acid; N, normality.

ANEXO C: RESULTADOS CROMATOGRAFÍA DE GASES

	LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	CÓDIGO: 982559-AF
	INFORME DE RESULTADOS	VERSIÓN: 02
		Página 6 de 5
		VoBo: <i>E. E. Gaus</i>

Tabla 4. Cantidad relativa (%) de ácidos grasos presentes en la muestra identificada como: "Mezcla de aceites".

Ácido graso	Cantidad relativa (%)		
	1 ^a medición	2 ^a medición	Promedio
Caprílico (C8:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cáprico (C10:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Láurico (C12:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Mirístico (C14:0)	0.1	0.1	0.1
Pentadecanoico (C15:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Palmítico (C16:0)	6.8	7.2	7.0
Palmitoleico (C16:1)	0.1	0.1	0.1
Heptadecanoico (C17:0)	0.1	0.1	0.1
Esteárico (C18:0)	4.5	4.5	4.5
Oleico (C18:1n9c)	23.4	23.3	23.4
Linoléico (C18:2n6c)	26.6	26.6	26.6
Linolénico (C18:3n3)	34.2	34.0	34.1
Araquídico (C20:0)	0.2	0.2	0.2
Eicosenoico (C20:1n9)	0.2	0.2	0.2
Eicosadienoico (C20:2n6)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Heneicosanoico (C21:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Eicosatrienoico (C20:3n6)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Eicosatrienoico (C20:3n3)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Behénico (C22:0) ✓	0.3	0.3	0.3
Tricosanoico (C23:0)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Lignocérico (C24:0) ✓	0.1	0.1	0.1

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS
LOS DATOS REPORTADOS EN ESTE INFORME DE ANÁLISIS SON VÁLIDOS ÚNICAMENTE PARA LA MUESTRA RECIBIDA.

Carrera 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria, Edificio Camilo Torres: 202-204, Teléfono: (0X7)6344000 Ext. 2471. Línea directa (0X7) 645 6737. Fax (0X7) 6358210. Celular (315)879 3865. Bucaramanga, Colombia.
e-mail: elena@tucan.uis.edu.co, rene@tucan.uis.edu.co

Figura C1. Análisis cromatografía de gases de la muestra sintética

ANEXO D: GRAVEDAD ESPECÍFICA

La grafica D1 muestra la variación de la gravedad específica con el tiempo de reacción. Teniendo en cuenta que a mayor tiempo de reacción mayor es la conversión, se observa que valores elevados de gravedad específica sugieren ser producto de reacciones incompletas.

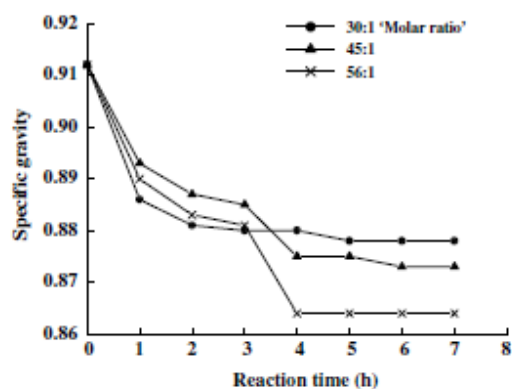


Figura D1. Gravedad especifica Vs tiempo de reacción

ANEXO E: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Las frecuencias 3050, 2925 y 2850 cm^{-1} corresponden a vibraciones del grupo funcional -CH₂-; así como las frecuencias 1725, 1460, 1398, 1200, 1050 y 750 cm^{-1} hacen referencia a los grupos C=O, -CH₂-, -CH₂-OH, -C-O-, -CH-OH y C=C, respectivamente.

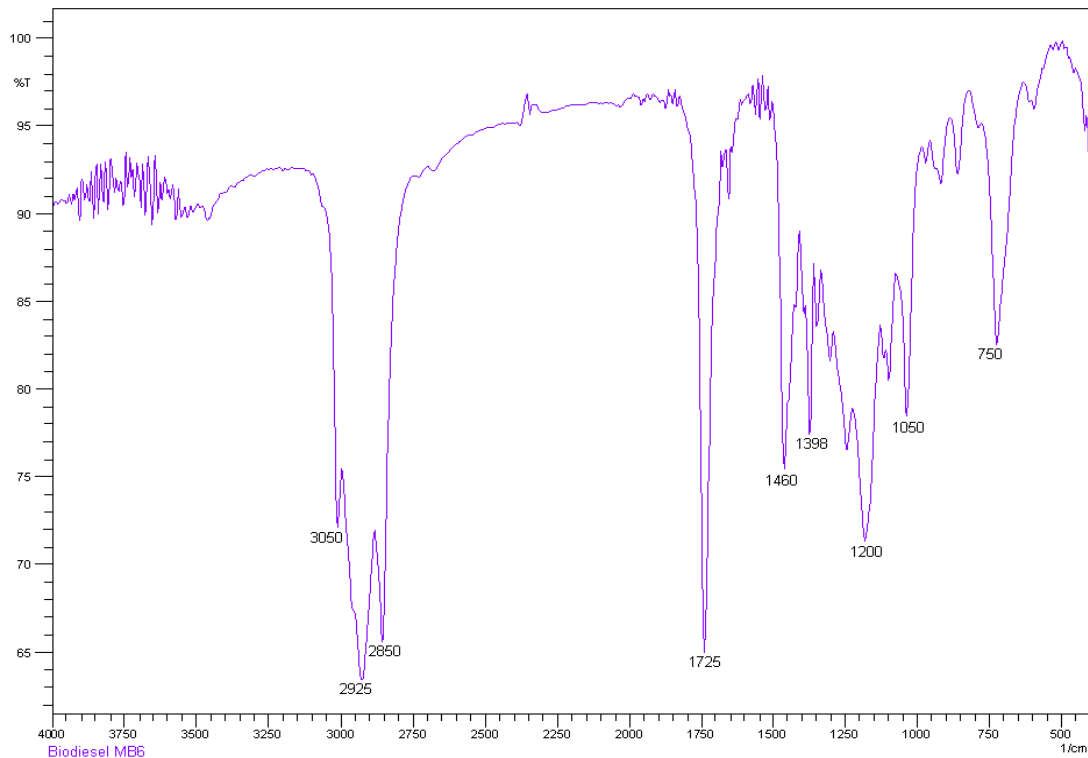


Figura E1. Espectroscopia infrarroja muestra MB6

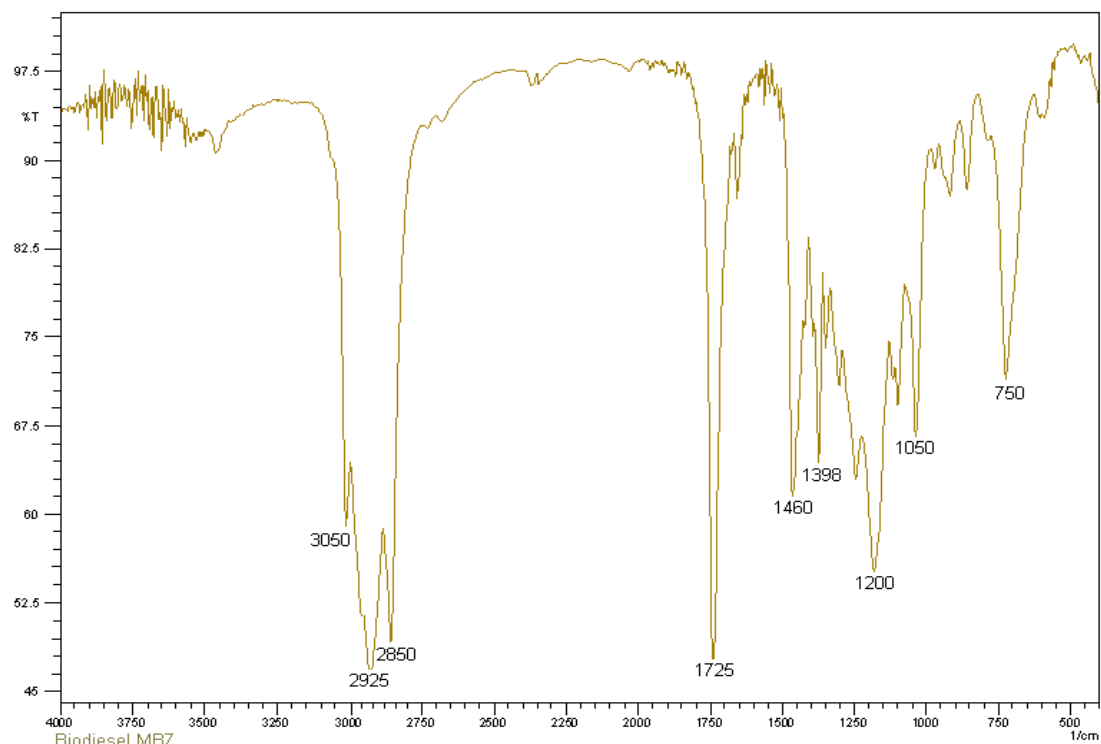


Figura E2. Espectroscopia infrarroja muestra MB7