

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE BIODIESEL

S. D. Romano⁽¹⁾ y P. A. Sorichetti⁽²⁾

⁽¹⁾ Grupo de Energías Renovables, Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (UBA). Paseo Colón 850 (1063) Buenos Aires. Argentina.

⁽²⁾ Laboratorio de Sistemas Líquidos, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, UBA.
e-mail: sromano@fi.uba.ar

El biodiesel es un combustible renovable que se utiliza en motores diesel en reemplazo del gasoil obtenido del petróleo o mezclado con el mismo. Se obtuvo biodiesel por medio de una reacción de transesterificación, partiendo de aceites de cocina usados, metanol y utilizando hidróxido de sodio como catalizador. Se destiló la materia prima para asegurar la ausencia de agua y evitar así la formación de jabones durante la reacción química. Se optimizaron los parámetros fisicoquímicos de las etapas del proceso de obtención: temperatura y tiempo de reacción, agitación, tiempo de decantación, separación de glicerina, lavado, etc. Se prestó particular atención al proceso de lavado del biodiesel, realizado con el objeto de separar los restos de metanol y ajustar el pH del combustible. Se midieron las propiedades eléctricas en los sucesivos lavados, tanto del biodiesel como del agua de lavado. Para caracterizar el combustible obtenido, se realizaron ensayos de densidad y viscosidad requeridos por las normas IRAM/ IAP (basadas en normas ASTM); también se midió el poder calorífico. Este trabajo proporcionó la experiencia necesaria en las técnicas de elaboración y control del producto, para iniciar la producción de biodiesel en escala piloto.

Biodiesel is a renewable fuel used in diesel engines, either as a replacement of gas-oil from petroleum or mixed with it. By means of a trans-esterification reaction, biodiesel was produced starting from used cooking oil, methanol and sodium hydroxide as a catalyst. Raw material was distilled to ensure the absence of water, thus avoiding the formation of soaps during the chemical reaction. The physical and chemical parameters of the different stages of the production process were optimized: reaction time and temperature, stirring, decantation time, separation of glycerin, washing, etc. Particular attention was paid to the biodiesel washing process, carried out to separate the remaining methanol and to adjust the pH of the fuel. Electrical properties were measured after each washing step, both for the biodiesel and the washing water. To characterize the resulting fuel, the density and viscosity measurements required by IRAM/IAP standards (based on ASTM standards) were carried out; heating power was also measured. This work provided the necessary experience on the fuel production and control techniques in order to begin the production of biodiesel at the pilot plant stage.

I. INTRODUCCIÓN

El Biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos saturados e insaturados de diferentes masas moleculares relativas, derivados de la transesterificación de aceites o grasas biológicas (definición ASTM).

Se produce químicamente haciendo reaccionar cualquier aceite (de colza, girasol, maní, soja, palma, lino, cártamo, nabo, aceites usados, etc) o grasa natural con un alcohol, en presencia de un catalizador⁽¹⁾.⁽²⁾ Como consecuencia de la reacción química se obtienen biodiesel y glicerina, que se deben separar posteriormente.

Usar biodiesel en vez de gasoil tiene varias ventajas⁽³⁾ a⁽⁸⁾: es un combustible renovable; disminuye la contaminación del aire (reduce las emisiones de monóxido de carbono, la cantidad de hidrocarburos no quemados durante la combustión, las emanaciones de partículas y casi por completo las de dióxido de azufre) y su degradación ambiental es mucho más rápida que la del gasoil. Además, su uso puede extender la vida útil del motor debido a su alta lubricidad; el

consumo, encendido, rendimiento, y torque del motor se mantienen prácticamente en sus valores normales (existe una pequeña disminución en la potencia y un ligero aumento en el consumo) y es el único combustible alternativo que funciona en cualquier motor diesel convencional, sin ser necesaria ninguna modificación.

El uso de biodiesel tiene también algunas desventajas⁽³⁾.⁽⁴⁾: ataca a los conductos plásticos; la emisión de óxidos nitrosos es mayor; produce la dilución del aceite del cárter; puede formar mayores depósitos carbonosos en válvulas de admisión; su fluidez disminuye a bajas temperaturas y se forman pequeños cristales que tapan los conductos y filtros. Todos estos problemas se pueden resolver individualmente y la mayoría de ellos suele desaparecer cuando se recurre a mezclas de combustibles, siendo las más populares la de 80 % de gasoil y 20 % de Biodiesel (B20). Estas mezclas son recomendadas para cualquier tipo de motor diesel.

El estudio de la potencia, consumo, rendimiento y emisiones del biodiesel muestra que es una alternativa viable para reemplazar al gasoil.

En Estados Unidos generalmente se lo usa como B20 mientras que en varios países de Europa (Alemania, Francia, Italia, Austria) se lo utiliza como B20, B50 o B100 (Biodiesel puro). En Europa, más de 2 millones de vehículos diesel están certificados (tienen garantía) para funcionar con Biodiesel.

En Argentina, importantísimo productor de oleaginosas, la Secretaría de Agricultura ha llevado a cabo varios estudios de factibilidad y acciones de promoción para la producción de Biodiesel, y en los últimos años han comenzado a surgir PYMES para producir este biocombustible. Actualmente existen varios proyectos para elaborar Biodiesel en distintas provincias, en diversas etapas de implementación. El marco normativo argentino incluye la Resolución N°129/2001- de la Secretaría de Energía y Minería (27-07-2001) y la norma IRAM 6515-1, calidad de B100 para uso automotor (primera edición: 10/03/03).

II. PARTE EXPERIMENTAL

En una primera etapa, se procedió a tratar los aceites de cocina usados que constituyen la materia prima principal para la obtención de biodiesel. Estos aceites provienen del comedor industrial. Son aceites de maíz y girasol que han sido utilizados durante 5 frituras. El tratamiento del aceite consiste en la filtración del mismo para homogeneizarlo y una posterior eliminación del pequeño porcentaje de agua que contiene. Es sumamente importante asegurar la ausencia de agua en el aceite para disminuir la formación de jabones durante la reacción química. Para eliminar el agua, se empleó tanto una destilación atmosférica como una destilación al vacío (presión final < 1 mm de Hg).

Luego de realizar el tratamiento del aceite, se obtuvo biodiesel transformando dicho aceite en una mezcla de ésteres metílicos (de los mismos ácidos grasos), por medio de una reacción de transesterificación, en un proceso batch. Se hizo reaccionar el aceite con metanol (20% V/V), agregando hidróxido de sodio como catalizador. La cantidad necesaria de catalizador se determinó teniendo en cuenta la acidez del aceite. Para ello, se tituló 1mL de aceite en 10mL de alcohol isopropílico y unas gotas de fenolftaleína con solución acuosa de hidróxido de sodio, de concentración 1g/L.

Se calentó el aceite hasta 50°C y se le agregó el metóxido sódico (mezcla de metanol e hidróxido de sodio). La reacción química se llevó

a cabo bajo agitación continua y a temperatura constante (50°C).

Luego, se decantó la glicerina (subproducto) y se la separó del biocombustible obtenido.

Para purificar el biodiesel se realizaron tres lavados; el primero con agua acidificada con ácido acético y los restantes, con agua desionizada.

Se prestó particular importancia al proceso de lavado del biodiesel dado que éste se realiza con el objeto de separar los restos de metanol y ajustar el pH del biocombustible. Se encontró que la concentración óptima del ácido en el agua del primer lavado es de 4 gotas de ácido acético (5% V/V) en 100mL de solución.

Hay problemas inherentes al lavado del combustible debido a que si bien se quiere hacer circular el agua en el volumen del biodiesel se debe tener mucho cuidado de no agitar para no formar emulsiones que disminuyan el rendimiento del proceso.

En este trabajo se llamará "BD sin lavar" al biodiesel obtenido luego de la reacción química, "BD I" y "BD II" al biodiesel obtenido luego del primer y segundo lavado respectivamente y "BD" al biodiesel final (obtenido luego del tercer lavado).

Para llevar a cabo la caracterización del biodiesel y el control de la producción, se utilizaron técnicas físico - químicas y eléctricas.

Las medidas experimentales de caracterización se realizaron tanto para el aceite, BD sin lavar, BD I, BD II y BD como también para las distintas aguas de lavado.

Siguiendo los procedimientos fijados por las normas IRAM/ IAP A 6597 e IRAM / IAP G 6616 se midió viscosidad⁽⁹⁾ y densidad⁽¹⁰⁾ respectivamente.

Las medidas de viscosidad se realizaron en un viscosímetro de Ostwald modificado Serie 50, termostalizado a 40°C, como lo indica la norma. Las medidas de densidad se realizaron a temperatura ambiente (25°C).

Las medidas de pH de las aguas de lavado se realizaron con un pH-ímetro PARSEC, modelo VEGA V y un electrodo del mismo fabricante.

Si bien la determinación del poder calorífico no es obligatorio por norma, se realizó este ensayo debido a que es sumamente importante conocer el valor de este parámetro para cualquier combustible, y en este caso en particular, compararlo con el del gasoil. Se utilizó el método de Junkers de flujo continuo⁽¹¹⁾.

Como técnica eléctrica se utilizó la espectrometría de Relajación Dieléctrica

("Dielectric Relaxation Spectrometry" – DRS) que permite caracterizar mezclas y detectar contaminantes en tiempo real. Estas mediciones tienen la ventaja de poder aplicarse sin que importe la turbidez o el color de las fases líquidas. La DRS se basa en la interacción de una muestra macroscópica con un campo eléctrico dependiente del tiempo. La sustancia a medir se coloca en una celda con un sistema de electrodos, conectada al circuito de medición. Un generador excita la celda y la señal de respuesta es digitalizada, procesada y comparada con la señal de excitación, a fin de determinar los espectros de permitividad compleja y conductividad de la muestra, en función de la frecuencia.

La respuesta espectral caracteriza la amplitud y escala temporal de las fluctuaciones de densidad de carga y polarización dentro de la muestra.

Para las mediciones presentadas en este trabajo se utilizó un equipo comercial marca Topward Modelo 5100 y una celda para líquidos con electrodos de platino marca Parsec, modificada en el Laboratorio de Sistemas Líquidos para utilizar conector tipo BNC y cable coaxial de bajas pérdidas. El rango de frecuencias de medición abarca desde 100 Hz hasta 15.7 KHz.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Luego de la reacción de transesterificación, se dejan decantar los productos y se obtienen dos fases, con una interfase bien definida. El BD sin lavar es un líquido transparente de color miel que ocupa la fase superior de la ampolla de decantación mientras que la glicerina es un líquido anaranjado, más viscoso y denso que el biocombustible. Se separan cuidadosamente ambas fases y se procede al primer lavado de la fase superior (biodiesel) con agua acidificada. Se dejan decantar ambas fases y se separa el BD I de la solución acuosa. Se repite este procedimiento en el segundo y tercer lavado (de BD I y BD II, respectivamente) se deja decantar y se separa el BD. Las fases inferiores, correspondientes al agua de lavado, son de color blancuzco y opacas, y se van aclarando a medida que transcurren los lavados.

A partir del primer lavado, el biodiesel se torna opaco, pero luego del último lavado, se vuelve nuevamente transparente.

Todos los lavados se realizan agregando al biodiesel el mismo volumen de agua.

En la Tabla I se puede observar el rango de valores de viscosidad (μ) y densidad (δ) tanto para biodiesel sin lavar como para el biodiesel luego de los distintos lavados. En la última fila figura el

rango de los valores fijados por las normas IRAM/IAP, para el biodiesel.

Tabla I: propiedades fisicoquímicas del biodiesel

Muestra	μ (CStk)	δ (g/cm ³)
BD sin lavar	4.04	0.877
BD I	4.06	0.880
BD II	4.18	0.880
BD	4.39	0.880
Valores IRAM	3.50 - 5.00	0.875 - 0.900

En la Tabla II se indica el valor de pH para las distintas aguas de lavado mientras que en la tabla III figura el valor del poder calorífico obtenido para el BD y el gasoil ensayado.

Las propiedades eléctricas (conductividad eléctrica y permitividad) fueron medidas tanto en el aceite como en el BD sin lavar, BD I, BD II y BD, y en el agua de los distintos lavados. Dichas mediciones fueron realizadas a una temperatura de (22 ± 1)°C.

Tabla II: pH de las distintas aguas de lavado

Muestra	pH
Agua 1 ^{er} lavado	7.91
Agua 2 ^{do} lavado	7.84
Agua 3 ^{er} lavado	7.16
Agua de referencia	6.13

Tabla III: poder calorífico del biodiesel y del gasoil

Muestra	PCSmedido (Kcal/ Kg)	PCImedido (Kcal/ Kg)
BD	9128	8587
Gasoil	10560	9931

En la Figura 1 están graficados los valores de las propiedades eléctricas correspondientes a la materia prima: aceite sin tratar, aceite filtrado, aceite destilado atmosféricamente y aceite destilado al vacío mientras que en la Figuras 2 y 3, se pueden visualizar los valores de las propiedades eléctricas correspondientes a los distintos BD y aguas de lavado, respectivamente.

IV. DISCUSION

A partir de la Tabla I se ve que si bien los lavados no influyen en el valor de densidad del biodiesel, hacen que su viscosidad aumente levemente. Esto es razonable debido a que los

lavados arrastran restos de metanol que habían quedado disueltos en el biodiesel.

Los valores de poder calorífico obtenidos (Tabla III) están de acuerdo con los valores usuales.

La información proporcionada por las mediciones de propiedades eléctricas permite caracterizar las distintas etapas de tratamiento de la materia prima y de la producción de Biodiesel.

Es importante destacar que los efectos de polarización en los electrodos, en muestras con elevadas pérdidas dieléctricas ($\text{tg } \delta > 1$), resulta en un aumento de la permitividad aparente (ϵ) que hace complicada la interpretación de los resultados a bajas frecuencias. Tal es el caso de las aguas de lavado o el biodiesel en las primeras etapas de lavado, para frecuencias menores que 1 KHz.

En la Figura 1b se observa la disminución de las pérdidas dieléctricas en el aceite luego de la destilación al vacío, atribuible a la eliminación del agua y otras sustancias contaminantes presentes en la muestra. En todo el rango de frecuencias medidas, se obtiene un valor final de $\text{tg } \delta \leq 10^{-2}$, en tanto la permitividad presenta un valor de 3.0 ± 0.1 , como se muestra en la Figura 1a.

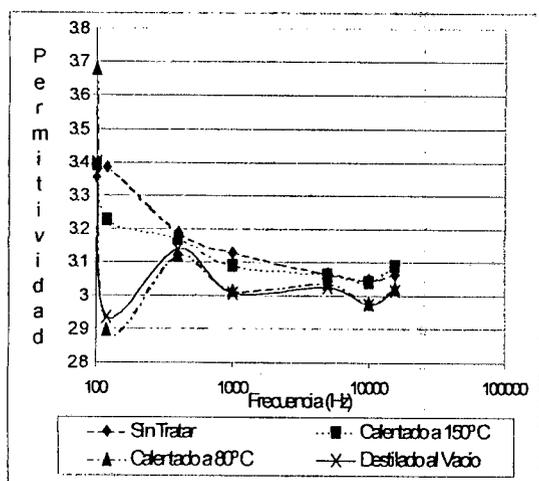


Figura 1a: permitividad en función de la frecuencia, para el aceite sin tratar y con distintos tratamientos

Por otra parte, los sucesivos lavados del Biodiesel se traducen en la eliminación de los restos de hidróxido de sodio y metanol presentes. Esto coincide con el comportamiento del pH de las aguas de lavado mostrado en la Tabla II. Cabe señalar que en el primer lavado aumenta la conductividad de la muestra debido al agregado de ácido acético al agua de lavado.

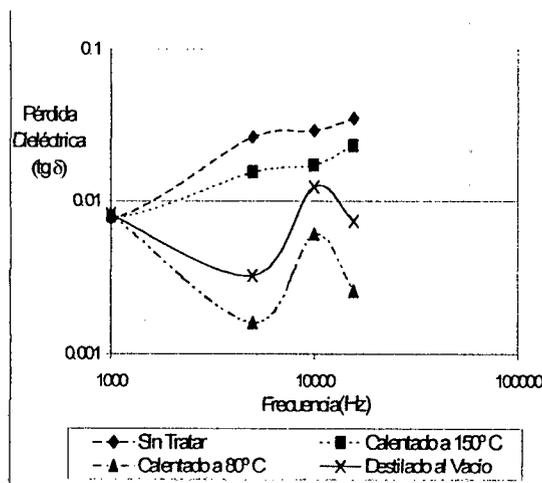


Figura 1b: pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia, para el aceite sin tratar y con distintos tratamientos

En consecuencia, como se aprecia en las Figura 2b, existe un incremento tanto de las pérdidas dieléctricas respecto al Biodiesel sin lavar, así como también en la permitividad aparente a bajas frecuencias, originada por efectos de polarización en los electrodos⁽¹²⁾ (Figura 2a). En los lavados posteriores, con agua, se produce el arrastre de los restos de hidróxido de sodio y metanol y se comprueba una fuerte reducción de las pérdidas dieléctricas (Figura 2b) y una notable disminución de los efectos de polarización en los electrodos.

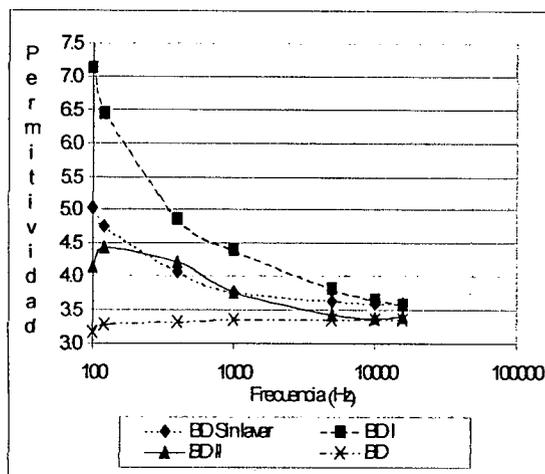


Figura 2a: permitividad en función de la frecuencia para BD sin lavar y BD luego de los distintos lavados

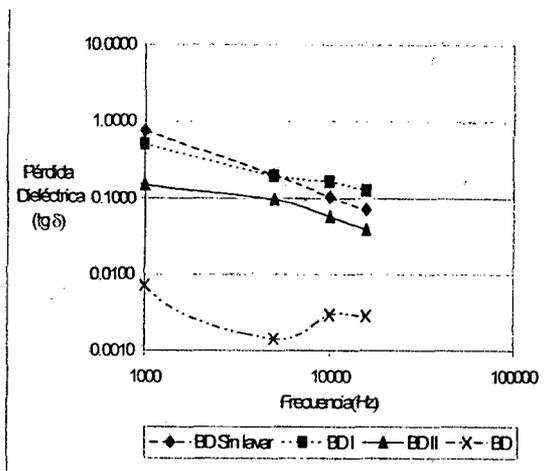


Figura 2b: tangente de delta en función de la frecuencia para BD sin lavar y BD luego de los distintos lavados.

Tras el último lavado, se llega a valores de $\text{tg } \delta$ menores que $5 \cdot 10^{-3}$ (para frecuencias mayores a 1 KHz) para el Biodiesel, en tanto la permitividad permanece constante en un valor de aproximadamente 3.3 ± 0.05 en todo el rango de frecuencias medidas. Este comportamiento es el que precisamente cabe esperar dado el tipo de moléculas que constituyen el Biodiesel.

Finalmente, las aguas de lavado presentan una progresiva reducción de las pérdidas dieléctricas y los efectos de polarización con los sucesivos lavados, a medida que son eliminados los restos de metanol e hidróxido de sodio, como se puede observar en las Figuras 3a y 3b. En efecto, los valores correspondientes al último lavado se aproximan a los del agua desionizada, tal como corresponde a un lavado eficiente. Asimismo, este resultado es consistente con las propiedades eléctricas del Biodiesel obtenido como producto final.

V. CONCLUSIONES

Se ha obtenido biodiesel en escala de laboratorio, por medio de la transesterificación de aceite de cocina usado, metanol e hidróxido de sodio, en un proceso batch.

Se obtuvieron valores de permitividad de 3.0 ± 0.1 para el aceite destilado y de 3.3 ± 0.05 para el Biodiesel, constantes en todo el rango de frecuencias medido (100 Hz a 15.7 KHz). Por otra parte, los valores de $\text{tg } \delta$ medidos para el aceite destilado y el Biodiesel fueron menores a 10^{-2} para frecuencias mayores a 1kHz.

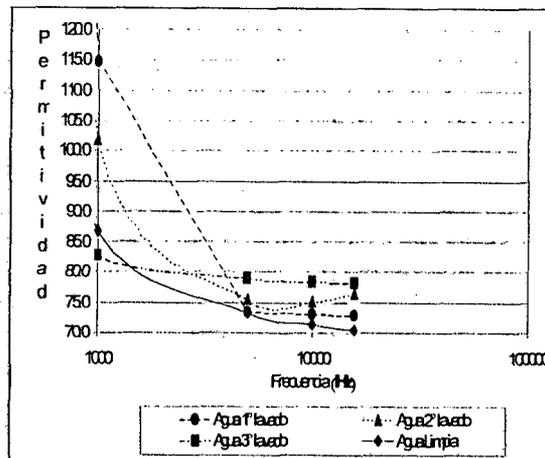


Figura 3a: permitividad en función de la frecuencia para las distintas aguas de lavado.

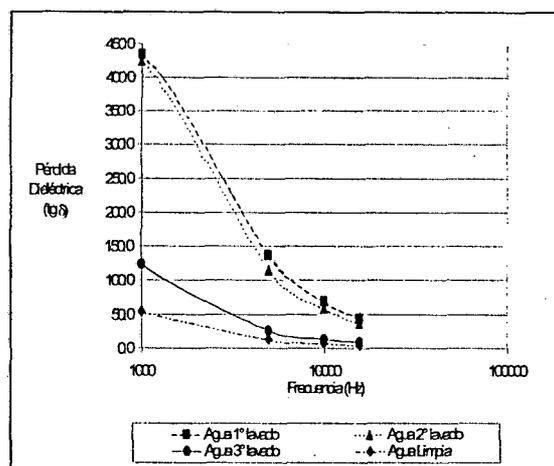


Figura 3b: tangente de delta en función de la frecuencia para las distintas aguas de lavado.

La eliminación de los contaminantes en el aceite tras la destilación al vacío puede observarse en la reducción de las pérdidas dieléctricas. Además, las mediciones permitividad y pérdidas dieléctricas en los sucesivos lavados permiten apreciar claramente la eliminación de los restos de hidróxido de sodio y metanol presentes en el Biodiesel.

Finalmente, las propiedades eléctricas de las sucesivas aguas de lavado permiten determinar la eficiencia del proceso de arrastre de los restos de hidróxido de sodio y metanol, a través de la comparación con los valores obtenidos en el agua desionizada.

En resumen, la medición de propiedades eléctricas ha demostrado ser una técnica eficiente para el control de las distintas etapas del proceso de elaboración del biodiesel, desde el

acondicionamiento de la materia prima hasta el control de calidad del producto final.

Por otro lado, los valores de las propiedades fisicoquímicas medidas, tanto del BD sin lavar como de los BD obtenidos de los distintos lavados, están en el rango previsto por las normas IRAM/ IAP.

Este trabajo proporcionó la experiencia necesaria en las técnicas de elaboración y control del producto, para iniciar la producción de biodiesel en escala piloto.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo el marco del proyecto 1404, "Biodiesel: obtención, caracterización y medición de propiedades físico - químicas", acreditado por la Universidad de Buenos Aires, 2003.

Los autores agradecen al Doctor David Kurlat, al Licenciado Rubén Gayoso, al Ingeniero Carlos Rico y a los señores Emiliano Vallejo y Rubén Gutiérrez, por su colaboración.

Referencias

- 1 - "Biodiesel production: a review", F. Ma, M. Hanna, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1 - 15
- 2 - "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids", M. Canakci, J. Van Gerpen, *Transactions of the ASAE*, 44, 6 (2001) 1429 - 1436.
- 3 - "Exhaust gas emissions and environmental effects of rape seed oil based fuels in agricultural tractors", J. Krahl, G. Vellguth, A. Munack, K. Stalder, M. Bahadir, *SAE Paper 961847* (1996).

- 4 - "Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methylester or diesel fuel: Exhaust gas emissions and estimation of environmental effects", J. Krahl, A. Munack, M. Bahadir, L. Schumacher, N. Elser, *SAE Paper 962096* (1996).

- 5 - "A contribution to the biogenetic production of fuels - supply, balances, and environment", H. Sonnenberg, M. Graef, J. Krahl, in: *Sustainable Agriculture for Food, Energy and Industry - Book of Abstracts*. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO), Rome (Hrsg.), 275 (1997).

- 6 - "Palm Oil Methyl Esters as Lubricant Additive in a Small Engine", H. Masjuki, S. Sapuan, *Journal of American Oil Chemical Society*, 5 (1995) 609 - 612.

- 7 - "Biodiesel research at the Federal Agricultural Research Centre (FAL), Germany", J. Krahl, *The Liquid Biofuels Newsletter* 11 (1998) 7 - 8.

- 8 - "Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel Processing Technologies", J. Connemann, J. Fisher, *International Liquid Biofuels Congress* (1998).

- 9 - Normas IRAM "Método para la determinación de viscosidad cinemática" IRAM - IAP A 6597 (ASTM D - 445).

- 10 - Normas IRAM "Densidad, densidad relativa, o API para productos del petróleo por el método del hidrómetro" IRAM - IAP G 6616 (ASTM D - 1298-80).

- 11 - "Ensayos industriales de materiales combustibles y lubricantes", A. González y A. C. Palazón, Editorial Mitre, 3ª edición (1960). Poder calorífico de combustibles líquidos con el aparato de Junkers, pág. 354.

- 12 - "Dielectrics and Waves", Von Hippel, A. P., Wiley & Sons, MIT, Cambridge, Mass., USA (1954).