



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO**

División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química

**“OBTENCION DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE DESECHO
Y USO DE SILICE EN SU PURIFICACION”**

TESIS PRESENTADA POR:

JOSUE MARTINEZ LARA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERIA QUIMICA**

Morelia Michoacán, Mayo 2008



RESUMEN

Por

Josué Martínez Lara

Mayo 2008

“OBTENCION DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE DESECHO Y USO DE SILICE EN SU PURIFICACION”

Este trabajo tiene como objetivo producir biodiesel a partir de aceite de desecho del freído en frituras mediante catálisis básica y evaluar la purificación del biodiesel de manera convencional con agua y usando sílica. Los experimentos de la reacción de transesterificación se llevaron a cabo en un reactor de laboratorio (peso de operación 60 gramos), a 333 K, presión atmosférica, 0.5% de NaOH como catalizador y usando relación molar de metanol-aceite 6:1. La mitad del lote fue sometida a un pretratamiento de refinación lográndose reducir los ácidos grasos libres (%AGL) de 0.352 a 0.1247 usando agua en la remoción de jabón y 0.054 usando sílica. La otra mitad del lote fue sometido directamente a transterificación.

El progreso de la reacción fue determinado mediante resonancia magnética nuclear ^1H (RMN) y se obtuvieron conversiones de alrededor del 90% a estas condiciones experimentales. Se encontró además que el uso de la sílica remueve al igual que el agua el contenido de jabón que se forma durante la transterificación. Adicionalmente, al producto se le determinó la viscosidad cinemática (5.1-6.3 mm^2/seg), el calor de combustión (39.60 MJ/kg) y la estabilidad oxidativa (lavado 6.63 hrs, sílica 13.4 hrs). El producto cumplió con las normas exigidas por la ASTM para las pruebas fisicoquímicas ya mencionadas, resaltando la estabilidad a la oxidación para los tratamientos que fueron tratados con sílica, los cuales mejoran por el doble a los tratamientos donde se usó agua para la purificación.

SUMMARY

Present

Josué Martínez Lara

May 2008

“BIODIESEL OBTAINING FROM OIL OF WASTE AND USE OF SILICA IN HIS PURIFICATION”

This work has as aim objective production of biodiesel from oil of waste of the fried one by means of basic catalysis and evaluates the purification of the biodiesel of a conventional way with water and by means of the use of sílica. The experiments of the reaction of transesterification carried in a laboratory reactor (weight of operation 60 grams), to 333 K, atmospheric pressure, 0.5 % of NaOH as catalyst and using molar relation of methanol-oil 6:1.

The half of the lot was submitted to a pre treatment of refining managing reducing the free acids (%AGL) from 0.352 to 0.1247 using water in the removal of soap and 0.054 using sílica. Another half of the lot was submitted directly to transesterificación. The progress of the reaction was determined by means of nuclear magnetic resonance ^1H (RMN) and there were obtained conversions of about 90 % to these experimental conditions. He was besides the fact that the use of the silica removes as the water the content of soap that is formed during the transesterificación. The product expired with the procedure demanded for ASTM for the physicochemical already mentioned tests, kinematics viscosity (5.1-6.3 mm²/seg), heat value (39.60 MJ/kg) and stability oxidation (washing 6.63 hrs, sílice 13.4 hrs), for the treatments that were treated by sílice which improve for the double to the treatments where use water for the purification.

INDICE

Lista de tablas

Lista de figuras

Agradecimientos

Capítulo 1.- Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	7
1.2.1 Objetivo general	7
1.2.2 Objetivos particulares	7
1.3 Justificación	8
Capítulo 2.- Antecedentes	9
2.1 Producción de biodiesel en el mundo	9
2.2 Métodos para el uso del aceite como fuente de energía	11
2.2.1 Uso directo	11
2.2.2 Microemulsión	12
2.2.3 Rompimiento térmico (pirólisis)	12
2.2.4 Transterificación	13
2.2.5 Aminólisis	15
2.2.6 Transterificación mediante catalizadores biológicos	15
2.2.7 Catálisis libre	15
2.2.8 Metanol supercrítico	16
2.3 Economía del biodiesel	16
2.4 Generalidades del aceite de palma	17
2.4.1 Producción de aceite de palma	19
Capítulo 3.- Marco teórico	20
3.1 Alteraciones típicas del aceite durante una fritura	20
3.1.2 Ácidos grasos libres	21
3.1.3 Compuestos de oxidación primaria	22
3.1.4 Compuestos no volátiles de oxidación secundaria	23
3.2 Refinación química	24
3.3 Aspectos teóricos de adsorción de compuestos polares	25
3.4 Condiciones de operación para la transterificación	27

Capítulo 4.- Metodología	31
4.1 Diagramas experimentales	31
4.2 Impurezas, humedad y materia volátil	33
4.3 Determinación del contenido de ácidos grasos libres	34
4.4 Cromatografía de gases	35
4.5 Presencia de fósforo y partículas metálicas	35
4.6 Índice de yodo	36
4.7 Cálculos para la refinación química	36
4.8 Transterificación	37
4.8.1 Preparación de metóxido	38
4.8.2 Reacción	38
4.9 Etapa de purificación	39
4.9.1 Remoción del alcohol	40
4.9.2 Eliminación de jabón con lavados	40
4.9.3 Eliminación de jabón con sílica	40
4.10 Determinación de calidad del producto terminado	41
4.10.1 Glicerina libre y glicerina total	41
4.10.2 Poder calorífico	42
4.10.3 Viscosidad cinemática	42
4.10.4 Estabilidad oxidativa	43
Capítulo 5.- Resultados y análisis	44
5.1 Caracterización de la materia prima	44
5.2 Reacciones de acuerdo al perfil cromatográfico	46
5.3 Determinación de temperaturas de operación para la sílica	47
5.4 Glicerina libre y glicerina total	50
5.5 Poder calorífico	50
5.6 Viscosidad cinemática	54
5.7 Conversiones y rendimientos	55
5.8 Resultados de estabilidad oxidativa	57
5.9 Descripción del procesos a nivel industrial	58
Capítulo 6.- Conclusiones y recomendaciones	61
6.1 Conclusiones	61
6.2 Recomendaciones	62

Capítulo 7.- Referencias bibliográficas	63
Capítulo 8.- Apéndices	67
I. Porcentaje de ácidos grasos libres en grasas y aceites (agl)	67
II. Método de análisis de metales en aceite vegetal (icp)	70
III. Preparación de ésteres metílicos para análisis cromatográfico	76
IV. Refinación química	80
V. Índice de yodo wijs	82
VI. Glicerol total, libre y combinado	86
VII. Humedad y materia volátil	93
VIII. Determinación de jabón por titulación	95
IX. Determinación del valor de peróxido	97
X. Análisis de índice de estabilidad de aceite (osi) rancimat	100
XI. Determinación calorimétrica	104

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Pag.
2.1	Producción de biodiesel en España	10
2.2	Comparación entre el método común y el supercrítico	16
2.3	Caracterización fisicoquímica del aceite de oleína RBD	17
2.4	Composición de los ácidos grasos mayoritarios en los aceites usados en fritura	18
3.1	Principales compuestos formados durante la fritura	20
3.3	Propiedades físicas y químicas de la sílica	26
4.1	Cálculo del peso molecular promedio de los AGL	37
4.2	Carga de operación	38
5.1	Tratamientos de reacción	44
5.2	Caracterización fisicoquímica de la materia prima	44
5.3	Resultados del ICP, para la evaluación de oleína	45
5.4	Resultados de la refinación	49
5.5	Pérdidas de biodiesel durante la purificación	50
5.6	Determinaciones de glicerol en el biodiesel	50
5.7	Cálculos de poder calorífico	54
5.8	Cálculo de viscosidad cinemática	54
5.9	Comparación con el estándar de la ASTM	55
5.10	Rendimientos y conversiones	56
5.11	Estabilidad oxidativa	57
I.1	Cantidades sugeridas de acuerdo al porcentaje de FAME	69
II.1	Concentraciones Máximas permitidas de los diferentes metales en aceite vegetal	71
II.2	Operación ICP	72
II.3	Líneas de emisión	73
II.4	Blancos	73
II.5	Curvas de calibración	73
II.6	Intensidad en las respuestas de las curvas de calibración	74
III.1	Peso de muestra y reactivos	77
VI.1	Mediciones para el procedimiento	90

LISTA DE FIGURAS

Figur	Título	Pag.
a		
1.1	Producción mundial de petróleo 1900-2050 según estimados de EIA	2
1.2	Demanda de energéticos a partir del petróleo	3
2.1	Reacción química de transterificación	13
2.2	Saponificación de un ácido graso libre y de un éster	14
2.3	Conversión de un ácido graso a éster mediante el catalizador ácido	14
2.4	Aminólisis de un triglicérido	15
2.5	Aceite de palma cruda y fracción oléica RBD	19
3.2	Alteración hidrolítica	21
3.3	β -escisión de un éster de hidroperóxido a un aldehído	23
3.4	Proceso industrial de refinación química	25
3.5	Etapas de reacción, absorción y desorción del agua excedente	26
3.6	Proceso de refinación a nivel industrial usando una sílica	27
3.7	Transterificación de soya; x 117 °C, • 107 °C, ▲ 96 °C, ■ 87 °C, +77°C	29
4.1	Refinación y purificación con sílica	31
4.2	Refinación y purificación con agua	32
4.3	Biodiesel sin refinar y purificación con sílica	32
4.4	Sin refinar y purificar con agua	32
4.5	Secado con un sistema de vacío	33
4.6	Eliminación de impurezas mediante filtración	34
4.7	Determinación de los ácidos grasos libres	35
4.8	Equipo para Cromatografía (Agilent Technologies® 6890N)	35
4.9	Fosfolípidos y trazas metálicas	36
4.10	Pesos moleculares para obtención de la relación molar de metanol	38
4.11	Multi reactor para la reacción de transterificación	39
4.12	Decantación del glicerol	39
4.13	Lavado del biodiesel	40
4.14	Tratamiento con sílica	41
4.15	Determinación de glicerol libre y glicerol total	41
4.16	Bomba calorimétrica	42

4.17	Reómetro para la determinación de la viscosidad	42
4.18	Equipo para medición de estabilidad oxidativa en grasas y sus derivados	43
5.1	Resultados de la cromatografía para la materia prima	46
5.2	Adsorción de jabón a diferentes temperaturas para la refinación de aceite	48
5.3	Adsorción de jabón a diferentes temperaturas para la purificación de biodiesel	49
5.4	Combustión de ácido benzoico para estandarizar el equipo	51
5.5	Combustión de biodiesel obtenido	52
5.6	Combustión de biodiesel comercial	53
5.7	Combustión de diesel	53
5.8	RMN de reactor 1	56
5.9	Proceso para la obtención de biodiesel con purificación mediante sílica	60
III.1	Calibración del equipo de cromatografía	78
X.1	OSI por el método tangencial	101
X.2	Nivel de aceite	101
X.3	Rancimat	102
XI.1	Bomba Calorimétrica a volumen constante	107

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la salud, la tranquilidad y la respuesta adecuada a mi búsqueda por lograr algo que incentivara nuevamente mi vida.

A la Universidad Michoacana en especial a la facultad de Ingeniería Química por haberme permitido ser parte de su alumnado.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología ya que sin el apoyo económico me hubiese sido imposible lograr este trabajo.

A mi familia Alejandra Nava Juárez (esposa) y Josué Martínez Nava (hijo), he aquí el fruto de tanto tiempo que deje de dedicarles, sientan pues este logro como propio.

A Magdalena Martínez Lara (mama) y Beatriz Adriana Martínez Lara (hermana), por otorgarme el descanso y aliento que necesite.

A mis asesores Dra. Carmen Chávez Parga y Dr. Agustín Jaime Castro Montoya por ese impulso para lograr este trabajo.

Al Dr. José Luis Rico Cerda por su interés, seguimiento y apoyo a este trabajo.

A mis amigos del posgrado Felipe, Jairo, Eusiel, Giovani, Blanca y Gladis, personas como ustedes que sin conocerme me dieron su apoyo y confianza seguramente me será difícil volver a encontrar, gracias por todo.

A los profesores de la maestría en especial al Dr. Rafael, Dr. Jaime, Dr. Horacio de quienes aprendí herramientas para tomar buenas decisiones en la industria que hoy en día me desempeño.

A Nicolás García, José Tapia, Berta Hernández y Rosa Ledesma. Todos ellos ingenieros de AAK, por escucharme y contribuir con ideas durante este trabajo.

A las empresa Aarhus Karlsamn y Quimic por facilitar los análisis dentro de sus laboratorios.

CAPITULO 1.- INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

Los motores de combustión interna actuales utilizan combustibles fósiles tales como diesel y gasolina para obtener energía calorífica y activar sus componentes mecánicos. En términos prácticos, existe una cantidad finita de petróleo en la corteza terrestre, dado que para que se lleve a cabo el proceso para crear nuevo petróleo se requiere de millones de años. Por esto a los combustibles obtenidos de hidrocarburos de la corteza terrestre se les denomina combustibles "fósiles". El consumo mundial de petróleo se ha incrementado en un 2.2% anual desde 1993, alcanzando 75.6 millones de barriles diarios en el primer semestre del año 2000. La EIA¹ efectuó un estudio en el que se estima que la demanda mundial de petróleo se incrementará 1.1-2.7 % anual en promedio.

Siguiendo una tendencia conservadora de incremento de 2% anual, la EIA estimó que la máxima producción de petróleo posible se alcanzará alrededor del año 2010-2015 (Campbell y Laherrere, 1998), después de eso, la cantidad de petróleo disponible disminuirá constantemente (figura 1.1). Debido a esta constante disminución de petróleo disponible, es probable que el combustible fósil de pronto aumente su precio llegando a una situación de crisis de energéticos.

Una crisis de energéticos ocurre cuando hay un aumento repentino y sostenido de precios del petróleo después de una disminución de disponibilidad. En estas situaciones de crisis, el petróleo podría convertirse en un artículo demasiado costoso, para que el público lo use como fuente de potencia para vehículos automotores, favoreciendo su uso para la obtención de polímeros y químicos industriales de más valía. Un ejemplo de esto sucedió en los años 70, cuando las naciones del Oriente Medio refrenaron la producción petrolífera, controlando el precio mundial del petróleo. En 1973, la OPEP², llegó a controlar un 36% de la producción petrolera mundial. Actuando juntos, estos países aumentaron el precio internacional del petróleo de 10 a 56 USD por barril, empujando las economías occidentales a un estancamiento económico (Tickell,

¹ Administración de Información Energética del Departamento de Energía de Estados Unidos

² Organización de Países Exportadores de Petróleo

1999), aunque esto impulsó el desarrollo de fuentes alternas y esquemas para el uso eficiente de energía.

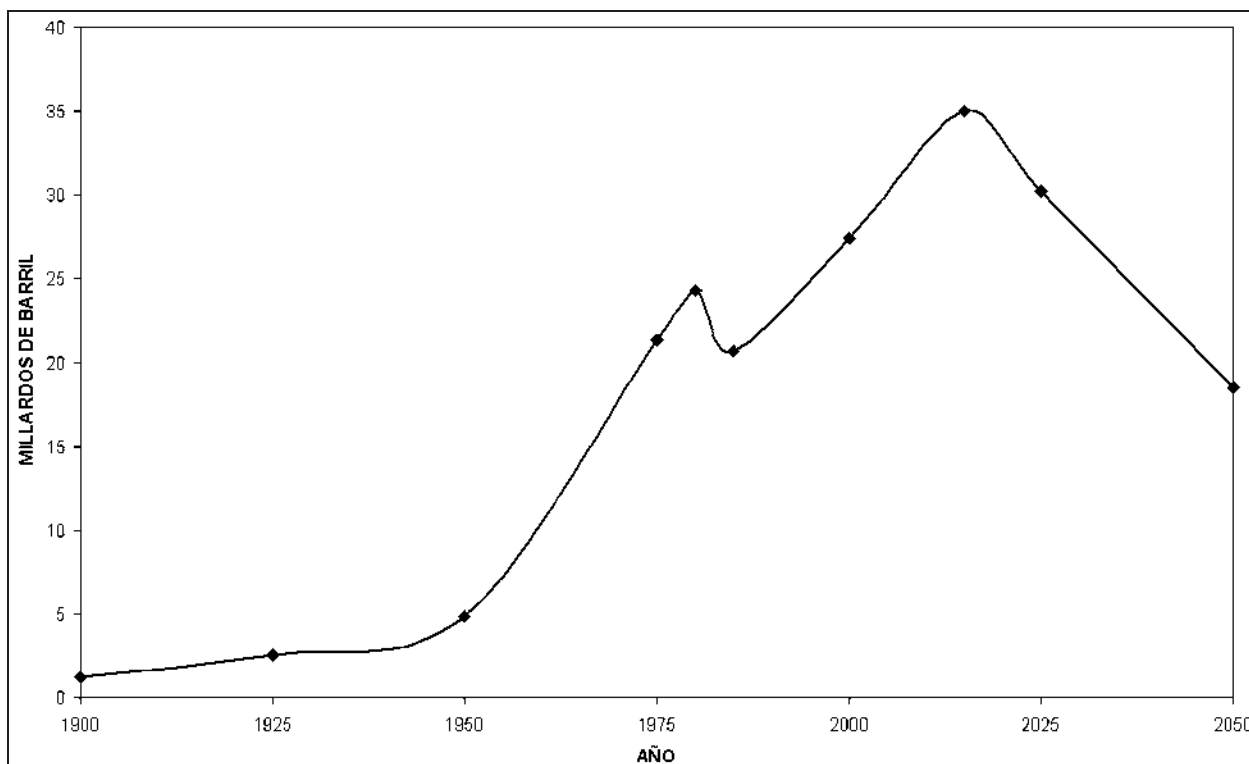


Figura 1.1.- Producción mundial de petróleo 1900-2050 según estimados de EIA

La EIA estima que de seguir las tendencias actuales de demanda mundial de energéticos y decline de producción de petróleo, para el año 2050 (Campbell y Laherrere, 1998) habrá una brecha de demanda-producción de energéticos equivalente a 50 millones³ de barriles de petróleo anuales 145 millones de barriles diarios, casi el doble que la producción diaria de 2001 (Tickell, 1999), ver figura 1.2.

³ 10⁶ millones

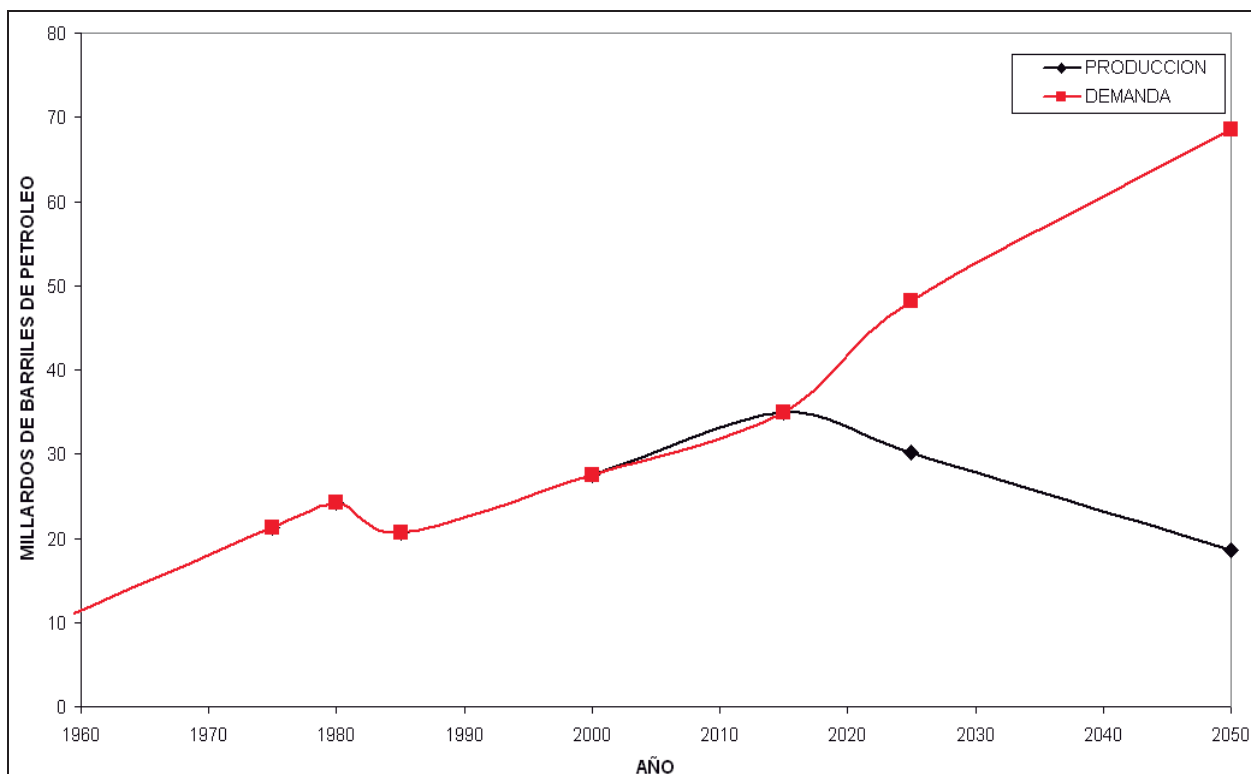


Figura 1.2.- Demanda de energéticos a partir del petróleo

La incertidumbre de disponibilidad de energéticos aunado a su creciente aumento en la demanda, causará que para 2010 la sociedad deje de pensar en los combustibles fósiles como única solución a las demandas energéticas de la industria, lo que hará que se busquen fuentes de energía alternas más certeras y asequibles. Pero hoy en día la utilización de energías alternativas se ha visto frenada por dificultades tecnológicas y ambientales. Por ejemplo, aunque el uranio que se utiliza en la fisión nuclear es abundante, el riesgo de accidentes nucleares y las dificultades asociadas con el almacenamiento de los residuos radiactivos, han provocado el declive de la energía nuclear. En cambio, las energías solar y eólica parecen seguras desde un punto de vista ambiental, pero son poco fiables como fuentes de energía estables.

Ahora bien, la idea de utilizar productos vegetales en el corazón mismo del motor u otro tipo de mecanismos que requieran energía calorífica para funcionar no es ninguna novedad. Sólo con citar la experiencia del creador del motor de encendido por compresión, o motor diesel, el propio Rudolf Diesel (Shay, 1993), quien utilizó aceite de maní para impulsar una de sus creaciones en la exposición de París del año 1900, indica que las raíces de este asunto se remontan a mas de un centenar de años atrás.

Durante estos cien años y fundamentalmente en la segunda mitad del siglo veinte, sucedieron un sin fin de investigaciones y experiencias, que llevaron como estandarte la frase “**el aceite de cocina será el combustible del futuro**”, a la cual se le ha otorgado un significativo impulso en los últimos años. La sustitución de los combustibles denominados fósiles, por los de origen vegetal, cobra una gran importancia en nuestros días por varias razones fundamentales, como el hecho de provenir de una fuente renovable, ser un instrumento de lucha contra el deterioro medioambiental y generar un rédito para el sector agrícola incrementando el valor agregado de los cultivos.

El biodiesel es hoy en día una de las energías de transición de mayor importancia a nivel mundial, sólo en Europa representa el 82% de producción de biocombustibles anual (Kahraman, 2005). El biodiesel es un combustible líquido que se obtiene de los aceites vegetales y las grasas animales, derivados de la soya, palma, colza, cacahuete y el girasol. Es un combustible puro, biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos. Además de que es seguro en su manejo y almacenamiento ya que posee temperaturas mayores de vaporización (100-140 °C), al usarse sólo o en mezclas entre (5-20%) no requiere modificaciones al motor, además extiende la vida útil de los motores ya que posee mejores cualidades lubricantes. Por lo que es el único combustible alternativo que cumple los requisitos de la agencia de protección ambiental EPA.⁴

El biodiesel presenta algunas características específicas en lo que respecta a su interacción con los componentes de un motor de combustión interna:

- No se requiere hacer grandes modificaciones para que un motor diesel antiguo funcione con biodiesel (y en modelos nuevos solamente las mangueras deben ser de viton).
- El biodiesel presenta un número de cetano más alto que el diesel (51 del biodiesel contra el 42 presente en el diesel común). El número de cetano o cetanaje nos permite medir el grado de golpeteo del motor al arrancar (entre más alto, menos golpeteo). Es por esto que el arranque y funcionamiento de un motor que usa biodiesel es más suave que con el uso de diesel (Katschmit y col., 1997).

⁴ EPA (1998) Oil Spill program Update. Tomado de: Summary of Data for Chemical Selection. NCI. Technical Resources International Inc. NO2-CB-07007 (10/00)

- El biodiesel tiene mayores características solventes en relación con el diesel, por lo que tiene un efecto de limpieza de componentes tales como el tanque de combustible, mangueras, la bomba de inyección y los inyectores de combustible del motor.
- El biodiesel tiene una mayor lubricidad con respecto al diesel. En el diesel, la lubricidad se obtiene al mantener un cierto contenido de azufre en el combustible. Este azufre es el principal factor de las emisiones contaminantes de bióxido de azufre. El biodiesel, al no requerir azufre para lubricidad, presenta emisiones casi nulas de bióxido de azufre.

Cada litro de biodiesel puede llegar a reemplazar de 0.9 a 0.95 litros de diesel con relación a su aportación de poder calorífico al sistema del motor, esto es debido a que su poder calorífico es de 5 a 10% menor. Por cada watt/hr (Wh) de energía usada para producir un litro de biodiesel, se pueden obtener de 3.47 a 4.20 Wh al quemar este litro de biodiesel, (el Wh de diferencia es aportado por la energía solar que incide en las plantas de las que se obtienen los aceites para fabricar biodiesel). La relación de Wh de energía obtenible del biodiesel con respecto a los Wh de energía auxiliar usada para obtenerlo (factor de cosecha energética), depende de la variedad vegetal usada, la susceptibilidad de usar el bagazo de la planta en la producción de otras fuentes de energía (como el biogás), el tipo de alcohol usado y la eficiencia de la máquina térmica usada para obtener fuerza motriz o calor. Adicionalmente, al usar biodiesel es posible obtener un balance energético positivo siempre y cuando se considere los aportes en alimentación y otros usos del cultivo (Gerper y Shresta, 2005).

Además, al usar biodiesel se reduce la cantidad actual de bióxido de carbono que emite un motor a la atmósfera en 78% en relación a lo que se emitiría si se usa diesel como combustible. Esto es debido a que los cultivos usados para obtener los aceites que se usan para fabricar biodiesel consumen grandes cantidades de carbono al efectuar el proceso de fotosíntesis necesario para su desarrollo.

El biodiesel se obtiene a partir de aceites vegetales y grasas animales, los cuales forman parte de un grupo de biomoléculas llamadas lípidos y tienen la particularidad de estar formadas por un alcohol llamado glicerol y ácidos grasos unidos a ésta molécula. Comúnmente, llamamos grasas a los lípidos que a temperaturas ordinarias son sólidos o semisólidos y aceites a los que a temperaturas ordinarias son líquidos (Morrison y Boyd, 1987).

Cuando la molécula de glicerol tiene tres ácidos grasos unidos entonces se le llama triglicérido y es de lo que están formados en mayor parte los aceites vegetales. Los triglicéridos son insolubles en agua y se les llama simples cuando las tres cadenas de ácidos grasos son iguales o combinadas cuando al menos una de ellas es diferente (Mattil y Norris, 1964). Otras moléculas importantes son las de diglicérido y monoglicérido que al igual que los triglicéridos están formadas cuando el glicerol tiene unidos dos y un ácido graso libre respectivamente. Así también estas moléculas son insolubles en agua y aparecen en porcentajes muy pequeños de manera natural en grasas animales y aceites vegetales.

Los ácidos grasos representan del 94 al 96% del peso de una molécula de triglicérido, el resto son fosfolípidos, ésteroles y agua, por lo que gran parte de las propiedades del triglicérido dependen de los ácidos grasos que éste tenga unidos (Campos y Marcos, 2001). Cuando existen dobles o triples enlaces en un ácido graso se dice que está insaturado y cuando todos los carbonos tienen enlaces simples entonces es un ácido graso saturado. Entre los ácidos grasos saturados más comunes está el cáprico, láurico, mirístico y palmítico. De los insaturados más comunes está el oléico, linoléico y linolénico. Así mismo todos los aceites tienen concentraciones diferentes en por ciento peso de cada uno de estos ácidos grasos y esto se ve reflejado en sus características fisicoquímicas.

Los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos pueden reaccionar con agua y a esta reacción se le llama hidrólisis. Existen otras reacciones que son el inverso de la hidrólisis las cuales se llaman esterificación, interesterificación y transesterificación. Esta última tiene como reactivos principales triglicéridos, un alcohol y un catalizador ácido o básico y como productos glicerina y ésteres metílicos de los ácidos grasos que constituían al triglicérido. A los ésteres que resultan de la reacción de transesterificación se les conoce como biodiesel.

Los aceites de origen vegetal comúnmente usados para biodiesel son: maíz, soya, algodón, canola, lino, palma y olivo, los cuales pueden ser crudos, refinados o usados. Sin embargo para que el biodiesel sea competitivo económicamente se recomienda utilizar aceites usados de cocina o aceites crudos, en el caso del estudio presente se hará a partir de un aceite de oleína de desecho usado para freído de frituras.

En cuanto al alcohol se puede utilizar metanol, etanol o propanol, no obstante el utilizar metanol resulta ser más económico, además de que se obtiene un biodiesel más estable. La reacción puede ser catalizada en medio alcalino (NaOH, KOH), o mediante catálisis ácido-base que consiste en primero interesterificar el triglicérido con un ácido (Keim, 1945), comúnmente (H_2SO_4) y posteriormente transesterificar con algún hidróxido.

La transesterificación del aceite, empleando una base como catalizador, es ampliamente usada, debido a que tiene un alto porcentaje de rendimiento y representa un proceso de conversión directa en corto tiempo. Sin embargo este proceso es susceptible del contenido de ácidos grasos libres (AGL) de la materia prima y el contenido de humedad.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para la producción de biodiesel a partir de aceite de oleína usado en el freído, además evaluar la remoción de jabón mediante una sílica en las etapas de refinación y purificación de biodiesel.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Adaptación y desarrollo de una metodología experimental que permita la producción de biodiesel a partir de aceite de oleína usado.
- Con las condiciones de operación ya optimizadas obtenidas de la bibliografía, para la reacción de transesterificación, realizar la experimentación modificando el proceso con la aplicación de una sílica en la remoción de jabón para la etapa de refinación y purificación de biodiesel.
- Comparación con el método de purificación y refinación tradicional en el cual se usa agua para la remoción de jabón.
- Evaluar los principales parámetros de calidad del biodiesel obtenido comparando con los parámetros estandarizados internacionalmente (ASTM⁵), para el uso de biodiesel en motores de combustión interna.

⁵ American Society for Testing and Materials

1.3 JUSTIFICACION

La utilización de los biocombustibles puede contribuir a la reducción de varios gases productos de la combustión, los cuales son altamente contaminantes y por consecuencia, ayudar a mejorar la calidad del aire. Sin embargo su uso depende de varias consideraciones tecnológicas y económicas. Una de las barreras principales para la producción a mayor escala de los combustibles renovables es justamente el aspecto económico pues el precio de los aceites es muy alto. El uso de materias primas como el aceite usado aumenta potencialmente este tipo de energía alternativa, por otro lado la remoción de un producto de desecho no deseado por las industrias dedicadas a la producción de alimentos es un factor a favor del cual se pueden obtener buenos dividendos.

Analizando el proceso de producción de biodiesel común, tanto para la etapa de refinación (de ser necesaria), como en la purificación del biodiesel, se requiere agua para una correcta remoción de subproductos indeseables en el biodiesel (metanol, jabón, restos de glicerol y metales), sin embargo el agua es también un recurso no renovable por lo que parece inconcebible, pretender preservar un recurso a costa de la contaminación de otro, en este caso el agua la cual deberá de pasar por un proceso de purificación para poder nuevamente ser usada.

El uso de una sílica para la remoción de productos indeseables parece ser una buena alternativa, pero existe poca investigación en cuanto a la calidad del biodiesel que se puede alcanzar mediante su aplicación.

CAPITULO 2.- ANTECEDENTES

En este capítulo se hará una breve revisión de la literatura enfocada a las diferentes maneras de obtener una energía alternativa a partir de aceite de origen vegetal, además de cuales son las ventajas y desventajas de una materia prima derivada del aceite de oleína usado a fin de encontrar una experimentación adecuada para producir biodiesel vía catálisis básica, para lo cual primero se dará un enfoque general de la situación actual de producción de biodiesel mediante una transesterificación, que es el método principalmente usado en diferentes países.

2.1 PRODUCCION DE BIODIESEL EN EL MUNDO

La producción de biodiesel, hasta 1998 se limitaba a solamente 18 países, con 132 plantas de producción instaladas de manera formal. En la unión Europea el aporte medio de las energías renovables al consumo de energía primaria es aproximadamente de un 6%, aunque la situación por países es muy desigual. En algunos representa un porcentaje muy elevado (Suecia, 25,5%; Austria, 24,3%; Finlandia, 21,3%; Portugal, 25,7%), mientras que en otros es muy testimonial (Gran Bretaña, Bélgica, Holanda, Luxemburgo, con porcentajes cercanos al 1%) (Srivastava y Prasad, 2000).

La concreción de programas como el denominado ALTENER establece 3 objetivos en materia de fuentes de energía renovables para Europa: incrementar la participación del mercado de energías renovables desde el 4% al 8% de las necesidades energéticas primarias, triplicar la producción de energías renovables y asegurar una participación de los biocombustibles en el consumo total de combustibles por los vehículos del orden del 5%. De hecho, esto ya es una realidad en algunos países. Francia es el mayor productor de biocombustible en la actualidad (ahí se conoce como diéster) basado en el aceite de colza, mezclado con diesel. En relación a esto, la firma Peugeot, tiene un automóvil que funciona con diéster de colza puro. Se trata del modelo 206 HDI COLZA.

Por otra parte, en Alemania, las severas leyes de protección ambiental, exigen que las máquinas agrícolas usen sólo combustibles y lubricantes biodegradables. Además en varias ciudades alemanas el transporte público emplea bio mezclas (biodiesel-diesel).

Finalmente, siguiendo con los países que reportan mayor producción, en España actualmente se están produciendo alrededor de 130 millones de litros de biodiesel y se usa en el transporte público de varias ciudades, como por ejemplo Valladolid o Zaragoza, donde sus biobuses recorren las calles, impulsados con una mezcla de éster metílico de girasol y diesel. Además, se han concretado un sinnúmero de acuerdos entre corporativos, para la fabricación de las mezclas. A continuación se muestran algunas de las principales producciones de este país (Tabla 2.1).

Tabla 2.1.-Producción de biodiesel en España (fuente APPA⁶)

Plantas biodiesel	Provincia	Capacidad (ton/año)	Puesta en marcha
Stocks del Vallés	Barcelona	6000	2002
Bionor Transformac	Álava	30000	2003
Bionet Europa	Tarragona	50000	2004
IDEA	Madrid	5000	2004
Biodiesel Castilla de la Mancha	Toledo	13000	Enero-2005
Biodiesel Caparroso	Navarra	35000	Enero-2005
Bionorte	Asturias	5000	Mayo-2005
Grup Ecológic Natural	Baleares	7000	Junio-05
TOTAL		151000	

En México se han dado importantes avances en la investigación y conocimiento de este proceso y ya esta siendo aplicado por ejemplo en los autobuses de la universidad Vasconcelos de la ciudad de Oaxaca, ellos han estado trabajando con aceites generados de la actividad restaurantera de dicha ciudad, también algunos automóviles de los propios alumnos están siendo probados con una mezcla, 20% biodiesel, 80% diesel, mejor conocida como B20.

El Tecnológico de Monterrey, a través de su Centro de Estudios de Energía, ha emprendido una serie de proyectos de investigación aplicada al desarrollo de la tecnología para la producción de Biodiesel, innovando principalmente en el aprovechamiento de grasas animales y asesorando varias micro plantas de la región dedicadas a la producción del biodiesel a nivel local.

En Michoacán existe ya una fábrica productora de biodiesel a partir de aceite de higuierilla, la empresa es del grupo Propalma® de capital Colombiano y comenzó sus operaciones en el mes de agosto del 2007.

⁶ Asociación de productores de energías alternas (España)

2.2 METODOS PARA EL USO DEL ACEITE COMO FUENTE DE ENERGIA

El uso del aceite vegetal como fuente de energía alternativa a través de los años ha sido intensamente investigada, siendo varios los métodos usados cada uno con sus alcances y limitaciones (Khan, 2002), una visión general es la siguiente:

1. Uso directo y combinado.
2. Microemulsión con un alcohol simple.
3. Rompimiento térmico (Pirólisis) a alcanos, alquenos, etc.
4. Transesterificación (Alcoholisis) consiste en varias subcategorías cada una de ellas generando productos con diferentes características.
 - i. esterificación
 - ii. saponificación
 - iii. hidrólisis (reacción con agua)
 - iv. aminólisis (reacción con aminas)
5. Otras formas de catálisis.
 - i. biocatálisis
 - ii. reacción con metanol supercrítico

2.2.1 USO DIRECTO

Consiste en la aplicación directa del aceite vegetal a la máquina en la que se realizará la combustión, en el año de 1981 ya se planteaban interesantes propuestas en su momento, sobre el uso de los aceites ya usados en máquinas de combustión interna (Bartolomé, 1981).

Sin embargo, una de sus principales desventajas es su combustión, ya que es incompleta formando depósitos de carbón (Peterson y Auld, 1983). Aunado a esto la viscosidad es hasta 12 veces mayor que la del diesel por lo que es imposible realizar una correcta inyección en la máquina, además de requerir grandes cantidades de energía para incentivar la combustión. Los problemas citados son producidos por la mayor densidad y contenido de carbono de los aceites puros, ya que estos son hasta 10 veces más viscosos que la de sus metilesteres derivados, pese a que también se realizaron las mezclas a diferentes relaciones de diesel y biodiesel se continuó con los problemas ya mencionados.

2.2.2 MICROEMULSION

Se realiza formando un coloide en equilibrio con un solvente como metanol, etanol y 1-butanol principalmente. Una microemulsión es definida como la dispersión de un coloide en equilibrio, generalmente las dimensiones de las estructuras formadas son del rango de 1-150 nm formadas espontáneamente por dos líquidos normalmente inmiscibles (Schwab y col., 1987).

Este proceso hace que la viscosidad disminuya y se realice una inyección regular del aceite a la máquina. Un estudio de la combustión de microemulsiones iónicas y no-iónicas mostró que pese a encontrar características similares al diesel en cuanto al esparido y calor de vaporización. Sin embargo al paso el tiempo en el inyector se observó un incremento de depósitos de carbón fijados en las boquillas además de un incremento en la viscosidad del aceite (Fangrui y Millfrod, 1999), hoy en día se continúa trabajando en surfactantes que mejoren el desempeño (Alsberg y Taylor, 2000).

2.2.3 ROMPIMIENTO TERMICO (PIROLISIS)

Es la conversión de una sustancia a otra por una alta cantidad de calor (450-850 °C) y promovida por un catalizador (SiO_2 y Al_2O_3). Esto involucra el calentamiento en ausencia de oxígeno, y causa el rompimiento de los enlaces con lo que se forman estructuras más pequeñas (Sonntag, 1979). La pirólisis de los aceites ha sido investigada por más de 100 años, particularmente desde la primera guerra mundial muchos investigadores trabajaron en este proceso, fue así como en el año de 1947 se reportó la primera producción a gran escala mediante este procedimiento (Chang y Wan, 1947).

La dificultad de caracterizar el proceso debido a la gran variedad de reacciones que ocurren con los productos intermedios de la reacción, han hecho que el conocimiento de este procedimiento, aunado los costosos equipos y las condiciones para realizar la pirólisis disminuyan su aplicación en procesos de obtención para energía alterna.

2.2.4 TRANSESTERIFICACION

Es el método con mayor desarrollo y de mejores resultados por la conversión directa, la obtención de un subproducto (glicerol) de valor agregado además de la calidad del producto terminado. La reacción es muy sencilla, consiste en mezclar el triglicérido con un alcohol para formar ésteres metílicos o etílicos dependiendo del alcohol usado. La reacción consiste en varias etapas que son reversibles (Freedman y col., 1986), el triglicérido pasa a diglicérido, posteriormente a monoglicérido y finalmente a glicerol, cada una de estas reacciones forma una molécula de metiléster (Figura 2.1), el glicerol puede ser separado y purificado para obtener glicerina grado USP. En la reacción siempre se usa un exceso de alcohol para promover el sentido de la reacción hacia los productos, o remover el glicerol para promover la conversión de los metil ésteres aunque esta última es más complicada.

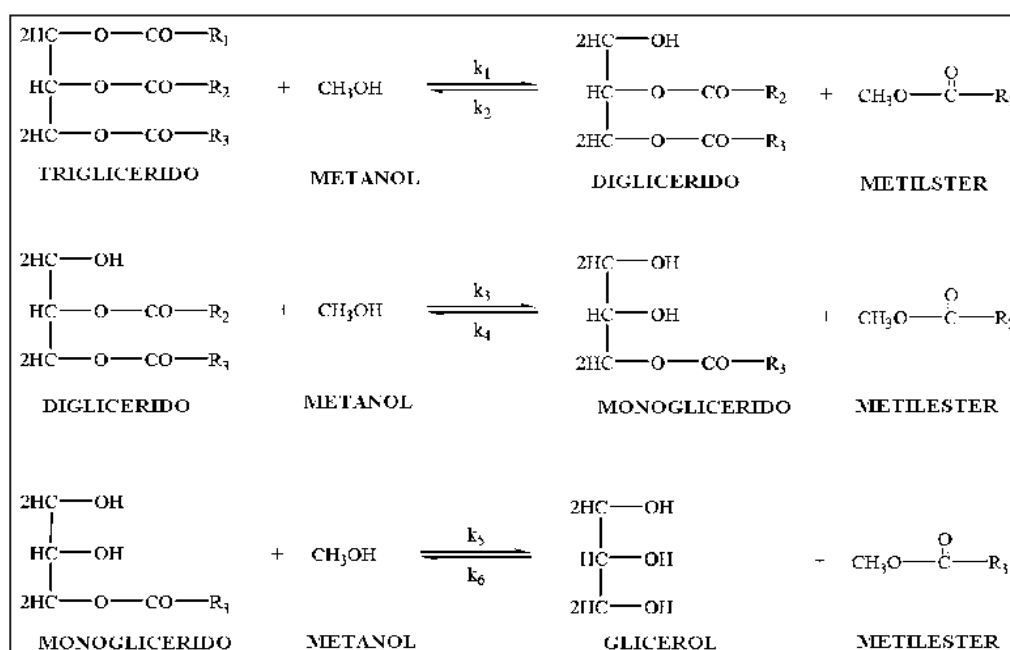


Figura 2.1.- Reacción química de transesterificación

El catalizador comúnmente usado es NaOH y KOH, a esto se le conoce como catálisis básica, el alcohol usado debe ser sustancialmente anhidro, y el aceite debe tener bajas cantidades de ácidos grasos libres para evitar reacciones de saponificación (figura 2.2), que disminuyen el rendimiento del éster además de que dificultan su separación del glicerol (Wright y Segur, 1944), en procesos industriales donde se usan aceites crudos se suele neutralizar antes los ácidos grasos con una solución de NaOH disminuyendo la cantidad de ácidos grasos libres a menos del 2.0 %

(Connemann y Fischer, 1999), otros investigadores mencionan que para un rendimiento del triglicérido a metilester aceptable el valor máximo deberá considerarse de 0.5% (Zhang y col., 2003) o su equivalente en valor ácido que es 1.0 (Freedman y Pryde, 1984).

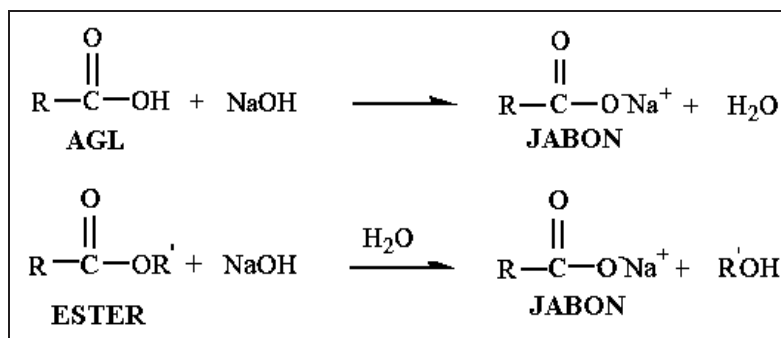


Figura 2.2.- Saponificación de un ácido graso libre y de un éster

La transesterificación del aceite empleando un ácido como catalizador preferentemente sulfúrico o sulfónico, implica la conversión de los ácidos grasos libres en sus ésteres correspondientes (figura 2.3), y posteriormente mediante una transesterificación básica el triglicérido en metil ésteres. Estos catalizadores dan conversiones altas de metil ésteres (97%) y no tienen ninguna complicación en cuanto a la cantidad de ácidos grasos libres contenidos en la materia prima, sin embargo son reacciones muy lentas, se ha demostrado que hasta 4000 veces más lenta que la reacción alcalina (Formo, 1954), llevándose a cabo típicamente por encima de los 100 °C y 1% de H₂SO₄ como catalizador.

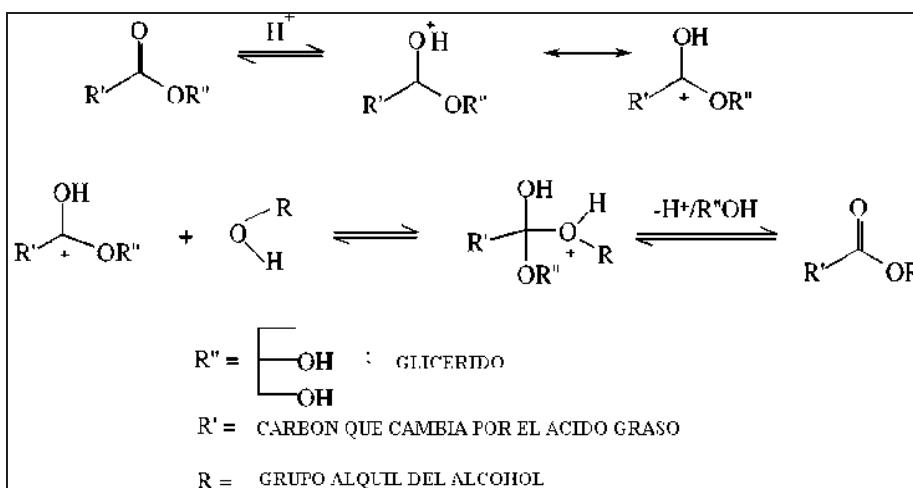


Figura 2.3.- Conversión de un ácido graso a éster mediante el catalizador ácido

La conversión de los ésteres en base ácida se inhibe fuertemente con la presencia de agua; si se tiene una concentración mayor al 0.5%, la tasa de conversión puede disminuir hasta en un 90% y ocurre una hidrólisis. Por estas razones la catálisis ácida es más adecuada para triglicéridos que tengan relativamente alto contenido de ácidos grasos libres y algo de humedad, sin embargo las altas temperaturas y la presencia de un ácido pueden provocar la corrosión del equipo de producción.

2.2.5 AMINOLISIS

El triglicérido puede sufrir un ataque nucleofílico y sustituir su carbón unido al grupo acil en presencia de una amina primaria o secundaria. Esta reacción es demasiado lenta y se usa solo para fines sintéticos.

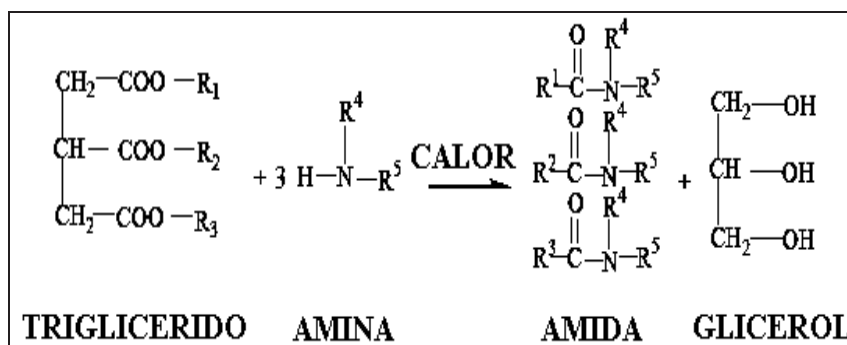


Figura 2.4.- Aminolisis de un triglicérido

2.2.6 TRANSESTERIFICACION MEDIANTE CATALIZADORES BIOLOGICOS

Debido a su disponibilidad y su facilidad de manejo, las enzimas hidrolíticas se usan ampliamente. Tanto las lipasas extracelulares como intracelulares pueden ser catalizadores efectivos en la transesterificación de triglicéridos (Nelson y Foglia, 1996). La principal desventaja que presentan estos catalizadores es su costo, ya que es significativamente más alto y su tiempo de reacción también es mayor que el de los catalizadores químicos. Mientras que la principal ventaja es la disminución en los gastos del proceso de purificación.

2.2.7 CATALISIS LIBRE

La reacción de transesterificación puede llevarse acabo sin la ayuda de un catalizador, no obstante que a temperaturas por debajo de 300 °C la reacción es muy lenta; puede llevarse

varios días para una conversión favorable. Existen dos métodos mediante los cuales se puede producir biodiesel sin la presencia de un catalizador.

2.2.8 METANOL SUPERCRÍTICO

El estudio de transesterificación de aceite de colza con alcohol supercrítico fue muy efectivo, alcanzando conversiones mayores del 95% en 4 min. Las condiciones optimizadas fueron 340 °C y presión de 30 MPa y la relación molar de metanol fue 42:1. El tratamiento supercrítico de los lípidos con un solvente adecuado como metanol, se realiza en relación a la temperatura, presión y las propiedades termofísicas como la constante dieléctrica, viscosidad, peso específico y polaridad (Kusdiana y Saka, 2000). Una comparación entre la producción en condiciones supercríticas y la alcoholisis tradicional la podemos observar en la tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Comparación entre el método común y el supercrítico

	Método común	SC MeOH
Tiempo de reacción (h)	1-6	0.067
Condiciones de reacción	0.1MPa, 30-65 °C	35MPa, 350 °C
Catalizador	Ácido o álcali	Ninguno
AGL	Saponificación	Metil éster
Conversión (%)	97	98.5
Remoción y purificación	Metanol, catalizador y producto saponificado	Metanol
Proceso	Detallado	Simple

2.3 ECONOMIA DEL BIODIESEL

Es una realidad que el costo del biodiesel es por el momento más alto que el combustible diesel. Actualmente, existen siete productores de biodiesel en Estados Unidos. El biodiesel puro es vendido de 1.50 a 2.00 dólares por galón antes de impuestos. Los impuestos por combustibles añaden aproximadamente 0.50 dólares por galón. Una mezcla de 20% de biodiesel y 80% de diesel cuesta alrededor de 15-20 centavos de dólares más por galón en comparación al diesel, en México una estimación por el grupo Propalma[®], menciona que el costo estará alrededor del 50 centavos/litro más caro que el diesel.

Así mismo el costo de producción de biodiesel es por lo general aceptado desde el punto de vista industrial solamente en Europa, donde el biodiesel no sería rentable sin un soporte fiscal, debido a que el biodiesel en aquellas latitudes está exento de impuesto a hidrocarburos (30.01 céntimos de euro/litro) hasta el año 2012.

En cuanto a la investigación de nuevas alternativas que reduzcan los costos de producción la principal dificultad radica en los costos de materias primas. Michael J. Haas y colaboradores en el año 2005 realizaron una simulación económica bien fundamentada para la producción de biodiesel a partir de aceite de soya y llegaron a la conclusión de que el costo de la materia prima tiene un impacto del 88% sobre los costos de producción, otros investigadores consideran el incremento entre un 70-95% (Canakci y Gerpen, 2001), por lo que la posibilidad de fabricación de biodiesel a partir de aceites usados para abatir estos costos, han hecho que la comunidad científica e industria de los energéticos manifiesten nuevamente su interés por este tipo de estudios.

Hoy en día una sola fábrica productora de frituras en México debe generar alrededor de 100 toneladas por semana de aceite de desecho en base a consumo mensual (García, 2007), este aceite pierde totalmente su valor e interés, generando un producto de desecho y su uso esta limitado a solamente la industria jabonera y producción de alimento para ganado, dejando fuera de enfoque el aumentar su valor agregado usándolo como una fuente de energía alternativa.

2.4 GENERALIDADES DEL ACEITE DE PALMA

El aceite de oleina, es obtenido mediante fraccionamiento del aceite de palma RBD⁷ a una temperatura de 24 °C, siendo la fase oléica o suave del fraccionamiento, sus propiedades fisicoquímica se muestra en la tabla 2.3, y su consumo lo realiza principalmente Sabritas[®], Barcel[®] y otras industrias dedicadas a la producción de frituras.

Tabla 2.3.- Caracterización fisicoquímica del aceite de oleina RBD

DETERMINACION	MINIMA	MAXIMA
Valor de Yodo (g I ₂ /g)	56	61
Ácidos grasos libres (%)	0	0.05
Punto de fusión capilar (°C)	19	24
Color Lovibond ⁸	3R 30 ^a	
Valor de Peróxido (g I ₂ /g)	0	1
Punto de Humeo (°C)	220	230
Antioxidante TBHQ (ppm)	100	150
Fósforo (ppm)		2
Humedad (%)		0.1

⁷ RBD: refinado, blanqueado y desodorizado

⁸ Color comparativo con parámetros estandarizados pre establecidos por la AOCS

Una diferencia del aceite de oleína en comparación al principalmente usado (aceite de soya o maíz) es, la baja cantidad de ácidos grasos polinsaturados ya que inducen al producto terminado una mayor susceptibilidad a la polimerización y formación de gomas debido a la oxidación durante el almacenamiento o sometimiento a altas temperaturas. A continuación se muestra la composición típica de los ácidos grasos en diferentes aceites usados para la producción de biodiesel (tabla 2.4) y como se podrá observar la cantidad de linoléico y linolénico es alrededor de 90% más baja que el de soya y por ende debemos esperar una mayor estabilidad a la oxidación.

Tabla 2.4.- Composición de los ácidos grasos mayoritarios en los aceites usados en fritura

Composición (%) de los ácidos grasos mayoritarios de los aceites más utilizados en fritura											
	Aceite de oliva	Aceite de girasol	Aceite de soja	Aceite de maíz	Aceite de algodón	Aceite de colza	Aceite de cacahuete	Aceite de coco	Palmiste	Aceite de palma	Oleína de palma
C _{8:0} ¹								7,6	4,75		
C _{10:0}								5,75	3,80		
C _{12:0}								44,9	44,80		0,3
C _{14:0}					1,18		0,23	17,15	15,25	0,96	1,05
C _{16:0}	10,66	5,95	9,60	10,25	22,00	4,05	9,85	8,60	8,10	41,55	40,55
C _{18:1}	1,23	0,50	0,50	0,50	0,940	0,60				0,50	0,20
C _{18:0}	2,40	4,30	3,50	2,15	3,60	1,45	3,05	2,60	2,40	4,75	4,25
C _{18:1n-7}	72,35	20,50	20,40	28,45	17,75	58,55	53,65	6,70	13,80	37,05	41,85
C _{18:2n-6}	8,05	62,65	54,20	52,25	48,80	19,70	21,55	1,65	2,40	10,10	11,55
C _{18:3n-3}	0,85	0,50	7,70	0,93	0,74	9,15				0,50	0,35
C _{20:0}	0,41	0,39	0,50	0,50		0,49	2,40			0,50	0,4
C _{20:1}						4,45	1,40				
C _{22:0}							2,90				
C _{22:1}						0,53					
C _{24:0}						0,60	1,40				

¹ C_{8:0} (ácido caprílico), C_{10:0} (ácido cáprico), C_{12:0} (ácido láurico), C_{14:0} (ácido mirístico), C_{16:0} (ácido palmítico), C_{18:1} (ácido palmíticooleico), C_{18:0} (ácido esteárico), C_{18:1n-7} (ácido oleico), C_{18:2n-6} (ácido linoleico), C_{18:3n-3} (ácido linolénico), C_{20:0} (ácido araquídico), C_{20:1} (ácido eicosenoico), C_{22:0} (ácido behénico), C_{22:1n-7} (ácido erúico), C_{24:0} (ácido lignocérico).

El aceite de Palma (figura 2.5) se obtiene de la pulpa del fruto producido por el árbol (*Elaeis guineensis*), originario de la zona tropical de África Occidental, en México existen plantíos de palma en el estado de Campeche donde también se hace la extracción. La producción de este estado, ha tenido un crecimiento exponencial a partir del año de 1999 siendo después de Malasia el principal abastecedor del aceite de palma crudo para el mercado mexicano.

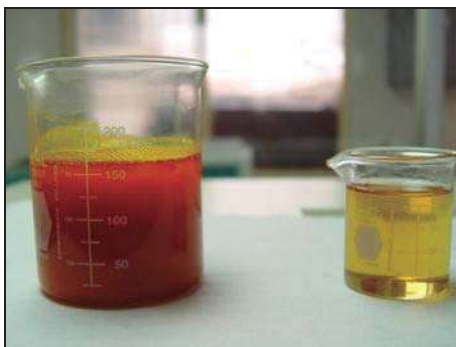


Figura 2.5.- Aceite de palma cruda y fracción oleica RBD

El aceite contenido en la pulpa del fruto varía del 30-70%. El ácido graso palmítico es el mayoritariamente presente, con un porcentaje de alrededor del 40%. El ácido oléico y linoléico son los otros dos ácidos grasos importantes y se encuentran presentes en un 40% y 10% respectivamente (Bulgarelli y Sterling, 2000).

2.4.1 PRODUCCION DE ACEITE DE PALMA

En 1997, tan solo en la costa de Chiapas habían sembrado alrededor de 3000 hectáreas de palma africana, destinadas a proveer a las plantas extractoras de aceite ubicadas en Villacomaltitlán y Acapetahua. En el año 2000, la agenda estadística de la secretaría de hacienda del estado de Chiapas identifica 7816 hectáreas sembradas tan solo en Tapachula, de las cuales 2748 hectáreas estaban en producción.

Al año se producen más de 30 millones de toneladas de aceite de palma en todo el mundo, según RSPO⁹. Malasia e Indonesia son, con diferencia, los mayores fabricantes, representando cerca de 47% y 36% de la producción global, respectivamente. Entre los mayores productores se encuentran varios países latinoamericanos encabezados por Colombia (con una producción anual en torno a las 600000 toneladas), Ecuador (250000 toneladas), Costa Rica (130000 toneladas), Brasil (130000 toneladas), Honduras (112000 toneladas), Guatemala (81000 toneladas) y Venezuela (76000 toneladas), según cálculos de la FAO¹⁰.

⁹ Roundtable on sustainable palm oil

¹⁰ Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación.

CAPITULO 3.- MARCO TEORICO

En este capítulo se hace énfasis a los cambios fisicoquímicos que sufre el aceite al ser sometido a freído, además de mencionar los tratamientos y el fundamento teórico de los cambios físicos y químicos esperados en cada etapa de la producción de biodiesel, también se menciona en base a varias investigaciones, cuales son las condiciones óptimas de operación para la reacción de transesterificación y el fundamento teórico de tales condiciones.

3.1 ALTERACIONES TIPICAS DEL ACEITE DURANTE UNA FRITURA

La fritura es un proceso de naturaleza muy compleja, en la que se ven implicadas numerosas reacciones que afectan a los componentes de la materia grasa (Costa y col., 2000), tanto los componentes mayoritarios (TG), como los componentes insaponificables (ésteroles, tocoferoles, carotenos, etc.). A partir de tres agentes (agua, oxígeno y temperatura elevada), se favorecen diversas reacciones, entre las alteraciones más importantes tenemos las mostradas en la tabla 3.1:

Tabla 3.1.- Principales compuestos formados durante la fritura

Tipo de alteración	Agente causante	Compuestos nuevos resultantes
Hidrolítica	Humedad	Ácidos grasos libres Diacilgliceroles Monoacilgliceroles
Oxidativa	Aire	Monómeros oxidados (TG) Dímeros y polímeros oxidados (TG) Compuestos volátiles (aldehídos, cetonas, hidrocarburos, etc.) Óxidos de esteroides
Térmica	Temperatura	Dímeros y polímeros no polares (TG) Monómeros cíclicos (TG) Isómeros <i>trans</i> (TG) y de posición

Comentaremos a continuación los productos de alteración más relevantes y que han sido motivo de mayor número de estudios.

3.1.2 ACIDOS GRASOS LIBRES

La reacción del agua con el aceite durante la fritura conduce a la liberación de ácidos grasos y ésteres parciales del glicerol, a partir de los triglicéridos (ver figura 3.2).

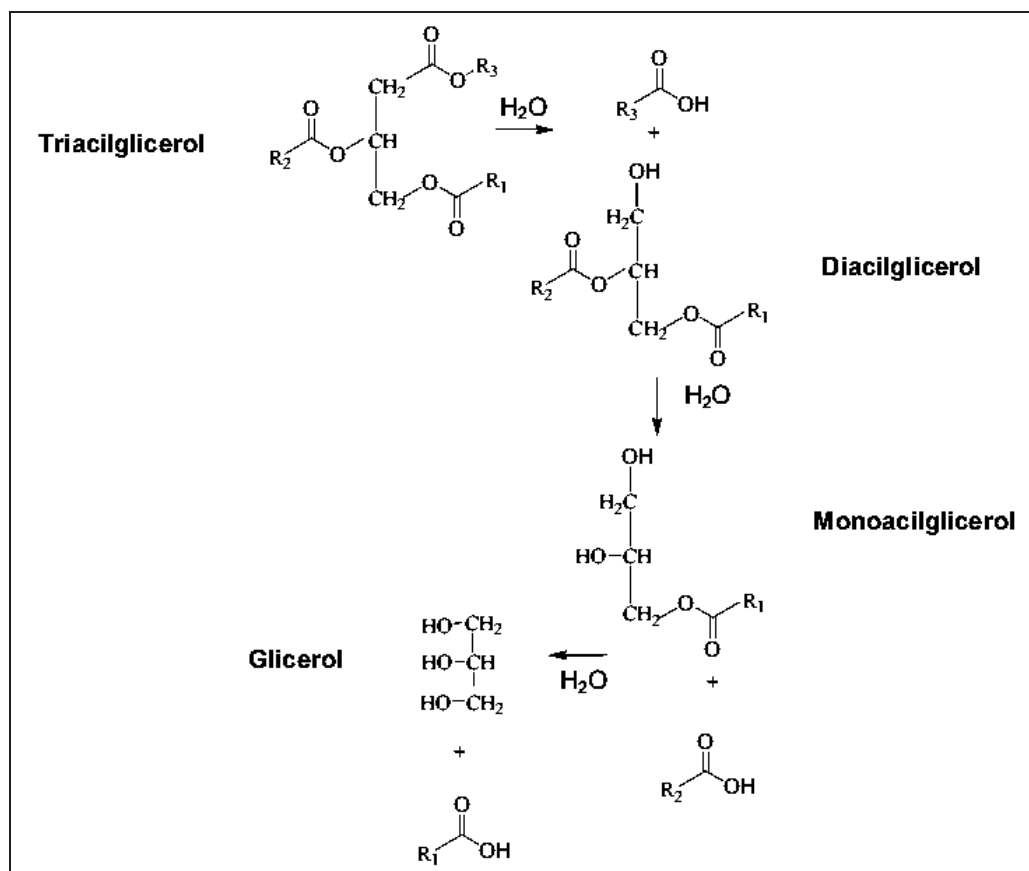


Figura 3.2.- Alteración hidrolítica

Los derivados de hidrólisis (ácidos grasos libres), mono y diglicéridos, aunque no son muy relevantes desde un punto de vista cuantitativo (4-5% de acidez en aceites desechables), presentan una velocidad de oxidación y reactividad generalmente superior a la de los triglicéridos de origen, por lo que se facilita la alteración en general. La intensidad de este proceso de hidrólisis, puede medirse mediante la acidez libre, depende de diversos factores:

- La cantidad de agua en contacto con el aceite o grasa de fritura. El agua se introduce a través del producto que se sumerge para freír y, por lo tanto, la humedad relativa del alimento es un factor clave, que en el caso de la patata puede llegar a ser del 80%.

- La superficie del alimento sumergido, o mejor dicho, la relación superficie/volumen de producto. A mayor valor de esta relación, mayor contacto entre el aceite y el agua del producto.
- La temperatura de fritura. Una temperatura elevada favorece la formación de ácidos grasos libres (AGL).
- La presencia excesiva de partículas sólidas residuales en el aceite de fritura acelera la formación de ácidos grasos libres. En cambio, la formación de espuma en la superficie del aceite minimiza esta reacción hidrolítica.

El desarrollo de la acidez libre en el aceite sigue un curso paralelo al de otras reacciones de alteración durante la fritura. Por ello, dicha acidez suele ser un parámetro muy utilizado para el control de calidad en los aceites usados en un proceso de fritura.

3.1.3 COMPUESTOS DE OXIDACION PRIMARIA

Un primer tipo de compuestos derivados de la oxidación de los ácidos grasos insaturados (AGI) y de otras moléculas insaturadas son los hidroperóxidos (HP) que son los compuestos de oxidación primaria más característicos y abundantes, y que su estructura vendrá determinada por la mezcla de ácidos grasos (especialmente los poliinsaturados) presentes en el aceite de fritura.

La oxidación transcurre a través de reacciones en cadena, mediadas por radicales libres en un proceso complejo en el cual intervienen los radicales libres y el oxígeno.

A las temperaturas de fritura, la oxidación de los ácidos grasos depende de la concentración de oxígeno en estas grasas calentadas, convirtiéndose la disponibilidad del oxígeno en un factor limitante. Por ello, a temperatura de fritura, los hidroperóxidos existen de una forma transitoria debido a su baja termo estabilidad y se descomponen en productos volátiles y no volátiles. Los dos mecanismos que han sido postulados para la oxidación a altas temperaturas de las grasas insaturadas son:

- Descomposición térmica por interacción entre radicales libres, cuando los ácidos grasos insaturados son continuamente calentados a elevadas temperaturas.

- Descomposición inducida a través de la formación de hidroperóxidos a partir de ácidos grasos insaturados cuando son sujetos a calentamiento intermitente.

Bajo estas condiciones, los hidroperóxidos se acumulan a bajas temperaturas contribuyendo a la formación de radicales cuando los aceites son recalentados; por ello se considera la fritura discontinua más destructiva que la fritura continua. Sin embargo, la naturaleza inestable de los radicales libres y de los hidroperóxidos a la temperatura de fritura, les resta relevancia por sí mismos y sólo debemos contemplar su papel como intermediarios de reacción.

3.1.4 COMPUESTOS NO VOLATILES DE OXIDACION SECUNDARIA

Los compuestos no volátiles de oxidación secundaria son productos formados durante el proceso de fritura, como consecuencia de diversas reacciones sufridas por los peróxidos lipídicos (figura 3.3).

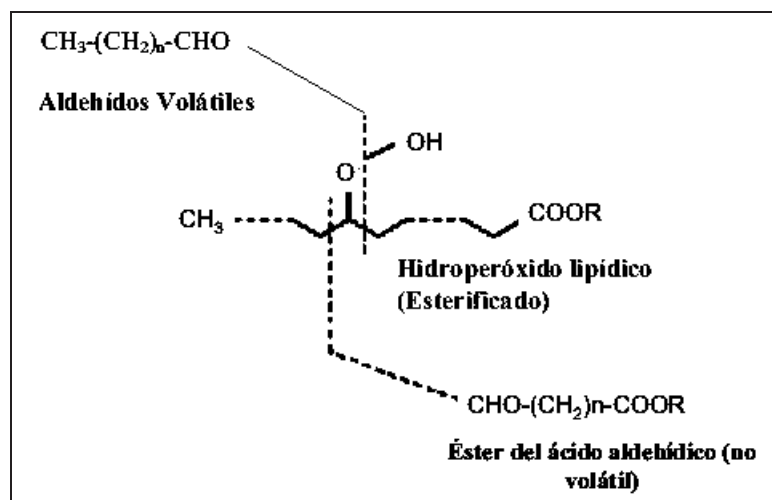


Figura 3.3.- β-escisión de un éster de hidroperóxido a un aldehído volátil

Los peróxidos pueden sufrir reacciones de fisión, formando alcoholes, aldehídos, ácidos e hidrocarburos, o bien reacciones de deshidratación que forman cetonas, mientras los radicales peróxido pueden también dar lugar a la formación de dímeros, trímeros, epóxidos, éteres, etc., compuestos de elevado peso molecular indicadores fiables de la alteración de la grasa debido a su acumulación. Muchos de ellos son productos no volátiles, que permanecen por tanto en el aceite y cuya concentración determina el cambio de numerosas propiedades físicas, como el color, la viscosidad, la constante dieléctrica.

3.2 REFINACION QUIMICA

Este proceso consiste en neutralizar la cantidad excedente de ácidos grasos libres y otras impurezas, mediante una neutralización con una solución al 20% de NaOH. Seguida de una remoción de los ácidos grasos libres convertidos ya en jabones mediante una serie de lavados donde se eliminan además de jabón, fosfátidos, trazas metálicas, compuestos carotenoides y proteínas. Este proceso es recomendable ya que mejora la calidad de los aceites disminuyendo además los compuestos de oxidación primaria y secundaria a fin de obtener mejores conversiones para fines comestibles, disminuye los requerimientos energéticos de la destilación (Erickson, 1990).

El proceso a nivel industrial (ver figura 3.4), es de la siguiente forma: en un tanque de mezclado homogeniza el aceite y puede ser agregado el ácido fosfórico para el caso de materias primas que contengan fosfátidos no hidratables, posteriormente el aceite pasa a través de un mezclador donde se le va agregando la solución de sosa para llevar acabo la neutralización de los ácidos grasos libres.

Una vez convertidos los ácidos grasos en jabón son removidos del aceite mediante una centrifuga primaria donde el producto al entrar contiene aproximadamente entre 2000-2500 ppm de jabón (variable en función de la calidad del aceite), en la centrifuga primaria se remueve la parte pesada del jabón, mediante fuerza centrifuga. La segunda centrifuga recibe el producto con aproximadamente 200 ppm de jabón y son removidas por fuerza centrifuga y agua para una remoción eficiente de estas trazas, la cantidad de agua es aproximadamente 10% de agua en base al flujo de aceite tratado (García, 2007), en ocasiones ciertos procesos requieren de dos centrifugas secundarias. Finalmente se pasa el aceite a un tanque a vacío donde se calienta hasta secar el aceite (Bernardini y Baquero, 1981).

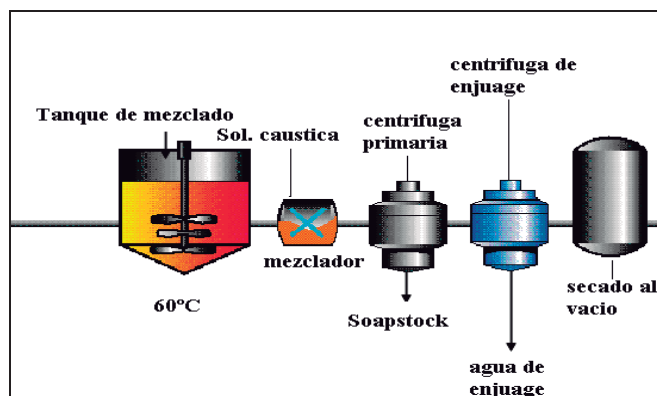


Figura 3.4.- Proceso industrial de refinación química

En años recientes una innovación del proceso se ha enfocado en como disminuir el gasto de agua y energéticos del proceso de enjuague con algún agente externo que minimice las trazas de jabón después de la centrifuga primaria, esto con el fin de ahorrar agua y disminuir los gastos energéticos de operación.

3.3 ASPECTOS TEORICOS DE ADSORCION DE COMPUESTOS POLARES

La remoción de jabones y otros compuestos polares también se puede lograr mediante un proceso de adsorción. En donde los materiales polares disueltos o suspendidos en el aceite en concentraciones relativamente bajas, se retienen sobre superficies de partículas sólidas de un material adsorbente. Estas superficies tienen centros cargados eléctricamente debido a las heterogeneidades en las redes cristalinas que constituyen las partículas.

Las consideraciones anteriores muestran que la adsorción de compuestos esta regida en una forma importante por el número de centros de adsorción disponibles, así mismo, por la concentración de material polar en el aceite. Dependiendo de la naturaleza de los compuestos que se adsorberán y de la naturaleza del adsorbente, puede haber diferentes grados de adsorción que van desde la adsorción física, en la que las fuerzas de Vander Waals entre las moléculas retienen materiales adsorbidos, hasta la quimisorción o incluso la reacción química, en la cual actúa la formación de enlace químico de naturaleza más o menos estable. Hasta que se establece un equilibrio entre los materiales adsorbidos, y disueltos o suspendidos (Treybal, 1981).

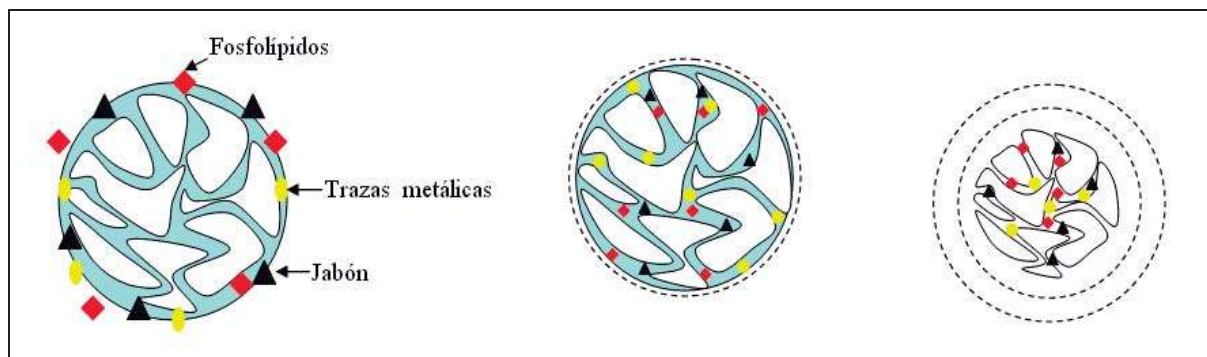
Para este trabajo se uso una sílica activada con un ácido mineral, proveída por la empresa Grace[®] Holdings S. A de C.V, la cual tiene las siguientes características especiales.

Tabla 3.1.- Propiedades físicas y químicas de la sílica

Apariencia	Polvo blanco
Estructura física	Sílica amorfa
Base seca	SiO ₂ (99%)
pH	2.5
Medida promedio de partícula	23 μ m
Área superficial (BET)	800 m ² /g
Densidad	500 g/lit

Los requerimientos recomendados (Marín, 2007), para un correcto funcionamiento son:

- El contenido de humedad en el aceite a tratar debe de ser $\approx$ 0.2-0.5%, y juega un papel importante ya que es responsable del transporte de los componentes polares a la superficie de adsorción.
- El tiempo de contacto recomendado 10 a 15 min.
- Durante el proceso de secado la correcta operación de un sistema de vacío es clave para buenos resultados ya que la sílica funciona como una esponja liberando el agua que contiene la sílica y dejando atrapados los componentes polares como se puede ver en la figura 3.5.

**Figura 3.5.-** Etapa de reacción, adsorción y desorción del agua excedente

El proceso a nivel industrial para este método elimina la centrifuga secundaria y una vez removido el jabón en la centrifuga primaria se aplica la sílica y se deja que reaccione, manteniendo las condiciones de operación durante un tiempo determinado, posteriormente la sílica es removida mediante un filtro de placas donde queda atrapado la sílica y los compuestos polares, ver figura 3.6:

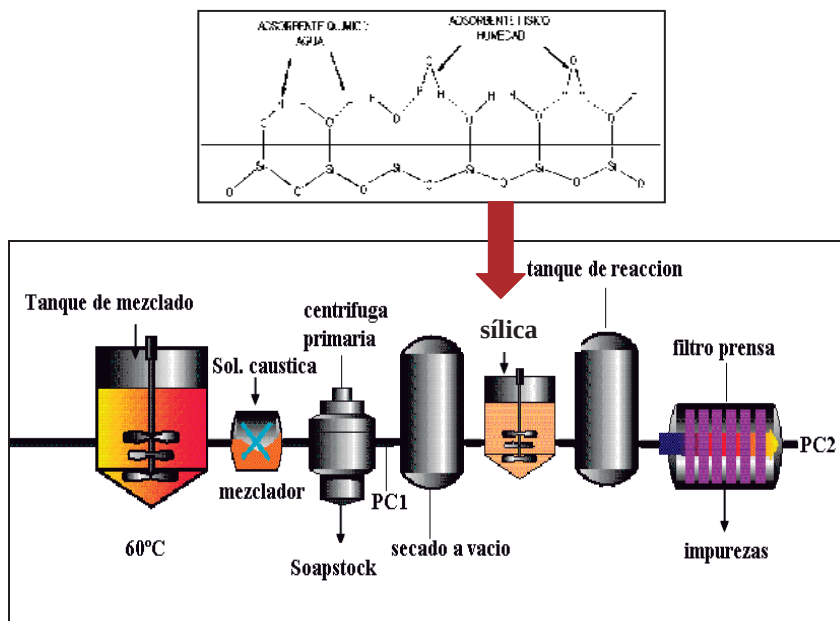


Figura 3.6.- Proceso de refinación a nivel industrial usando una sílica

Las gráficas de equilibrio para la concentración de diversos compuestos polares absorbidos contra la temperatura y condiciones de vacío, son usadas a menudo para investigar la eficiencia de los adsorbentes, especialmente las de temperatura contra concentración del compuesto a remover (suponiendo un vacío lo más bajo posible).

La temperatura se vuelve pues el parámetro más importante en la remoción ya que de ella depende que se evapore el agua del adsorbente y queden atrapados los compuestos polares en la sílica, en caso de que se sobrepase esta temperatura puede haber una desorción de los compuestos polares debido al rompimiento térmico de las estructuras y enlaces de retención, para expresar la concentración de jabón se puede utilizar la técnica para la cuantificación azul de bromofenol apéndice VI.

3.4 CONDICIONES DE OPERACION PARA LA TRANSESTERIFICACION

Las investigaciones sobre la cinética de la reacción son de gran importancia para el desarrollo de un proceso tanto a nivel industrial como de laboratorio, ya que prevé las condiciones óptimas de operación para obtener conversiones altas con el más bajo requerimiento energético. A continuación se hace una breve revisión de los artículos que se han publicado al respecto.

Freedman en 1984 estudió la cinética de transesterificación de aceite de algodón, cacahuete, girasol y soya con metanol y butanol. Evaluando diferentes relaciones molares de NaOCH_3 , y NaOC_4H_9 como catalizadores básicos, y H_2SO_4 como catalizador ácido. Al graficar el porcentaje de éster contra el tiempo observó una particularidad común en todas las reacciones, la curva en forma de S como se muestra en la figura 3.7. Esto parecía indicar que la velocidad de formación de éster es lenta inicialmente de la misma manera que al terminar la reacción.

En el caso de la relación molar 3:1 (el mínimo estequiométrico requerido), fue obtenido un bajo porcentaje de conversión comparado con el caso de 6:1. El óptimo de relación molar sugerido por Freedman es 6:1 ya que el incrementar la relación molar de metanol aunque ayuda a impulsar la producción del éster metílico, el alto costo para recobrar el metanol confirman la sugerencia de usar la relación molar 6:1 y 0.5% de NaOH fue el más efectivo y económico.

Freedman en 1986 investigó la cinética del aceite de soya y observó que la velocidad de reacción en condiciones ácidas es mucho más lenta que en condiciones básicas de catalizador. Y reportó que la reacción directa es de pseudo primer orden mientras que la reacción reversible es de segundo orden, esto fue usando metanol e hidróxido de sodio como catalizador, las relaciones molares del metanol fueron del orden de 30:1. Freedman propuso que la conversión del triglicérido a metil éster es muy rápida debido a que los tres sitios del triglicérido son atacados simultáneamente por el metanol o más adecuadamente dicho por el ion metóxido a esto se le conoció como reacción conjunta.

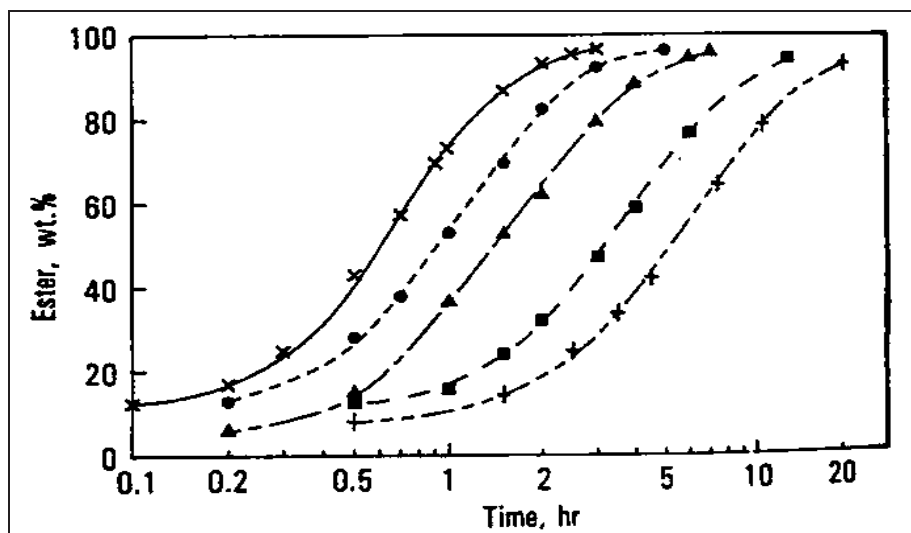


Figura 3.7.- Transesterificación de soja; x 117 °C, • 107 °C, ▲ 96 °C, ■ 87 °C, + 77 °C.

Boockock y col. en 1996 manifestaron su desacuerdo a la teoría de reacción conjunta propuesta por Freedman en 1986. Argumentando que no encontraba razón para un ataque simultáneo a la molécula de triglicérido. Alternativamente, explicó este fenómeno al inicio de la reacción como una limitación en la transferencia de masa debida a la naturaleza de las dos fases del sistema. Los aceites no son miscibles con metanol y esto confiere un tiempo necesario para que el aceite se disuelva con el metanol y comience la reacción. La reacción inicialmente es limitada por la concentración de aceite en el metanol que contiene el catalizador. Una vez superada esta situación se tiene un aumento rápido en la conversión, esta etapa es llamada crecimiento controlado y consiste en una serie de reacciones consecutivas reversibles de tri a di, y de di a mono glicéridos, liberándose una molécula de éster metílico por cada molécula de metanol consumido. Aun quedaba inconclusa la explicación de la disminución de la velocidad al final de la reacción.

Boockock y col. en 1998 introdujeron el concepto degradación y polaridad de la mezcla reaccionante que explica la formación de éster promedio y observaron una desaceleración al final de la reacción. Midiendo el porcentaje de degradación del ion hidrogeno del NaOH durante la metanolisis del aceite de soja comparado con la formación de éster. Concluyeron que la vida media del catalizador de hidróxido es demasiado larga para explicar la desaceleración de formación de éster al final de la reacción. Compararon también la transesterificación del aceite de soja con la del aceite de coco, donde la diferencia es que el grupo alquilo del aceite de coco es

más pequeño que el del aceite de soya y por lo tanto más polar. Encontraron que para la transesterificación del aceite de coco la etapa final de disminución de velocidad es más corto que para el aceite de soya, de aquí que se piense que la polaridad juegue un rol importante en todo este proceso.

Vicente y col. en el 2005 estudiaron la transesterificación del aceite de girasol usando diferentes velocidades del impulsor (300 rpm-600 rpm) y encontraron que a 600 rpm, la región lenta de transferencia de masa al inicio de la reacción era prácticamente despreciable para esta velocidad. Afirmando así que las principales causas de aumento o disminución de la velocidad de reacción, quedaban solamente limitadas a la temperatura, la cantidad de metanol y la cantidad de catalizador.

En cuanto a las condiciones óptimas de operación Zhou y col. en el año 2003 transesterificaron aceite de girasol con etanol y KOH. La relación molar de etanol, el catalizador y la temperatura fueron variados en diferentes intervalos, 6:1-30:1; 23-60 °C; 0.5-1.4% respectivamente, y encontró que al aumentar la relación molar, la temperatura y la cantidad de catalizador puede causar alcanzar el equilibrio de la reacción prematuramente. En años anteriores algunos investigadores señalaron que; 6:1 de relación molar, 60 °C y 0.5% de catalizador serían las condiciones más apropiadas para un proceso a nivel industrial (Freedman y col., 1984; Nouredini y Zhu, 1997; Tomasevic y Marinkovic, 2003), quienes en base a sus resultados después de 90 minutos las conversiones alcanzadas fueron entre 90 y 98%.

CAPITULO 4.- METODOLOGIA

Este capítulo abordará la experimentación para obtener biodiesel además de cómo se evalúa la calidad en la materia prima para saber claramente de donde estamos partiendo, y finalmente el tratamiento para la purificación concluyendo con las evaluación de calidad del producto obtenido. Algunas técnicas se encuentran en el capítulo 8 para un mejor desarrollo de su comprensión.

4.1 DIAGRAMAS EXPERIMENTALES

Los procedimientos propuestos principalmente están modificados en la cantidad de catalizador (1% y 0.5%) ya que el usar aceite de desecho implica que la cantidad de ácidos grasos neutralice el catalizador y se vea afectada la conversión, además se modifica en el proceso la refinación, ya que en uno se usa agua y en otro la sílica y finalmente se experimenta con el aceite sin refinar para conocer de que forma se comportan las conversiones y la calidad del producto terminado.

Los procesos de las figuras 4.1 y 4.2 tienen como principal objetivo evaluar el comportamiento de la sílica y del agua en la remoción de mayor cantidad de jabón, que es lo esperado en la etapa de refinación, además de evaluar si se incrementa substancialmente la conversión, el rendimiento y la calidad al transesterificar usando una refinación.

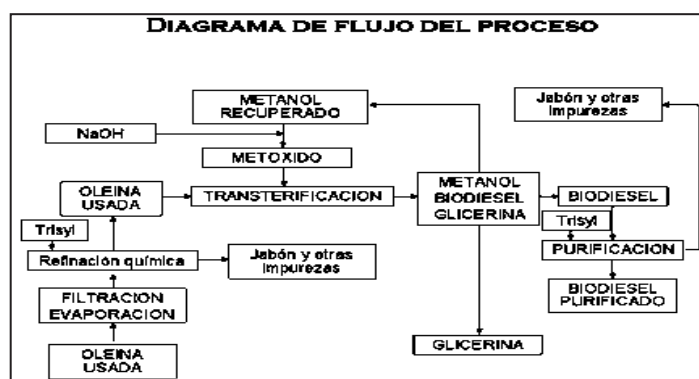


Figura 4.1.- Refinación y purificación con sílica

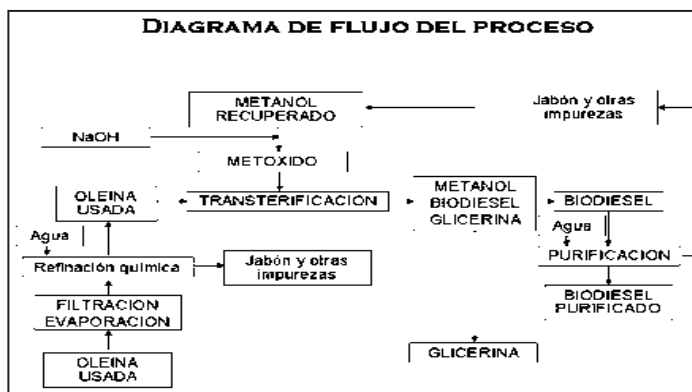


Figura 4.2.- Refinación y purificación con agua

En las figuras 4.3 y 4.4, el aceite es sometido a transesterificación sin pasar por un proceso de refinación, evidentemente es el más económico, sin embargo el evaluar el método de purificación con agua y una sílica, es el principal objetivo de estos dos procedimientos.

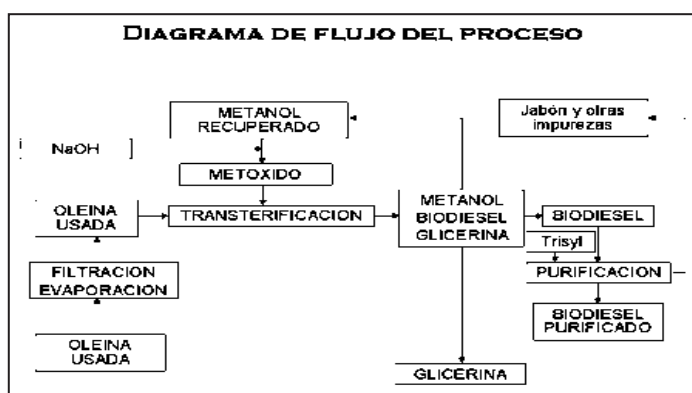


Figura 4.3.- Biodiesel sin refinar y purificación con sílica

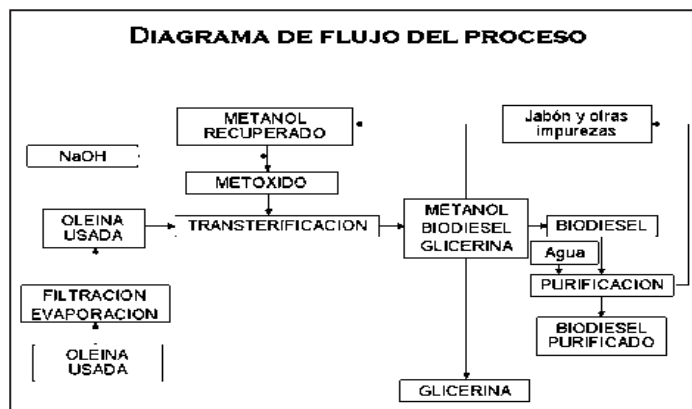


Figura 4.4.- Sin refinar y purificar con agua

A continuación se detalla en que consiste cada una de las operaciones de caracterización de la materia prima además de las citadas en los diagramas experimentales.

4.2 IMPUREZAS, HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL

Las impurezas, humedad y materia volátil se calculan mediante la técnica encontrada en el apéndice VII. La evaporación del agua fue hecha con una bomba de vacío (-60 mm Hg) y manteniendo la temperatura a 100 °C, esto con el fin de evitar la formación de AGL por la hidrólisis que se puede presentar en estas condiciones, el sistema se muestra en la figura 4.5.

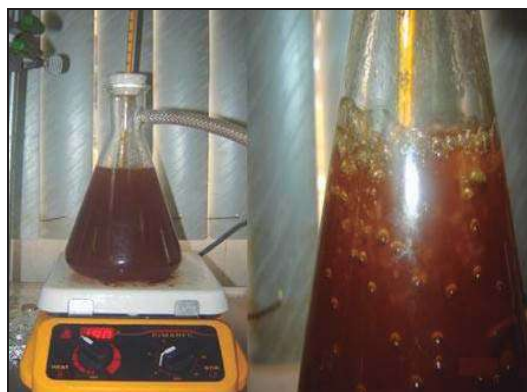


Figura 4.5.- Secado con un sistema de vacío

Posteriormente se procede a filtrar el aceite para eliminar la mayor cantidad posible de partículas suspendidas (figura 4.6). Esta tarea puede facilitarse usando nuevamente una bomba de vacío y aprovechando que el aceite está caliente después de la eliminación del agua y materia volátil, debido a que es menos viscoso que a temperatura ambiente. El porcentaje de impurezas presentes se realizó también mediante diferencia de pesos y las partículas encontradas principalmente fueron papa y maíz ya carbonizados. Se probaron filtros de 2.5 micras pero el filtrado aún en condiciones de vacío es sumamente lento, sobre todo si se considera operar con cantidades muy grandes de aceite; por tanto se sugiere el uso de filtros de 5 micras de diámetro de poro.

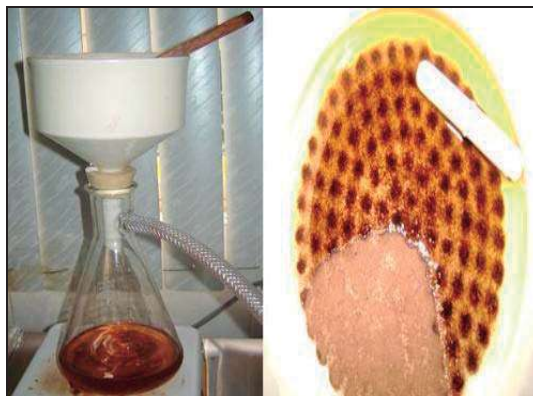


Figura 4.6.- Eliminación de impurezas mediante filtración

La humedad y sedimentos también deberán ser evaluados en el producto terminado ya que puede formar varios problemas en el motor como:

- Corrosión en los componentes del motor. El agua se acidifica y acaba atacando a los tanques de almacenamiento.
- Contribuye al crecimiento de microorganismos. Formando lodos y limos que pueden tapar los filtros. Además algunos microorganismos pueden convertir el azufre que posea el combustible en ácido sulfúrico, que corroe la superficie metálica del tanque.
- Los sedimentos pueden ser debidos principalmente a un mal proceso de purificación del combustible o contaminación. Afectan principalmente a la temperatura de cristalización y al número de cetano.

4.3 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ACIDOS GRASOS LIBRES

Esta determinación es prácticamente una titulación con una solución de NaOH 0.1N, usando como indicador fenoftaleína y como medio de mezclado etanol, el vire como se observa en la figura 4.7, debe ser a un rosa tenue. La metodología para esta evaluación se encuentra en el apéndice I y esta medición se hará en la materia prima para ver si es posible solamente usar catálisis básica, y en el producto terminado ya que si posee un alto grado de acidez se formara una cantidad importante de depósitos carbonosos y se producirá una mayor corrosión en el sistema.



Figura 4.7.- Determinación de los ácidos grasos libres

4.4 CROMATOGRAFIA DE GASES

La identificación de cada uno de los componentes en una muestra, es importante para determinar las cantidades con las que se ha de hacer reaccionar la muestra y la composición del producto terminado esperada. Para el análisis es necesario derivatizar el triglicérido en sus respectivos metilesteres y finalmente inyectarlos al cromatógrafo de gases, para su mejor comprensión de la técnica el método se describe detalladamente en el apéndice III.



Figura 4.8.- Equipo para Cromatografía (Agilent Technologies® 6890N).

4.5 PRESENCIA DE FOSFORO Y PARTICULAS METALICAS

Dos parámetros que influyen directamente en la estabilidad del aceite son los fosfolípidos y las trazas metálicas que pueda contener. Entre los metales comúnmente presentes son fósforo, calcio y magnesio, generalmente presentes en forma de fosfolípidos como se observa en la figura 4.9.

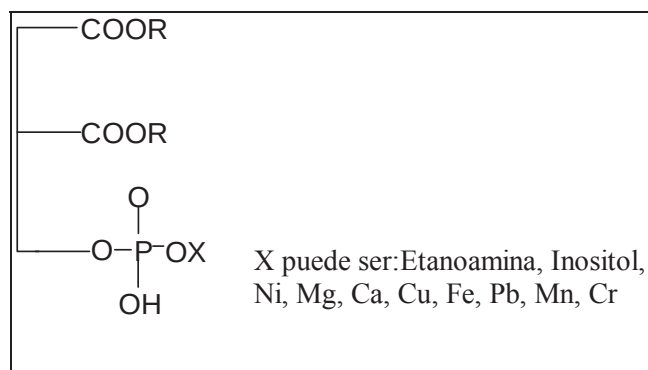


Figura 4.9.- Fosfolípidos y trazas metálicas

El fósforo así como las trazas metálicas son medidos en ppm usando un analizador ICP¹¹ (en nuestro caso empleando el sistema Varian[®] 720ICP-ES) el método se encuentra en el apéndice II. Las ppm de fósforo aceptado para una estabilidad moderada son de 1ppm (ASTM D6751-07a).

4.6 INDICE DE YODO

El índice de yodo (conocido también por las siglas VI) es un parámetro importante en la caracterización de la materia prima ya que a VI altos, el triglicérido está muy insaturado, esto le confiere cierta inestabilidad a la oxidación por lo que el producto terminado será más susceptible a polimerizarse en las superficies metálicas de los componentes del motor, y si este valor es bajo significa que la materia está muy saturada, lo cual implica desventajas físicas para el fin de producir biodiesel, ya que a bajas temperaturas generalmente presenta sólidos.

El valor encontrado generalmente en nuestra materia prima va de un rango de 56-61 g I₂/100g¹², dicho valor indica una grasa de buenas características para el proceso ya que no es tan elevada la insaturación comparado con la soya que es de alrededor de 128 g I₂/100g y que es muy inestable para la producción de biodiesel. Además no es tan bajo como el palmiste o coco que van de un valor de 24 g I₂/g y que a 10 °C generalmente es una grasa sólida. Cabe mencionar que el proceso de fritura al que fue sometido el aceite no influye en el valor de yodo. La técnica para el índice de yodo se encuentra en el apéndice V y consiste en saturar los dobles enlaces que contiene el triglicérido con una solución de Yodo y posteriormente cuantificar la cantidad de yodo absorbida.

¹¹ Plasma Inductivamente Acoplado

¹² gramos de yodo absorbido por cada 100 gramos de muestra problema

4.7 CALCULOS PARA LA REFINACION QUIMICA

Para evaluar la cantidad de NaOH requerido para neutralizar los AGL, es necesario considerar un peso molecular promedio de los AGL de los que esta compuesto el triglicérido, que de acuerdo a la cromatografía de gases:

Tabla 4.1.- Cálculo del peso molecular promedio de los AGL

ACIDO GRASO	FAME(%)	PM ¹³	PM PROMEDIO
Caproico (10:0)	0	119	0
Láurico (12:0)	0.35022	190	0.665418
Mirístico (14:0)	0.9282	228	2.116296
Palmitico (16:0)	38.012	256.41	97.4660051
Esteárico (18:0)	5.06889	284	14.3956476
Oléico (18:1)	45.4178	281.46	127.83294
Linoléico (18:2)	10.223	284	29.0336324
Araquidico (20:0)	0.0000	312	0

El peso molecular promedio es: 271.5099 g/gmol.

Tomando como base de cálculo 1000 gramos de aceite para refinar, 35.22 gramos de los 1000 gramos son ácidos grasos libres con un peso molecular promedio de 271.5099 g/g mol.

Por lo tanto para neutralizar esta cantidad es necesario:

$$\text{Hidroxido al } 100\% = \frac{\text{AGL} \quad \text{PM}_{\text{hidroxido}}}{\text{PM}_{\text{AGL}}}$$

Por lo tanto

$$\text{NaOH al } 100\% = \frac{35.22 \text{ gr} \times 40 \text{ g / gmol}}{271.5099 \text{ g / gmol}} = 5.18876 \text{ g}$$

La solución que se usará es al 20% de NaOH, considerando el agregar un 10% de exceso de esta solución la cantidad necesaria es 28.521 gramos. El procedimiento de refinación se encuentra en el apéndice V.

4.8 TRANSESTERIFICACION

Una vez retirado el jabón y secado para el caso del aceite que fue refinado o solamente retirada la humedad e impurezas para el caso del que se someterá a transesterificación directa, se calcula la cantidad de metanol que a de agregarse para la reacción. Por lo tanto y de acuerdo a los resultados de la cromatografía:

¹³ Peso molecular

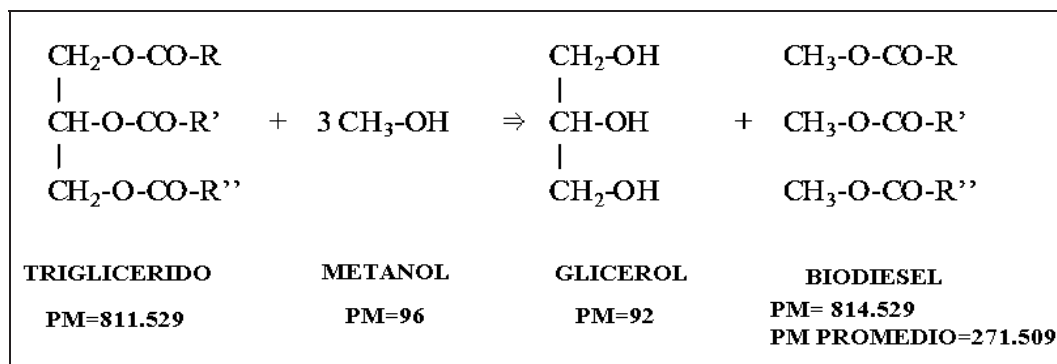


Figura 4.10.- Pesos moleculares para obtención de la relación molar de metanol

Para evaluar la producción de biodiesel se tomará como base de cálculo el peso de operación para un multi-reactor modelo 5000 Stirrer system. Parr[®], de una capacidad 60 gramos de operación y una relación molar de metanol, aceite, 6:1, las cantidades de carga son:

Tabla 4.2.- Carga de operación	
COMPONENTE	GR
Aceite	48.465
Metanol	11.4909
NaOH (1% y 0.5%)	0.4846, 0.2425

4.8.1 PREPARACION DE METOXIDO

El catalizador es NaOH el cual es disuelto en alcohol utilizando un agitador o mezclador previo al inicio de la reacción, ya que si se añade catalizador de manera directa al aceite, habrá problemas para disolverse, a esta mezcla se le llama metóxido. Debe tomarse en cuenta que esta mezcla provoca vapores tóxicos por lo que para esta operación deberán tomarse las previsiones de seguridad necesarias.

4.8.2 REACCION

La mezcla de alcohol-catalizador se alimenta a un reactor y se adiciona el aceite. De aquí en adelante el sistema es completamente cerrado a la atmósfera para prevenir pérdidas de alcohol. La mezcla reaccionante debe ser controlada desde el software del multireactor, donde se controlan de manera automática los 6 reactores (ver figura 4.11) y el tiempo máximo promedio estimado para alcanzar las condiciones deseadas es 30 min (60 °C, 600 rpm).



Figura 4.11.- Multireactor para la reacción de transesterificación

4.9 ETAPA DE PURIFICACION

Una vez que la reacción ha finalizado, se tienen dos productos principales: glicerina y biodiesel. Cada uno tiene una cantidad sustancial del alcohol en exceso que se utilizó en la reacción. La mezcla obtenida se neutraliza en esta etapa (con una solución de HCl a un pH de 7). Usualmente, debido a la diferencia de densidad la glicerina tiende a decantarse en cuanto se detiene la agitación. La separación se lleva a cabo en un embudo de separación. En algunos casos, se usa una centrífuga para separar los dos materiales más rápido.

La separación entre el biodiesel y glicerol se lleva a cabo en un embudo de separación, posteriormente se neutraliza el catalizador residual contenido en el biodiesel dejando a un pH 7 con HCl.



Figura 4.12.- Decantación del glicerol

4.9.1 REMOCION DEL ALCOHOL

Una vez que las fases de la glicerina y el metil éster han sido separadas, el exceso de alcohol puede removerse de cada fase con un proceso de evaporación flash. Este alcohol puede ser reutilizado y es conveniente asegurar que no se acumule agua en la corriente del alcohol recuperado a fin de poder reutilizar este alcohol nuevamente.

4.9.2 ELIMINACION DE JABON CON LAVADOS

El retiro de trazas de jabón, glicerina, catalizador y demás productos que quedan en el biodiesel se efectúa típicamente mediante lavados con agua, puesto que el éster es insoluble en ella. La separación del agua que se agregó, así como de los subproductos se realiza por decantación y una práctica muy sencilla para evaluar cuando el agua deja de extraer jabón es agregando un poco de una solución de fenoftaleina hasta que el agua desechada deje de virar a color rosa (figura 4.13).



Figura 4.13.-Lavado del biodiesel

4.9.3 ELIMINACION DE JABON CON SILICA

Esta opción de remoción es más sencilla, pues una vez montado el dispositivo de vacío, la sílica puede ser incorporada por succión con el vacío del equipo. Si se produce espuma, hay que cortar el vacío por 15 minutos y reconectarlo manteniendo la agitación y la temperatura de operación por al menos 15 minutos, finalmente filtrar (figura 4.14).

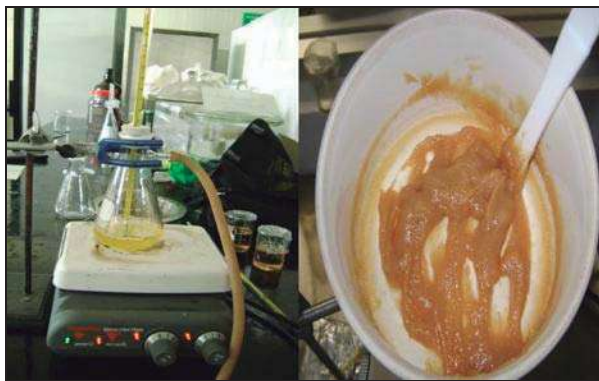


Figura 4.14.- Tratamiento con sílica

4.10 DETERMINACION DE CALIDAD DEL PRODUCTO TERMINADO

Parte de este trabajo es evaluar el producto obtenido, mediante los análisis básicos que nos den información sobre el comportamiento y desempeño esperado dentro de un motor o una caldera de combustión, los resultados son discutidos en el capítulo 5 y todos los parámetros fueron comparados con los estándares de la ASTM.

4.10.1 GLICERINA LIBRE Y GLICERINA TOTAL

Determinar el nivel de glicerina enlazada y no enlazada presente en el combustible viene a ser un factor importante en la determinación de la calidad, ya que niveles de glicerina libre altos pueden causar problemas de depósitos en el inyector debido a los compuestos inorgánicos y jabones que se acumulan en la glicerina. Niveles bajos de glicerina enlazada indican que se ha producido un alto grado de conversión en el aceite y se ha formado gran cantidad de metilesteres. La presencia en cualquier forma de la glicerina normalmente se debe a una mala purificación del biodiesel. La metodología de esta evaluación, se encuentra en el apéndice VI.



Figura 4.15.- Determinación de glicerol libre y glicerol total

4.10.2 PODER CALORIFICO

Puesto que la intención es obtener trabajo a partir del calor que aporta el biodiesel, esta prueba es clave para conocer si este biodiesel puede sustituir al diesel, los antecedentes mencionan que el resultado esperado debe ser no menos del 10% del calor que aporta el diesel, por lo que se determinó hacer una prueba con el diesel y con un biodiesel comercial obtenido de la industria Propalma[®], y comparar con las especificaciones de la ASTM, los cálculos se harán con un equipo tipo **Oxigen Bomb Calorimeter 1341.Parr[®]** (ver figura 4.16), la técnica se encuentra en el apéndice XI.



Figura 4.16.- Bomba calorimétrica

4.10.3 VISCOSIDAD CINEMATICA

El biodiesel debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debida a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, le da características de lubricidad al sistema de combustible. Por otra parte también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características de inyección. Los cálculos se realizaron en un reómetro **Brokfield Engineering[®]** modelo **RheocacL V1.41**.



Figura 4.17.- Reómetro para la determinación de la viscosidad

4.10.4 ESTABILIDAD OXIDATIVA

Puesto que generalmente los combustibles son almacenados en depósitos que por lo general están sometidos a cambios bruscos de temperatura. La oxidación de un combustible suele venir acompañada de la formación de gomas solubles e insolubles que pueden actuar de la siguiente manera:

- Gomas insolubles.- Problemas de colmatación de filtros.
- Gomas solubles.- Formación de depósitos en la punta del inyector y fallos en las boquillas de los inyectores.

La estabilidad oxidativa suele evaluarse mediante horas rancimat (apéndice X), donde el aceite es sometido a condiciones drásticas de oxidación controlada, el equipo donde se realizaron las pruebas fue un **Rancimat modelo 679 Metrohm** (figura 4.18).



Figura 4.18.- Equipo para medición de estabilidad oxidativa en grasas y sus derivados

CAPITULO 5.- RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se presentan una serie de resultados a fin de tener elementos para definir si es posible obtener un biodiesel de calidad aceptable, además de proponer cual de los procesos propuestos es el más adecuado.

En la tabla 5.1 se muestra como se cargaron los reactores en base a la metodología propuesta en la sección 4.1 y los porcentajes reportados están referidos a la cantidad de aceite tratado en peso.

Tabla 5.1.- Tratamientos de reacción

Tabla 3.1: Tratamientos de Reacción					
Reactor	Pre-tratamiento		Reacción	Purificación	
	No. de lavados	Sílice (%)	NaOH (%)	No. de lavados	Sílice (%)
1	0	0.3	1	0	0.2
2	6	0	1	5	0
3	0	0	1	0	0.2
4	6	0	0.5	3	0
5	0	0	0.5	0	0.2
6	0	0.3	0.5	0	0.2
7	0	0	1	5	0
8	0	0	0.5	4	0.2

5.1 CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

A continuación podemos ver en la tabla 5.2, los parámetros de calidad de la materia prima antes de refinar y después de refinar.

Tabla 5.2.- Caracterización fisicoquímica de la materia prima.

ANALISIS	OLEINA USADA	OLEINA REFINADA Y TRATADA CON AGUA	OLEINA REFINADA Y TRATADA CON SÍLICA
%AGL	0.352	0.1247	0.054
Valor ácido (mgNaOH/mg)	0.703	0.2481	0.10746
VI (g I ₂ /g)	56.21	56.18	56.23
VP(meq/kg)	1.4	0.5	0.5
PF (°C)	24.8	24.6	24.8
Fósforo (ppm)	0.62	NP	NP
%Humedad	3.7	0.3	0.3
%Impurezas	4.2	NP	NP

En resumen el factor determinante para requerir un pretratamiento es la cantidad de ácidos grasos libres, el cual para la catálisis básica no debe ser mayor del 0.5% (Freedman y col., 1984), para este caso no es necesario realizar una neutralización para poder transésterificar directamente el aceite, sin embargo, se realiza una neutralización a la mitad del lote tratado donde

como se podrá observar disminuye la cantidad de AGL inclusive baja más con el tratamiento con sílica debido a que al momento de secar el aceite en el proceso de refinación típico, pues pese a que se hizo en condiciones de vacío hubo hidrólisis durante este proceso, cosa que no ocurre con la sílica ya que nunca ponemos en contacto mas del 1% de agua con el aceite en condiciones de alta temperatura.

El fósforo y otros metales deben encontrarse por debajo de 1ppm (ASTM D6751-02) para evitar posible abrasión en los equipos de combustión interna, y como se muestra en la tabla 5.3, la materia prima no tiene ningún problema para cumplir con esta especificación, no obstante si se hace una refinación, si existe una remoción con la que podríamos considerar prácticamente nulos la presencia de fosfátidos y trazas metálicas en el aceite.

Tabla 5.3.- Resultados del ICP, para la evaluación de oleína

Página 1 de 1

Metodo aceite LD2@720/725/730/735-ES@Quant@. Informe Tabular 16/07/2007, 02:10:27 p.m.

Nombre muestra	P 185.878	Ca 317.933	Ca 396.847	P 214.914	Mn 259.372	Cu 224.700
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blanco	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Patrón 1	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800
Patrón 2	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510
Patrón 3	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078
E2	1.08055	1.09606	1.20355	0.955729	1.12760	1.10958
BLANCO	-0.074284uv	-0.049396uv	-0.112721uv	0.002546uv	-0.057491uv	-0.036435uv
E1 POO QUEMADA S/R	0.629007	-0.087827uv	-0.598514uv	1.15731	-0.581319uv	-0.307955uv
E2 POO QUEMADA REF	-0.306809uv	-0.599738uv	-1.34042uv	0.133294	-0.739127uv	-0.422363uv

Nombre muestra	Ni 227.021	Cu 327.395	Fe 259.940	Mg 280.270	Cr 283.563	Cr 205.560
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blanco	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Patrón 1	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800
Patrón 2	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510
Patrón 3	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078
E2	1.09585	1.13042	Sin cal	1.12486	1.13249	1.13798
BLANCO	-0.042749uv	-0.052954uv	Sin cal	-0.061707uv	-0.034500uv	-0.037342uv
E1 POO QUEMADA S/R	-0.446174uv	-0.485912uv	Sin cal	-0.564437uv	-0.354236uv	-0.387936uv
E2 POO QUEMADA REF	-0.576170uv	-0.627830uv	Sin cal	-0.734277uv	-0.452442uv	-0.488143uv

Nombre muestra	Pb 283.305	Ni 216.555	Cr 267.716	Mn 257.610	Pb 220.353	Mg 279.553
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blanco	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Patrón 1	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800
Patrón 2	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510
Patrón 3	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078
E2	Sin cal	1.09641	1.12920	1.13160	Sin cal	1.19640
BLANCO	Sin cal	-0.041147uv	-0.036610uv	-0.058632uv	Sin cal	-0.098742uv
E1 POO QUEMADA S/R	Sin cal	-0.420717uv	-0.367971uv	-0.592226uv	Sin cal	-0.916955uv
E2 POO QUEMADA REF	Sin cal	-0.511467uv	-0.462293uv	-0.750509uv	Sin cal	-1.17183uv

Nombre muestra	P 253.561	Cu 324.754	Fe 238.204	P 213.618
	ppm	ppm	ppm	ppm
Blanco	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Patrón 1	0.104800	0.104800	0.104800	0.104800
Patrón 2	1.00510	1.00510	1.00510	1.00510
Patrón 3	10.0078	10.0078	10.0078	10.0078
E2	1.07914	1.13265	Sin cal	1.08398
BLANCO	-0.054890uv	-0.052163uv	Sin cal	-0.073576uv
E1 POO QUEMADA S/R	0.172514	-0.479036uv	Sin cal	0.344180
E2 POO QUEMADA REF	-0.676020uv	-0.634416uv	Sin cal	-0.707823uv

data file C:\KROM011\DATA\KROMT00005 2007112500012.D
Sample Name: KCO Osmolm

=====
Acq. Operator : Kalliana
Acq. Method : MS/MS
Injection Info : 09/11/2007 17:49:35 p.m.
Seq. Size : 6
Location : 455
Injection : 1
Inj. Volume : 0.5 µl
Acq. Method : C:\KROM011\METHODS\KROMT00005.M
Last changed : 09/11/2007 12:11:33 p.m. by J Carlton
Analysis Method : C:\KROM011\METHODS\KROMT00005.M
Last changed : 12/11/2007 16:22:39 p.m. by joan
(modified after loading)
Method Info : metodo de analise

=====

Time

Response

35.121

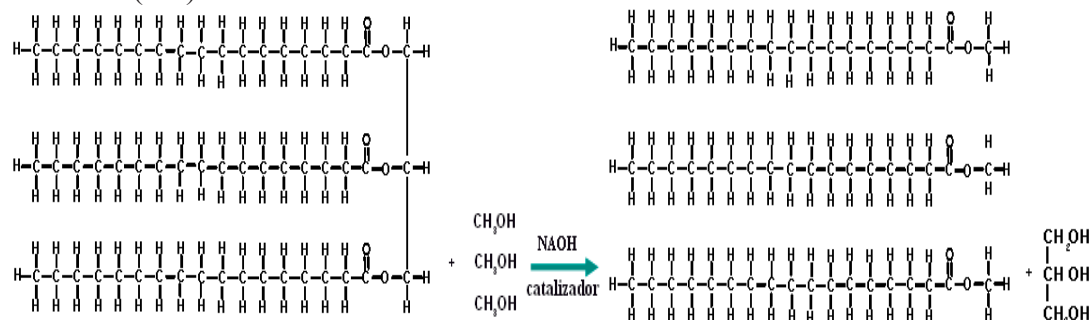
45.121

55.121

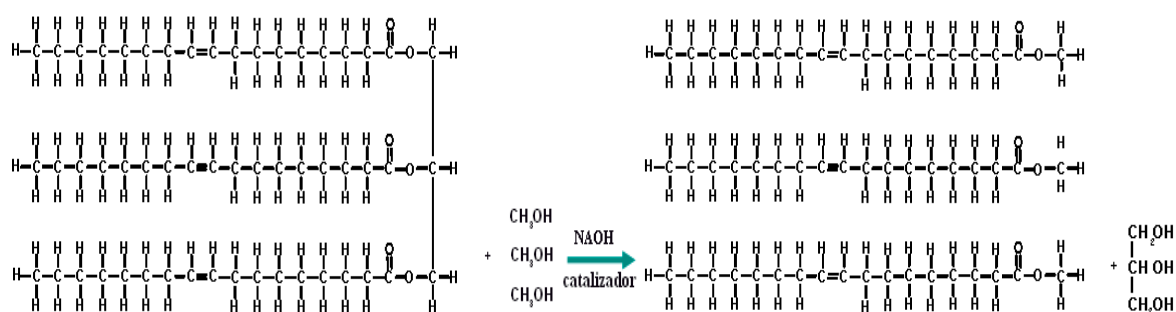
De acuerdo a estos resultados las reacciones que se llevaran acabo durante la transesterificación son:

[illegible]

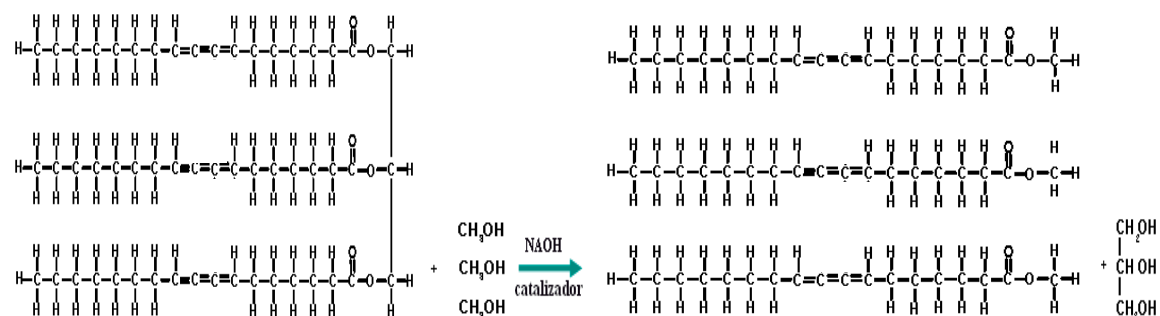
Esteárico (5%)



Oléico cis (45%)



Linoléico (10%)



Y en proporción mas baja los ácidos grasos láurico y mirístico (0.35 y 0.92 respectivamente).

5.3 DETERMINACION DE TEMPERATURAS DE OPERACION PARA LA SILICA

La metodología seguida es secar a vacío el aceite después de la refinación química, y agregar el 0.3% de sílica según las recomendaciones experimentales facilitadas por Marín (2007), se agita por 15 minutos a 600 rpm, el experimento inicio a una temperatura de 24 °C y paulatinamente se fueron probando temperaturas en incrementos de 10 °C hasta 110 °C.

La variable de respuesta es solamente las ppm de jabón, solo en caso de que se usará aceite crudo o aceite parcialmente hidrogenado si sería interesante realizar los comportamientos de adsorción para la presencia fósforo, y de metales como el níquel que es el catalizador normalmente usado para la hidrogenación de grasas.

En cuanto a la remoción de jabón después de neutralizar los AGL y partiendo de 150 ppm de jabón, los resultados fueron aceptables para una temperatura de operación de entre 70-90 °C (figura 5.2), las condiciones de vacío de -60 mm de Hg, por arriba de los 100 °C como lo podemos observar los niveles de jabón aumentan rápidamente. Esto es debido a la evaporación del agua fuera de la sílica y simultáneamente de los materiales polares como el jabón, que una vez que estuvieron atrapados en la sílica, regresan al aceite por causa de el rompimiento térmico de los enlaces que los mantenían adheridos a la sílica, esto nos hace pensar en la necesidad de buscar una temperatura donde se encuentren en equilibrio la presencia de agua y materiales polares en la sílica y la temperatura a la cual la presencia de jabón se disminuye al máximo es de 70 a 90 °C (ver figura 5.2).

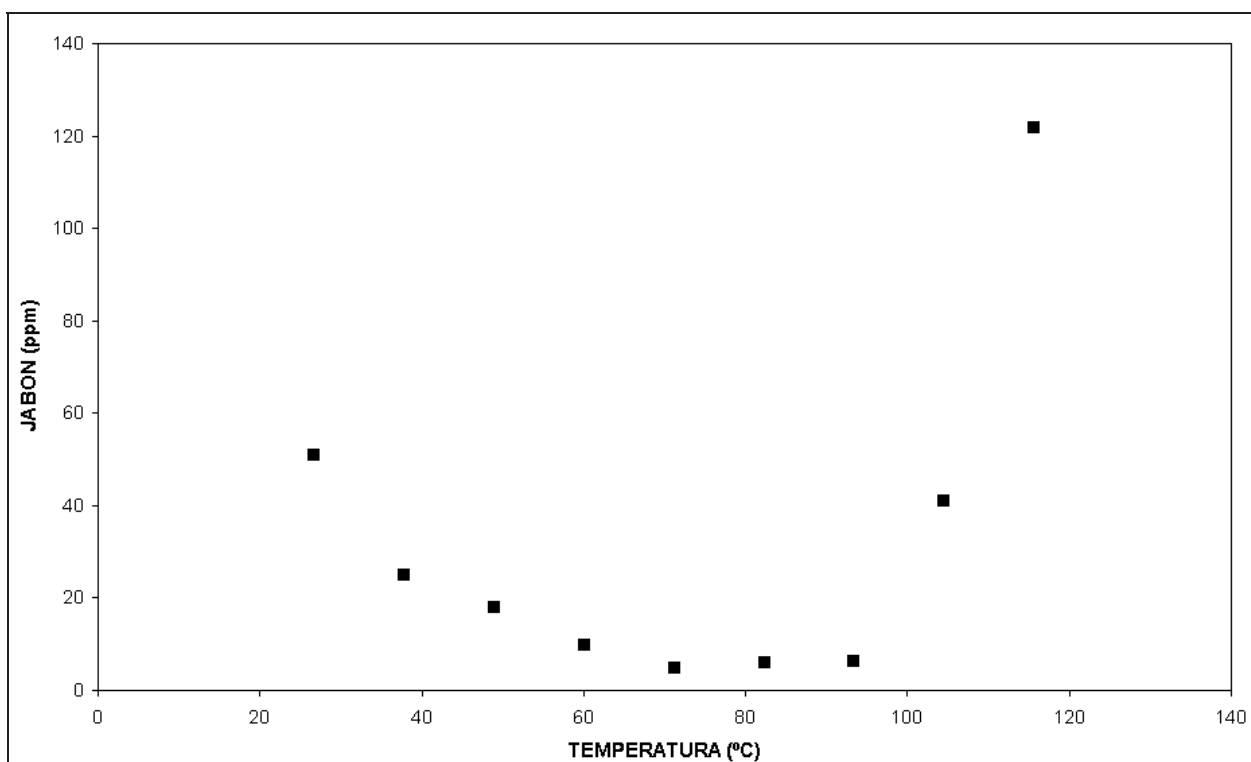


Figura 5.2.- Adsorción de jabón a diferentes temperaturas para la refinación de aceite

En cuanto a la cantidad, las pérdidas de aceite durante la refinación son de alrededor de 10% usando agua y usando sílica se reducen a 6%. Es lógico que existan pérdidas de aceite ya que una parte de ellos se están convirtiendo en jabones sin embargo algo interesante en relación con la calidad en esta etapa es que para el aceite tratado con agua la cantidad de AGL se reduce en menor proporción que con el aceite tratado con sílica.

Tabla 5.4.- Resultados de la refinación

	%AGL	%PÉRDIDAS
Tratado con agua	0.1247	10
Tratado con sílica	0.054	6

En la purificación de biodiesel las condiciones son 0.2% de sílica, y el mejor desempeño fue entre las temperaturas de 90 - 110 °C, y un vacío de -60 mm de Hg, cabe mencionar que puesto que el biodiesel antes de la purificación presentaba 95 ppm de jabón se bajo la adición de sílica además de que a nivel industrial para este proceso y debido a la efectiva remoción de jabón, no es necesario lavar, basta con agregar la sílica y removerla mediante un filtro de marcos.

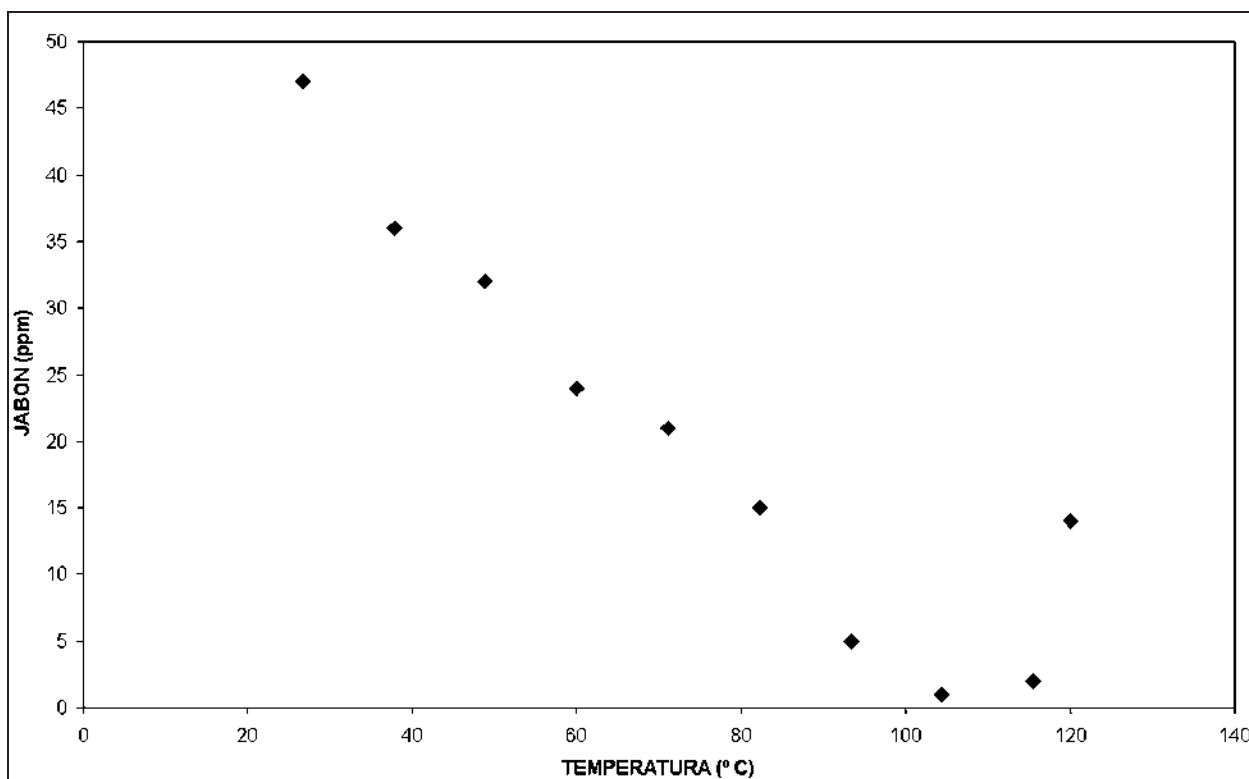


Figura 5.3.- Adsorción de jabón a diferentes temperaturas para la purificación de biodiesel

Las pérdidas promedio de biodiesel son:

Tabla 5.5.- Pérdidas de biodiesel durante la purificación

	%PÉRDIDAS
Tratado con agua	16
Tratado con sílica	9

5.4 GLICERINA LIBRE Y GLICERINA TOTAL

Como se puede ver en la tabla 5.4, el glicerol libre se encuentra por encima de la especificación (ASTM D6584, 0.020% máximo), lo cual nos indica que se debió dejar mayor tiempo de reposo después de la reacción para permitir una correcta separación de las fases (metil éster-glicerol) incluso una centrifugación o solidificación del glicerol a 4 °C para después separarlo del metil éster sería más efectiva (Sánchez, 2003) aunque industrialmente los costos de producción se incrementarían considerablemente, en cuanto al glicerol total para todos los tratamientos se cumplen con la especificación (ASTM D6584, 0.24% máximo), lo cual nos hace pensar que tendremos altas conversiones en la reacción esto suena alentador.

Tabla 5.6.- Determinaciones de glicerol en el biodiesel

REACTOR	GLI-TOTAL	GLI-LIBRE
1	0.0829	0.0661
2	0.0413	0.0175
3	0.0723	0.0191
4	0.1012	0.0762
5	0.0690	0.0350
6	0.0763	0.0380
7	0.0980	0.0510
8	0.0960	0.0540

5.5 PODER CALORIFICO

Los cálculos de acuerdo al apéndice XI, para iniciar se procedió a estandarizar el equipo: donde se uso una pastilla de ácido benzoico con las siguientes especificaciones.

$$H = 6318 \text{ cal/g} = 26.454 \text{ MJ/kg} = 11373 \text{ Btu /lb}$$

$$m = 1.0473\text{g}$$

El incremento de la temperatura como se puede observar en la figura 5.4 es:

$$t = 3.047 \text{ °C}$$

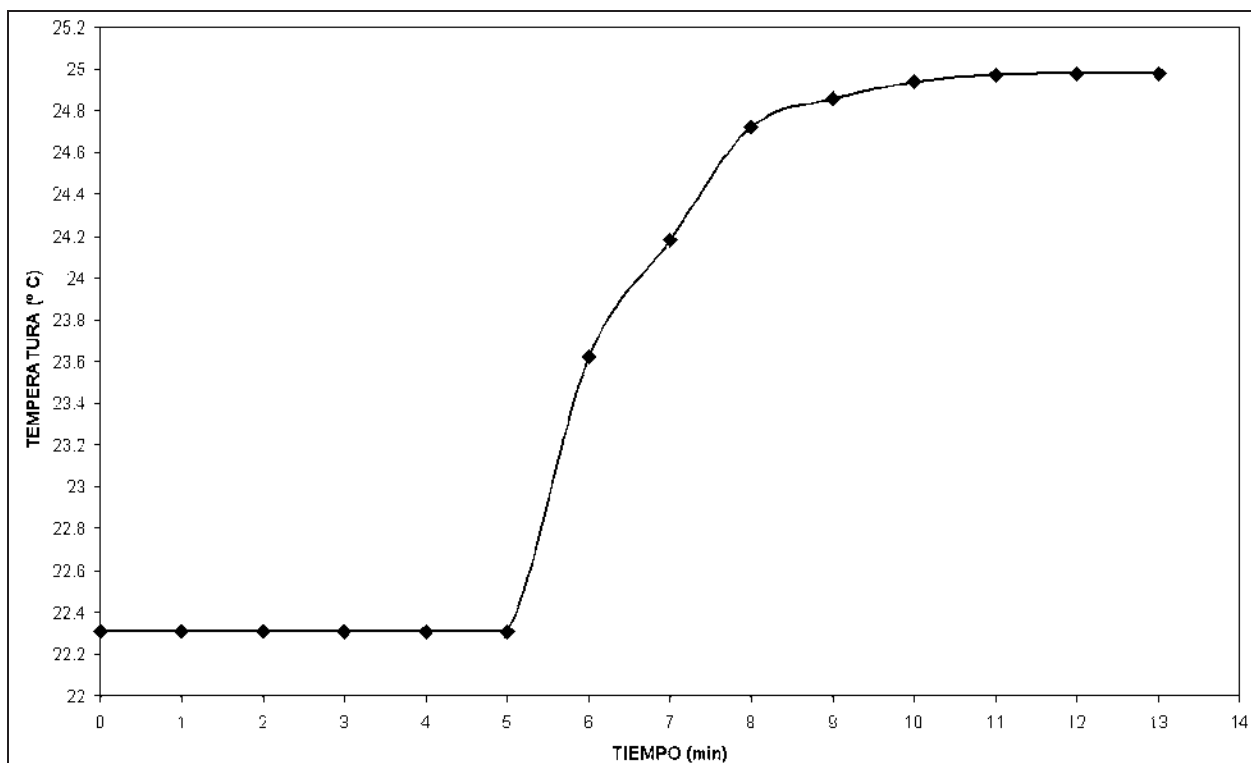


Figura 5.4.- Combustión de ácido benzoico para estandarizar el equipo

Considerando la corrección para el calor de formación del ácido nítrico y del hilo quemado tenemos que:

$$e_1 = (1 \text{ ml}) \cdot (1 \text{ cal/ml}) = 1 \text{ cal}$$

$$e_2 = (8 \text{ cm}) \cdot (2.3 \text{ cal/cm}) = 18.4 \text{ cal}$$

$$W = \frac{(H \cdot m) + e_1 + e_2}{t} = \frac{(318 \text{ cal/gr} \cdot 1.0473) + 1.0 \text{ cal} + 18.4 \text{ cal}}{3.047^\circ \text{C}} = 2485.48 \text{ cal/}^\circ \text{C}$$

Para el biodiesel de oleína la gráfica de combustión es (ver figura 5.5):

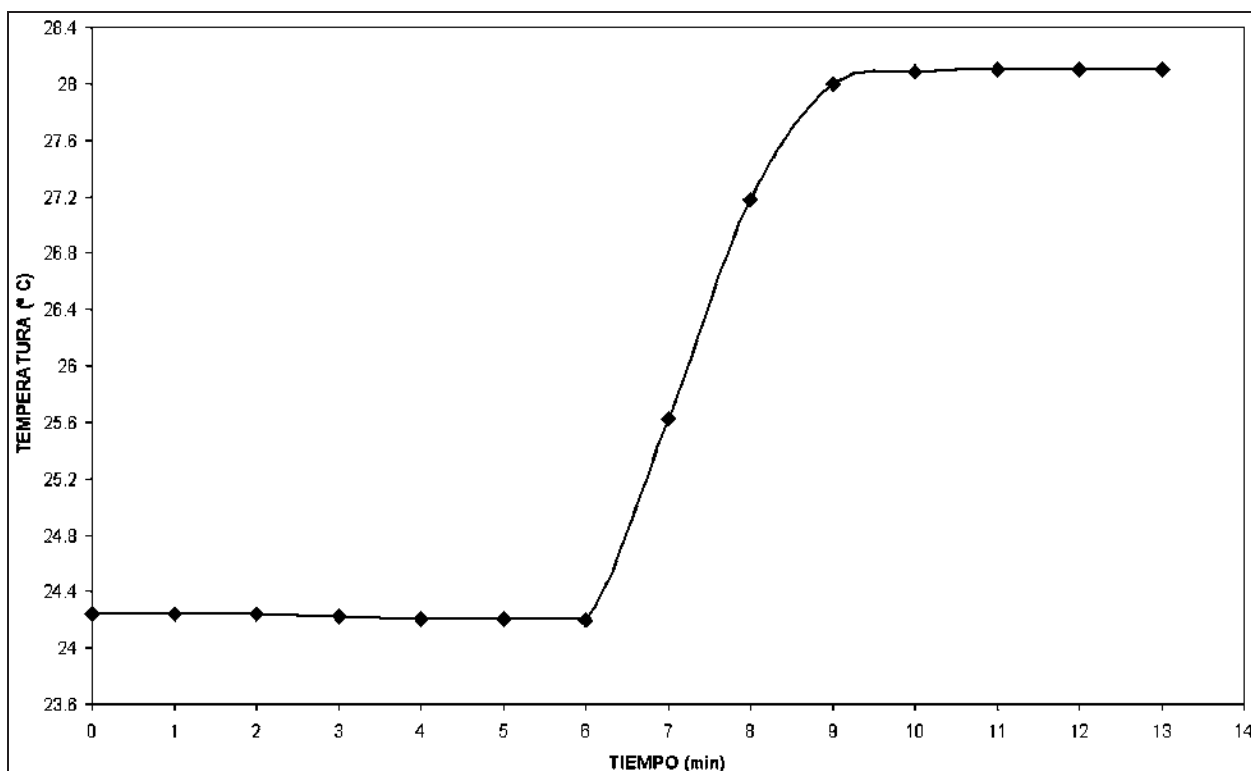


Figura 5.5.- Combustión de biodiesel obtenido

Por lo tanto el poder calorífico es:

$$HV = \frac{\Delta T * W}{M} = \frac{1.9 * 2485.48 \text{ cal/}^{\circ}\text{C} - 0.5 \text{ cal} - 19.55 \text{ cal}}{1.0227 \text{ g}} = 9458.655 \text{ cal/g}$$

En unidades de MJ/ kg

$$HV = 39.604 \text{ MJ/kg}$$

Para el biodiesel comercial y el diesel se obtuvieron las siguientes gráficas de combustión:

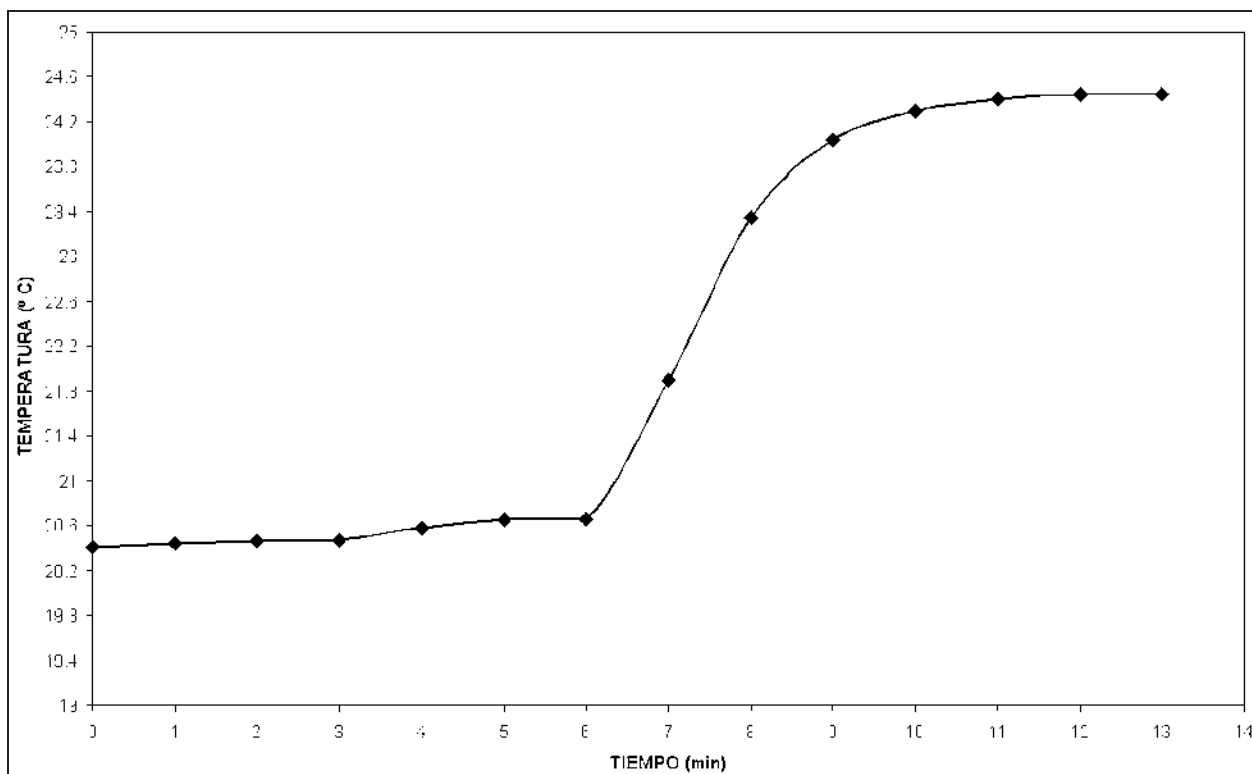


Figura 5.6.- Combustión de biodiesel comercial

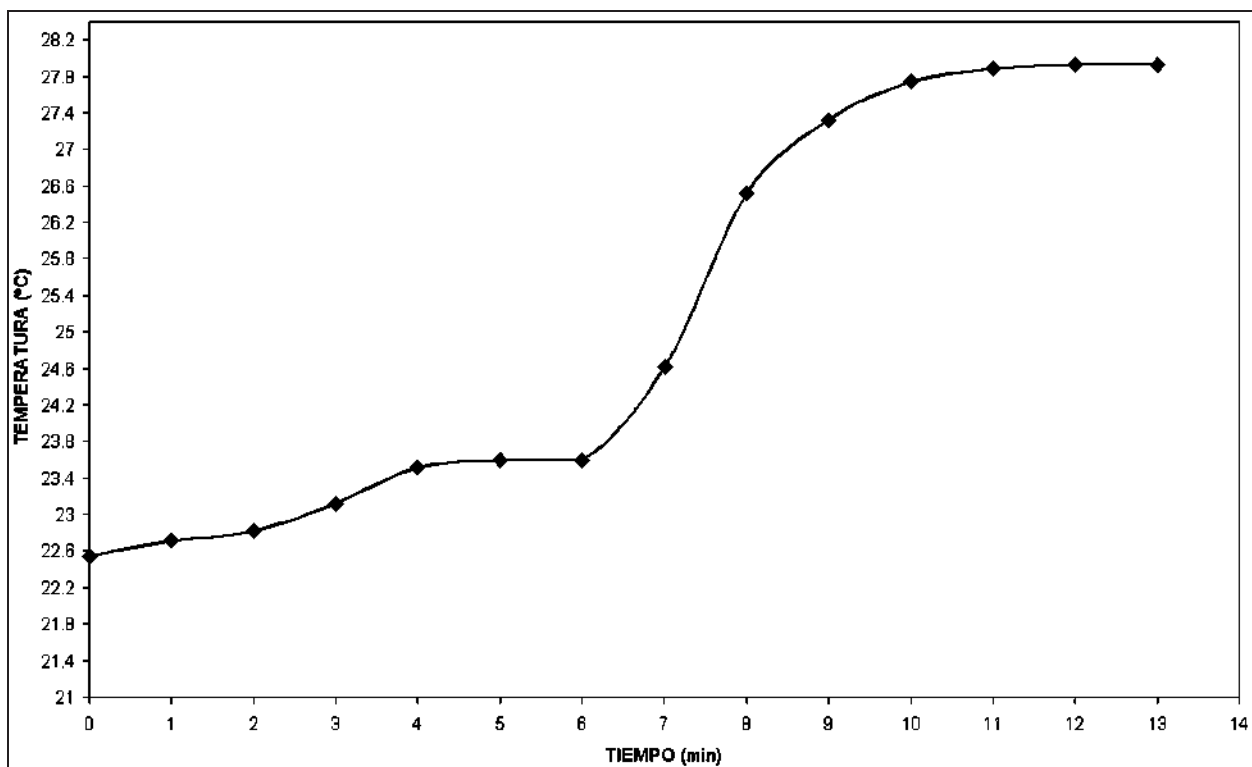


Figura 5.7.- Combustión de diesel

Mediante el mismo procedimiento de cálculo se obtuvieron los siguientes resultados y se compararon con los estándares de la ASTM:

Tabla 5.7.- Cálculos de poder calorífico

COMBUSTIBLE	HV(MJ/kg)	ASTM D240-92 (MJ/kg)
Biodiesel de oléina	39.604	37.30 - 40.70
Biodiesel comercial	38.382	37.30 - 40.70
Diesel	43.984	45.5

En base a estos resultados el biodiesel preparado de oleina de freído, el calor obtenido si es parecido con el biodiesel vendido comercialmente y el poder calorífico comparado con el diesel es de aproximadamente 9.95% menos lo cual de acuerdo a la teoría esta dentro de los límites establecidos.

5.6 VISCOSIDAD CINEMATICA

El comportamiento con un 98% de confianza se muestra en la tabla 5.6.

Tabla 5.8.- Cálculo de viscosidad cinemática

RHEOCALC V1.41 BROOKFIELD ENGINEERING LABS							
Model: LV		Spindle: CP41		Date: 10/17/07		Time: 00:02	
Sample: BioDis01				File: BIODIS0F.DV3			
#	RPM	Torque %	Viscosity cP	Sh Str D/cm ³	Sh Rt 1/Sec	Temp °C	Time MM:SS
001	5.0	2.4	5.52	0.55	10.0	23.4	02:00
002	8.0	4.0	5.76	0.92	16.0	23.5	02:00
003	10.0	4.8	5.52	1.10	20.0	23.5	02:00
004	12.0	6.0	5.76	1.38	24.0	23.5	02:00
005	15.0	7.4	5.68	1.70	30.0	23.5	02:00
006	20.0	9.9	5.70	2.28	40.0	23.5	02:00
007	25.0	12.2	5.62	2.81	50.0	23.5	02:00
008	30.0	14.8	5.68	3.41	60.0	23.5	02:00
009	25.0	12.1	5.57	2.79	50.0	23.5	02:00
010	20.0	9.7	5.58	2.23	40.0	23.5	02:00
011	15.0	7.1	5.45	1.63	30.0	23.5	02:00
012	12.0	5.8	5.56	1.34	24.0	23.5	02:00
013	10.0	4.7	5.41	1.08	20.0	23.5	02:00
014	8.0	3.9	5.61	0.90	16.0	23.5	02:00
015	5.0	2.2	5.06	0.51	10.0	23.5	02:00

La viscosidad cinemática final para aceites de freído que son transesterificados generalmente están cercanos a los rangos máximos de la especificación (4.7-5.9cSt) como lo indican varias investigaciones (Issariyakul, 2006), por lo que podemos mencionar que no todas las reacciones para este experimento están dentro de este rango pero si tomamos en cuenta que la

temperatura a la que se hizo la prueba es a 23.5 °C y no a 40 °C como lo indica la especificación, podremos considerar que se cumple con la especificación (ver tabla 5.8), sin embargo la viscosidad puede ser mejorada haciendo biomezclas con diesel (3.9 cSt).

Tabla 5.9.- Comparación con el estándar de la ASTM

	Biodiesel	ASTM D445
Viscosidad cinemática a 40 °C (cSt)	5.563-6.307 ¹⁴	1.9-6.0

5.7 CONVERSIONES Y RENDIMIENTOS

La conversión fue evaluada por el laboratorio de ciencias químico biológicas de la UMSNH, mediante un equipo de RMN ¹H (Varian, modelo Mercury a 200 MHz) y de acuerdo al artículo publicado por G. Gelbard y colaboradores en 1995 quienes con una relación muy sencilla entre las áreas del metóxido A₁ (3.7 ppm), y del metileno A₂ (2.3ppm), integradas a una resolución de 200 MHz. Es posible conocer la conversión aplicando solamente la siguiente ecuación:

$$\%Y = \frac{2A_1}{3A_2} * 100$$

Así por ejemplo para el reactor 1 tenemos la siguiente resonancia:

¹⁴ Fue evaluada a 23.5 °C

La conversión es:

$$\%Y = \frac{2.89}{3.63} * 100 = 93.42$$

En cuanto al rendimiento, fue seguido de forma cuidadosa mediante diferencia de pesos en cada uno de los procedimientos y considerando las pérdidas por transferencia de materia de alrededor de 5%. En la tabla 5.10 se resumen los resultados de conversión y rendimiento para cada uno de los tratamientos.

Tabla 5.10.- Rendimientos y conversiones

REACTOR	CONVERSION (%)	RENDIMIENTO (%)
1	93.428	87.988
2	92.940	84.232
3	90.592	86.048
4	91.068	88.68
5	88.191	95.931
6	91.549	92.032
7	89.892	85.231
8	89.473	86.454

Comparando las conversiones obtenidas en esta experimentación con el trabajo de Freedman y col. en 1984 quienes realizaron transesterificaciones de aceites de girasol, cacahuete, soya y algodón en condiciones similares a las de este experimento (60 °C, 6:1, 0.5%), encontraron que después de 1 hora las conversiones fueron de entre el 93-98%, dado que estamos partiendo de un aceite de freído podemos considerar conversiones satisfactorias después de 1.5 horas dado que la conversión promedio es de 90.32%. Comparando con la tesis realizada por Issariyakul en junio del 2006 quien para diferentes aceites de rehúso alcanzó conversiones entre 60 y 91% después de dos horas de reacción, siendo los aceites con mayor pureza (mayor contenido de triglicéridos) los de conversiones más altas. Las condiciones de operación para la experimentación de Issariyakul fueron (50 °C, 6:1, 1.0%).

Ahora enfocándonos solamente en los procesos donde se somete directamente reacción y posteriormente a purificación (R3, R5, R7 y R8), son los procesos más sencillos y evidentemente más económicos ya que se ahorra la operación de refinación, para los procesos (R1, R2, R4 y R6) no se mejora substancialmente ni la calidad ni el rendimiento respecto al aceite que no pasa por una refinación. Las pérdidas ya sea por lavado o en la torta de filtrado según sea el tratamiento de remoción de jabón, compensan la posible ganancia en la disminución de pérdida por saponificación en la reacción de transesterificación.

En cuanto a la cantidad de catalizador recomendada los mejores resultados son para 0.5%, ya que para un exceso de catalizador (1%) y para el mismo tiempo de reacción las conversiones se mantienen prácticamente iguales.

5.8 RESULTADOS DE ESTABILIDAD OXIDATIVA

Se observó una mayor estabilidad mediante los tratamientos tratados con sílica (R3 y R5), aunque el tratamiento con agua (R7 y R8) también cumple con la especificación mínima como se puede ver en la tabla 5.11.

Tabla 5.11.- Estabilidad oxidativa

	Purificación con sílica	Purificación con agua	prEN ¹⁵ 14112
Estabilidad oxidativa (h)	13.4	6.48	6 mínimo

¹⁵ European Standars

Cabe mencionar que una propiedad importante en el biodiesel obtenido, es su alto contenido de FAME oléico y palmítico, los cuales tienen menos probabilidad de oxidación. Para mantener esta estabilidad el proceso de purificación de biodiesel juega un rol importante ya que el tratamiento de lavado induce hidrólisis lo que no sucede con la purificación usando una sílica. Aunque la estabilidad oxidativa para ambos métodos estuvo por encima de la especificación mínima, el biodiesel tratado con sílica es el de mejores resultados, superando incluso por el doble el tiempo de estabilidad al biodiesel tratado con agua.

Para concluir, la adaptación de la sílica en el proceso de purificación de biodiesel tiene diversos beneficios.

- Proceso simple y confiable
- Reducción en gastos de producción por refinación
- Eliminación de lavado y pérdidas de biodiesel en agua
- Menor costo del proceso (tratamientos de efluentes, energía, tiempo)
- La sílica ofrece fácilmente la opción de eliminar las centrifugadoras secundarias además de recuperarse el jabón al usarse la torta del filtro como soap stock.
- Reduce los efluentes de la planta (los efluentes del producto y de la centrifugadora de filtración).
- Permite la reducción en uso del absorbente y proporciona el retiro superior de los metales y agentes oxidantes.

5.9 DESCRIPCION DEL PROCESOS A NIVEL INDUSTRIAL

En base a los resultados el proceso que se puede plantear a nivel industrial usando una sílica en la purificación del biodiesel es el siguiente:

1. Recepción de materia prima.
2. Se alimenta el aceite a un tanque de reacción donde primero será calentado a 100 °C y vacío, por 40 minutos.

3. Una vez secado bajar la temperatura a 55 °C y se corta el vacío para filtrar (un filtro de marcos facilitara la operación), recirculando hasta presentar menos de 0.5% de partículas suspendidas.
4. Se prepara la solución metóxida (NaOH+Metanol), en un tanque de reacción completamente hermético para evitar inhalaciones mientras se diluye el catalizador completamente (recordar que el metóxido debe estar solamente en fase líquida).
5. Se agrega la solución metóxida y se mantiene la temperatura de 60 °C por 2 horas.
6. Terminada la reacción se pasa a un tanque cónico y se le agrega HCl hasta un pH de 7 (esto es para neutralizar el catalizador en exceso), y se deja 40 minutos en reposo o hasta que se formen las dos fases a separar, si es posible tener una mirilla en la tubería de salida se facilitará esta operación.
7. Separar el glicerol.
8. Agregar 0.2% de sílica y calentar a vacío el biodiesel por 20 minutos a una temperatura de entre 90 y 110 °C, si favorecemos el contacto entre la sílica y el aceite mediante un dispositivo de agitación, se observaran mejores resultados.
9. Finalmente cortar vacío y bajar la temperatura a 60 °C, para poder filtrar el biodiesel, medir las ppm de jabón después del filtro, en caso de que aún presente recircular hasta que no se presente jabón.

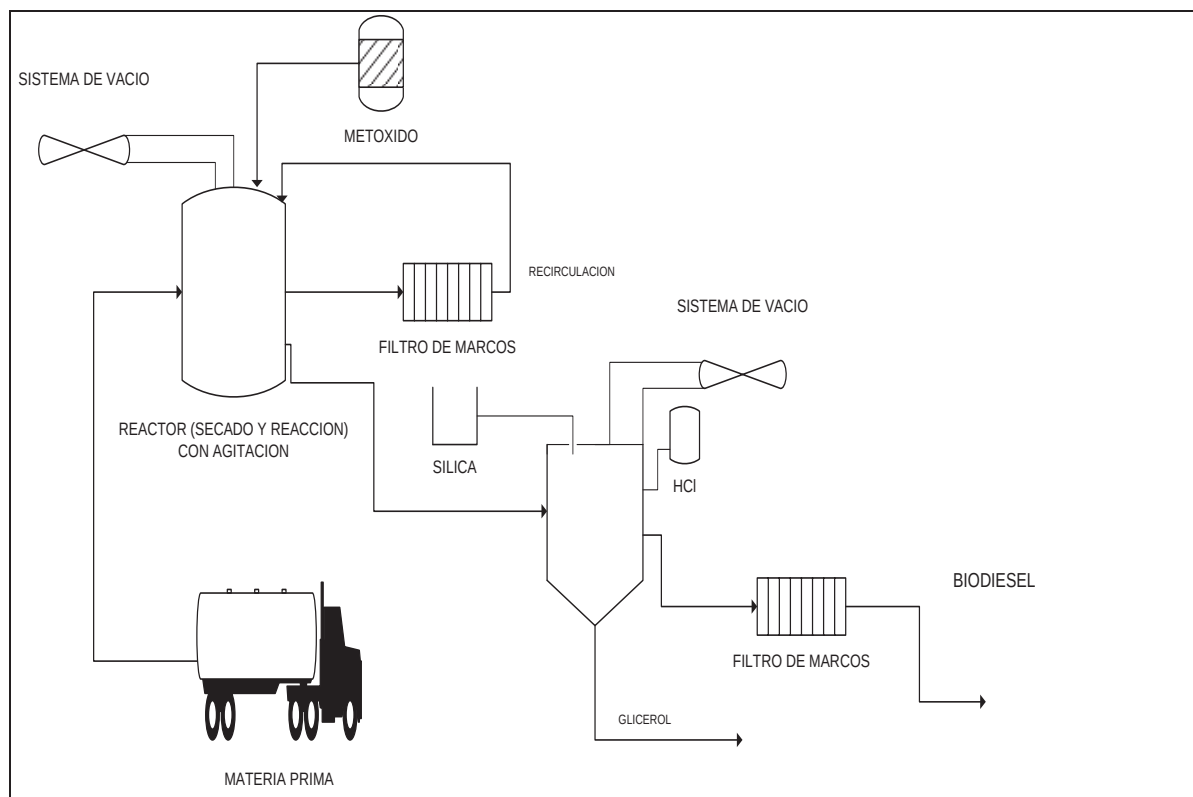


Figura 5.9.-Proceso para la obtención de biodiesel con purificación mediante sílica

CAPITULO 6.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

En este trabajo se demuestra que es posible obtener biodiesel a partir de aceite de oleína desechada en el freído por medio del proceso de transesterificación alcalina, siempre y cuando se realice una serie de pre tratamientos (secado y filtrado), a fin de disminuir al máximo contaminantes que promueve la inhibición de la reacción.

Las condiciones viables técnicamente para la reacción son:

Temperatura de reacción 60 °C, agitación 600 RPM, relación molar de metanol:aceite, 6:1, catalizador (NaOH) 0.5%.

Para cumplir los estándares de calidad con la etapa de purificación para eliminar los remanentes de glicerol, catalizador y principalmente jabón se obtuvo que la remoción de jabón es del 98% ya sea usando sílica o agua en la operación. Empleando lavados, el gasto de agua asciende a mínimo hasta 3 veces el volumen de biodiesel obtenido.

La cantidad de sílica necesaria fue 0.3% del volumen tratado de biodiesel, y la temperatura de operación para una adecuada adsorción de jabón fue entre 90-110 °C. La sílica también demostró, al igual que el agua, ser capaz de remover las trazas de glicerol libre y total que quedan contenidas en el biodiesel.

Para la materia prima que recibió un pretratamiento de refinación, los resultados muestran que la calidad del producto terminado (biodiesel), prácticamente se mantiene igual, y las pérdidas en esta etapa fueron superiores a las pérdidas por transesterificación directa de la materia prima.

Se cumple con las principales características fisicoquímicas a excepción de la conversión y el glicerol conjugado (mínimo 98% y 0.2% máximo respectivamente), no obstante que se realizó experimentación por duplicado y con mayor tiempo de reacción, las conversiones prácticamente permanecieron alrededor de 90%. Pese a esto mediante la adición de aditivos o hacer biomezclas con diesel es posible usar este biodiesel en motores de combustión interna.

Otras propiedades que cumplen los estándares internacionales de calidad son la viscosidad cinemática (5.1-6.3 mm²/seg), poder calorífico (39.60 MJ/kg) y estabilidad oxidativa (lavado 6.63 h, sílica 13.4 h).

6.2 RECOMENDACIONES

A continuación se menciona una serie de ideas que pueden ayudar a mejorar el proceso propuesto.

- Obtener biodiesel a partir de materias primas crudas donde generalmente la cantidad de contaminantes (fosfátidos, fósforo, trazas metálicas etc.) y AGL son mayores, es recomendable realizar una refinación antes de la reacción de transesterificación, donde las variables respuesta son además de las ppm de jabón, el fósforo y las trazas metálicas.
- Desarrollar un método mediante el cual sea posible cuantificar la conversión de manera indirecta, esto puede ser mediante el seguimiento de la cinética de reacción por cromatografía de gases donde las concentraciones de diglicéridos y triglicéridos deben ser conocidas y comparar el cambio de la viscosidad cinemática en función de la conversión. con esto lograremos que de una manera sencilla y más económica sea posible conocer cuando se ha llegado al máximo de conversión.
- Evaluar las condiciones de operación para la purificación del glicerol así como desarrollar nuevas aplicaciones en la destilación extractiva.
- Otra aplicación que puede tener el biodiesel es el ser utilizados como agentes plastificantes para ciertos polímeros de aplicación a bajas temperaturas, según lo cual se indicaría que este tipo de ésteres reemplazan parcialmente al D.O.P (dioctil-ftalato) con lo cual se reducirían los costos del polímero plastificado.

CAPITULO 7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alsberg C., Taylor E., (2000)**, "The Fats and Oils: a General View". <http://journeytoforever.org>.
- Bernardini E., Baquero J., (1981)**, "Tecnología de aceites y grasas", pag. 263-284, Ed. Alhambra.
- Boocock D.G.B., Konar S. K., Mao V. y Sidi H. (1996)**, "Fast one-phase oil- rich processes for the preparation of vegetable oil methyl ésters", Biomass and Bioenergy 11(1), 43-50.
- Boocock D.G.B., Konar S. K., Mao V., Lee C. y Buligan S. (1998)**, "Fast formation of high purity methyl ésters from vegetable oils", JAOCS 75(9), 1167-1172.
- Bulgarelli J. y Sterling F., (2000)**, "Kernel content and income in oil palm ASD Oil Palm Papers", N°21, 13-15.. <http://www.asd-cr.com/ASD-Pub/Bol21/b21-2ing.htm>.
- Campos M., Marcos F., (2001)**, "Los Biocombustibles", Ediciones Mundi-Prensa, pags. 15-73; 243-271.
- Canakci M., Gerpen V., (2001)**, "Biodiesel production from oils and fats whit high free fatty acids. Trans". ASAE 44, 1429-1436.
- Campbell C. J., Laherrere J. H (1998)**, "The End of Cheap Oil", Scientific American.
- Chang, C.C., Wan S.W., (1947)**, "China's motor fuels from tung oil". Ind. Eng. Chem. 39, 1543-1548.
- Connemann L., Fischer O., (1999)**. "Biodiesel Processing Technologies and Future market development".
- Costa N., Rossi L., Zagonel G., Ramos L., (2000)**, "Producto de Biocombustivel alternativo ao diesel atraves de transterificao de oleo de soya usado em frituras". Quim. Nova 23, 531-537.

Erickson D. (1990), World Conference “Proceeding Edible Fats and Oils Processing”, American Oil Chemist Society, USA.

Fangrui Ma, Millford A. H. (1999). “Biodiesel production review”. Bioresource Technology 70, 1-15.

Felizardo P, Neiva M. J., (2006), “Production of diesel from waste frying oils”, departament of chemical engineering, Instituto superior técnico de Lisboa, Journal el Sevier, 487-494, Portugal.

Formo M. W., (1954), “Ester reactions of fatty materials”. J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 548-559.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., (1984). “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”. J. Am. Oil Soc. Chem. 61, 1638–1643.

Freedman, B., Buterfield, R. O., Pryde, E. H., (1986), “Transterification kinetics of soybean oil”. JAOCS 63, 1375-1380.

García T. Nicolás (2007), “Reportes mensuales 2007”, departamento de control estadístico y producción AAK[®] México.

Gerpen J. V and Shrestha Dev., (2005), “Biodiesel Energy Balance”, Departament of biological and agricultural Engineering, University of Idaho.

Haas M. J., McAloon A. J. and collaborators, (2006), “A process model to estimate biodiesel production costs”, Bioresource Technology No.97, Page 671–678, US Department of Agriculture.

Issariyakul T, (2006), Thesis “Biodiesel Production from Frier Grease”, University of Saskatchewan Saskatoon.

Leake J., (2006), “Sorbsil sílicas, edible oil operation training”.

Lotero E., (2005), “Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis” department of chemical engineering, Clemson University, Clemson, South Carolina 29634-0909. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 5353-5363.

Marín A. G. (2007), Sales Representative, W. R Grace Holdings[®], S.A de C.V. Av. Isidro Fabela S/N Parque industrial 52600 Santiago Tianguisquitengo, México.

Mattil K., Norris F., (1964), “Bailey's Industrial Oil and Fat Production”. John Wiley & Sons third edition, pp 3-249,.

Nelson LA, Foglia TA, Marner W. N., (1996), “Lipase-catalyzed production of biodiesel”. J. Am. Oil Chem. Soc. **73**: 1191–1195.

Nouredдини, H., Zhu, D., (1997). “Kinetics of transesterification of soybean oil”. J. Am. Oil Soc. Chem. **74**, 1457–1463.

Peterson C.L., Auld D.L., (1983), Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. JAOCS **60**, 1579±1587.

Morrison R., Boyd R., (1987), “Química Orgánica”, Addison-Wesley Iberoamericana Quinta Edición, pp 1241.

Sánchez P. J., (2003), Tesis sobre “Producción y caracterización de biodiesel para su uso en motores diesel de combustión interna”, ITESMO, Campus Monterrey.

Schwab, A.W., Bagby, M.O., (1987), “Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils”. Fuel **66**, 1372±1378.

Srivastava A., Prasad R. (2000), “Triglycerides based diesel fuels; Renewable & Sustainable Energy Reviews”, Vol 4, pp 111-133.

Shay E.G., (1993), Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. Biomass and Bioenergy **4**, 227-242.

Sonntag N.O., (1979), “Structure and composition of fats and oils. Bailey's industrial oil and fat products”, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D. John Wiley and Sons, New York, p. 1.

Tickell Joshua, (1999), “From the Fryer to the Fuel Tank: The complete guide to using vegetable oil as an alternative fuel”, Tickell Energy Consulting, Sarasota Florida.

Tomasevic A. V, Marinkovic S. S., (2003), “Methanolysis of used frying oils”. Fuel Process Technology 81:1–6.

Treybal R.E, 3ra edition., (1981), mass transfer operations “adsorbing and ion exchange”, pp. 581-582, McGraw-Hill Int. Boccok Co.

Vicente G., Martínez M., Aracil J. y Esteban A. (2005). “Kinetics of sunflower oil methanolysis”, Ind. Eng. Chem. Res.44, 5447-5454. Citado por Issariyacul 2006.

Wright H.J., Segur J.B., (1944), “A report on ester interchange”. Oil and Soap 21, 145±148.

Zhou W., Konar S. K., Boocock D. G., (2003). “Ethyl ester from the single-phase base catalyzed ethanolysis of vegetable oils”, JAOSC 80(4), 367-371.

Zhang Y., Dube M. A., McLean D. D., Kates M., (2003), Bioresouers Technol. 89-1.

Kahraman B., (2005), “Biodiesel as an alternative motor fuel”. Journal Elsevier. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Review pp 1-12.

Katschmitt M., G. Reinhardt and T. Stelzers. February (1997), “Información general del ciclo de vida del biodiesel”, National Biodiesel Board (USA), http://www.biodiesel.org/pdf_files/LifeCycleSummary.PDF

Keim G.I., (1945). “Process for treatment of fatty glycerides”. US Patent 2, 383-601.

Khan A. K. (2002). Thesis “Research into biodiesel kinetics & catalyst development”, University of Queensland. Australia. Pag. 11-16.

Kusdiana D. y Saka, S. (2000), “Kinetics of transterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol”. Fuel 80, 693-698.

CAPITULO 8.- APENDICES

APENDICE I

PORCENTAJE DE ACIDOS GRASOS LIBRES EN GRASAS Y ACEITES (AGL)

OBJETIVO

Este procedimiento establece la metodología a seguir para determinar la cantidad de ácidos grasos libres presentes en un aceite vegetal en cualquier etapa del proceso.

ALCANCE

Aplicable a todos los aceites y grasas vegetales y animales, crudos o refinados. Incluyendo aceites marinos.

FUNDAMENTO

La acidez, o cantidad de ácidos grasos libres en una grasa o productos derivados, puede expresarse de diversas formas. Cuando se trata de aceites y grasas comestibles, expresar la acidez en por ciento de ácidos grasos libres es conveniente, en tanto que el empleo de índice de acidez o índice de neutralización puede ser más adecuado cuando se trata de ácidos grasos y jabones comerciales (Mehlenbacher, 1977).

El índice de acidez se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de grasa. El índice de neutralización es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de ácidos grasos. El porcentaje de ácidos grasos libres, expresado como ácido oléico, es igual al índice de acidez dividido entre 1.99.

Puesto que los ácidos grasos son ácidos débiles, es necesario emplear una base fuerte, tal como el hidróxido de sodio o de potasio para su valoración. Así mismo, y por la misma razón, el punto de equivalencia estequiométrica, cuando se valoran con una base fuerte, estará en la zona alcalina de neutralidad (pH 7). Por estas razones, la acidez originada por los ácidos grasos libres, se valora con hidróxido de sodio en disolución alcohólica, empleando fenoltaleína como indicador.

La mayor parte de los métodos normalizados especifican actualmente el empleo de alcohol etílico, sin embargo, su empleo tiene algunas desventajas. Las grasas y aceites, así como los ácidos grasos vegetales, son solubles en alcoholes de mayor peso molecular, aunque está demostrado que el isopropanol podría sustituir al etanol como disolvente en la valoración de la acidez libre de las grasas (Jamieson, 1949).

MATERIAL

4 Matraces Erlenmeyer 250 ml

1 Bureta 50 ml

1 Soporte universal

1 Pinzas para bureta

1 Pipeta graduada 5 ml

1 Probeta 100 ml

1 Vaso de precipitado 500 ml

1 Vaso de precipitado 250 ml

3 Matraces de aforación 100 ml

1 Parrilla eléctrica

1 Balanza analítica

REACTIVOS

- Alcohol etílico al 95%. Otro disolvente que puede usarse con aceites vegetales crudos y refinados es el isopropanol, de 99%.
- Solución de hidróxido de sodio (ver concentración en la tabla).
- Solución de fenolftaleína (al 1% en alcohol de 95%).

PROCEDIMIENTO

1. Las muestras deben mezclarse bien y estar completamente líquidas. No calentar la muestra más de 10 °C arriba del punto de fusión.
2. De acuerdo con las especificaciones de la tabla I.1, para determinar el peso de muestra para diferentes rangos de ácidos grasos, pesar lo designado en un matraz Erlenmeyer de 250ml.

Tabla I.1.- Cantidades sugeridas de acuerdo al porcentaje de FAME.

Ácidos grasos libres %	Peso de muestra (gr)	Volumen de alcohol (ml)	Concentración de álcali (N)
0-0.2	56.4	50	0.1
0.2-1.0	28.2	50	0.1
1.0-30	7.05	75	0.25
30-50	7.5	100	0.25
60-100	3.52	100	1

3. Adicionar la cantidad especificada de alcohol neutralizado y unas gotas de indicador.

4. Titular con una solución estándar de hidróxido de sodio, agitando vigorosamente hasta la primera aparición de color rosa permanente, de la misma intensidad del alcohol neutralizado, antes de la adición de la muestra, el color debe persistir por 30 segundos.

CALCULOS

El porcentaje de ácidos grasos, en la mayoría de las grasas y aceites, es calculado como oléico, otros como el aceite de coco y el de almendra de palma (PKO) es frecuentemente expresado como ácido láurico y el aceite de palma es frecuentemente expresado en términos de ácido palmitico.

$$\% \text{ ácidos grasos libres como oléico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 28.2}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ ácidos grasos libres como oléico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 20}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ ácidos grasos libres como oléico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 25.6}{\text{Peso de la muestra}}$$

REFERENCIAS

Mehlenbacher, V. C., (1977). Enciclopedia de la química industrial. Tomo 6. Análisis de grasas y aceites. 1ª. ed. Ediciones Urmo. España. pp. 114-115, 119-120.

Jamieson George S., (1949). Vegetable fats and oils. 2nd. ed. Reinhold Publishing Co. USA. pp. 387-388.

APENDICE II

**METODO DE ANALISIS DE METALES EN ACEITE VEGETAL,
MEDIANTE EL ICP VARIAN 720ICP-ES****OBJETIVO**

Establecer el procedimiento para el análisis de P, Ca, Mn, Mg, Cu, Fe, Ni, Cr y Pb en muestras de aceite vegetal por Espectroscopia de Emisión Atómica – Plasma Inductivamente Acoplado.

INTRODUCCIÓN

La determinación de P en muestras acuosas u orgánicas puede realizarse por diferentes métodos analíticos instrumentales, entre ellos podemos mencionar la técnica de Absorción Atómica, método de Llama, el nivel de concentración que puede determinarse es del orden de 1000 a 10,000 ppm (mg/L), estos niveles de concentración son muy altos para emplear esta técnica en el análisis de P en aceite vegetal.

Otra técnica alterna de Absorción Atómica es Horno de grafito, los niveles de detección son del orden de 2 ppm a 10 ppm, este intervalo aún esta por encima de la concentración máxima esperada en muestras refinadas de aceite vegetal, así que no se recomienda su uso.

El método calorimétrico implica un tratamiento de muestra, se realiza una digestión ácida, el residual es diluido con agua y se realiza una reacción colorida, la intensidad de color producida es medida en el espectrofotómetro de UVVis, el proceso es lento y puede tardar hasta 8 horas reportar los valores de P en las muestras.

El análisis a la espectroscopia de emisión óptica – Plasma Inductivamente Acoplado, que además de analizar P, es muy adecuado para el análisis de otros elementos de interés en el producto final, como ejemplo podemos mencionar que esta técnica puede analizar hasta 72 elementos de forma simultánea. Debido a que el análisis en esta tecnología es muy rápido (de 2 a 3 min. por muestra hasta con 70 elementos) la productividad se incrementa considerablemente para cualquier proceso productivo.

La muestra solo debe ser diluida en un medio orgánico como el Xileno, Metil Isobutil Cetona, Keroseno y otros comercialmente disponibles como el decalinTM.

El sistema mide la intensidad de emisión producida por los átomos al ser introducidos en el plasma a través de un aerosol producido en un sistema de atomización. La intensidad es relacionada con la concentración, obteniendo un valor cuantitativo al comparar esta señal producida con una curva de calibración determinada inicialmente.

Otra razón por la cual se recomienda esta técnica es debido a que sus límites de detección son bastante buenos, comparados con los métodos de Absorción Atómica.

METODO

El método establecido indica que la muestra es preparada como sigue: 0.5 gramos de muestra es diluida en 20 ml con keroseno, se emplea un estándar de 5000 ppm de P para preparar un solo punto de calibración. Del estándar de 5000 ppm se toma 0.5 g y se aforan con 20 ml de Keroseno. La concentración de este estándar es de 125 ppm.

La muestra de aceite vegetal se estima contenga una concentración máxima de 2 ppm de P en la muestra refinada y de 200 ppm máxima en el crudo, los otros elementos se esperan valores máximos indicados en la tabla siguiente:

Tabla II.1.- Concentraciones Máximas permitidas de los diferentes metales en aceite vegetal

Elemento	Refinado (Oleina ppm)	Crudo (Oleina ppm)	Crudo (Soya ppm)
P	2	50	200
Cr	0	0	
Cu	0	0.09	
Fe	0.78	12	
Mg	0.11	13	
Mn	0	1	
Ni	0	0	
Ca	1.88	52	
Pb	0	0	

REACTIVOS

Se emplean los reactivos siguientes para preparar los estándares y la muestra:

Xileno RA (El xileno produce respuesta para P)

Keroseno RA, que no contenga los elementos antes mencionados.

Aceite base (Element Blank Oil) 20 Viscosity

Estándar Conostan S21 de 900 o 50 ppm (peso/peso)

MATERIAL

Matraces volumétricos de 50 ml

Matraces volumétricos de 25 ml

Balanza analítica

Vaso de precipitados de 50 y 100 ml

ANALISIS

La parte crítica del método fue establecer la dilución más adecuada para determinar la concentración máxima en la muestra de aceite refinado, la causa principal son los límites de detección observados en el sistema Varian 720ICPES para el Fósforo y Plomo, los otros elementos no tienen ninguna limitación debido a su alta sensibilidad.

Se evaluaron diluciones inicialmente con Xileno, las diluciones realizadas fueron:

0.5 g en 25 ml de Xileno

1.0 g en 25 ml de Xileno

2.0 g en 25 ml de Xileno

Con keroseno se preparó la siguiente dilución:

2.5 g en 25 ml de Keroseno

Las curvas de calibración del método fue establecida desde 0.05 hasta 10 ppm de los elementos indicados en la tabla III.1, las pruebas iniciales indican que en Xileno contiene una concentración muy alta de P, lo que provoca excesiva curvatura o % de error en la curva de calibración de hasta del 60 %.

Las condiciones de operación en el espectrómetro son las siguientes:

Tabla II.2.- Operación ICP.

Tiempo de retardo (seg)	Plasma (l/min)	Presión Neb (Kpa)	Flujo muestra (ml/min)
45	15	180	0.6
Vel. Bomba (rpm)	Auxiliar (l/min)	Tiempo de lectura (seg)	Oxígeno (ml/min)
15	2.25	3	15

Las líneas de emisión seleccionadas para la determinación de los elementos de interés esta en función de su sensibilidad y de la interferencia espectral que se observa en cada una de ellas, se han seleccionado hasta 4 líneas de emisión para un elemento, de los resultados obtenidos se decide cuales son las más adecuadas para el análisis, estas líneas de emisión se indican a continuación.

Tabla II.3.- Líneas de emisión

Elemento	P (nm)	P (nm)	P (nm)	P (nm)	Ca(nm)	Ca(nm)	Cr(nm)	Cr(nm)	Cu(nm)	Cu(nm)
Longitud	185.878	213.618	214.914	253.561	317.933	396.847	205.560	283.563	224.700	324.754

Elemento	Cu (nm)	Fe (nm)	Fe (nm)	Mg (nm)	Mg(nm)	Mn(nm)	Mn(nm)	Ni(nm)	Ni(nm)
Longitud	327.395	238.204	259.940	279.533	280.270	257.610	259.372	216.555	227.021

Las diluciones realizadas con Xileno presentan variabilidad en las lecturas debido a la igualación de la matriz con aceite base y la variación del volumen de Xileno, se probó inclusive sin agregar aceite base, se observaron valores con variación importante, estos no son confiables para reportar un valor con la seguridad requerida para tomar una decisión.

En la tabla II.4, se indican los valores de intensidad observados en el blanco preparado con Xileno y Keroseno.

Se observa una diferencia importante

Tabla II.4.- Blancos

	P 213.618 nm	P 253.561nm	P 214.914 nm
Diluyente	Intensidad	Intensidad	Intensidad
Xileno	3632.34	564.1	N E
Keroseno	292.598	497.3	51.17

Se considera entonces al keroseno como diluyente para las muestra y los estándares de la curva de calibración, también se observa que para el fósforo (P), no existe una diferencia de intensidad importante con respecto al blanco y el estándar de 0.05 ppm, esto afecta en la linealidad de la curva y se decide entonces partir desde 0.1 ppm.

La curva de Calibración se preparó de acuerdo con la Tabla II.5

Tabla II.5.-Curvas de calibración

Disolución	Concentración (ppm)	Peso del Std (ppm)	Peso Aceite Base	Keroseno (ml)
Blanco	0	0	10	50
Estándar 1	0.1056	0.1056	9.995	50
Estándar 2	1.0041	1.0041	9.0059	50
Estándar 3	10.0215	10.0215	0	50

Curva de calibración preparado a partir de estándar Conostan S-21 de 50 ppm (peso/peso).

Volumen de preparación: 50 ml

Concentración del estándar de partida: 50 ppm

Es posible preparar un estándar de 100 ppm a partir del de 900 ppm, del de 100 ppm preparar la curva de calibración.

La muestra se preparó como sigue:

Peso de Muestra (g)	Volumen de Aforo (ml)
2.5	25

Los resultados de las curvas de calibración para el P se indican en la tabla siguiente

Tabla II.6.-Intensidad en las respuestas de las curvas de calibración

	Concentración (ppm)	P 185.878 (nm)	P 214.914 (nm)	P 253.561 (nm)	P 213.618 (nm)
Blanco	0	33.7967	55.1306	66.3225	331.492
Estándar 1	0.1056	61.3662	81.3662	122.727	503.623
Estándar 2	1.0041	304.359	396.957	531.092	2209.18
Estándar 3	10.0215	2684.03	3804.98	4655.8	18604.4
	Coeficiente	0.99999	0.999965	0.999945	0.999996

Finalmente se prepara la muestra problema como se indica en la preparación de la muestra y se inyecta.

PRECAUCIONES

La curva de calibración debe establecerse a partir de 0.200 ppm para fósforo, esta concentración se encuentra 10 veces por encima del límite de detección calculado, si se establece desde 0.100 ppm será necesario considerar:

El instrumento debe estar atemperado a 35 °C en el policromador y a -35 °C en el detector antes de iniciar los análisis.

Permitir estabilización del sistema Varian 720 ICP ES por 30 min. con el plasma encendido y atomizando keroseno.

Asegurarse de que la muestra sea descargada de forma constante de la cámara de atomización, ajustar la tensión de las tuberías de la bomba peristáltica para evitar pulsaciones que

alteren las lecturas e incrementen el coeficiente de variación en los resultados de concentración cercanos al LD del instrumento.

Las líneas de emisión deberán seleccionarse a las más adecuadas para cada elemento. De las líneas seleccionadas, podemos recomendar lo siguiente:

Fósforo (P)

Eliminar la línea de emisión a 253.561 nm ya que los resultados obtenidos a bajas concentraciones tienen una diferencia importante con respecto a las otras líneas seleccionadas.

Magnesio (Mg)

La línea de emisión a 279.553 nm produce resultados ligeramente más altos a los esperados.

Los otros elementos pueden quedar con las líneas de emisión establecidos.

Se recomienda que las muestras sean analizadas en grupo, esto para ahorrar Argón, no obstante es posible trabajar analizando una sola muestra, esto implica que el instrumento debe estar listo para trabajar, considerando los puntos 1, 2 y 3 arriba indicados.

PREPARACION DE ÉSTERES METILICOS PARA ANALISIS CROMATOGRAFICO

OBJETIVO

Este instructivo provee un medio para preparar ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga, para análisis posteriores de cromatografía como lo indican los métodos oficiales AOCS Ch 2-91 (Cromatografía capilar de aceite de oliva), Ce 1-62 (Cromatografía de grasas y aceites por columna empacada), Cc1b-89 (cis y trans en aceites marinos, por cromatografía capilar).

ALCANCE

Aplicable a grasas comunes, aceites y ácidos grasos con excepción a grasas de leche. Los insaponificables que no son removidos y están presentes en gran cantidad, pueden inferir en subsecuentes análisis.

REFERENCIAS

Anal Chem 38:514 (1966)

J. Chromatog. 247:63 (1982)

Métodos Estándar para análisis de grasas, aceites y derivados de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

APARATOS

- Matraces de ebullición de 50 y 125 ml, de fondo plano o matraces Erlen Meyer con junta 24/40.
- Condensador o enfriador de agua Liebig o West, con chaqueta de 20-30cm. y junta 24/40.
- Embudo de separación de 250 ml.
- Matraces de ebullición de 200 ml.

REACTIVOS

- Reactivo BF₃ (Trifloruro de Boro) en metanol al 12-15%, o comercial al 14 y 15% en solución.
- Hidróxido de sodio 0.5 N en metanol.

- Solución saturada en agua de NaCl.
- Heptano o hexano grado cromatográfico.

PROCEDIMIENTO

De acuerdo a la tabla III.1, pesar el tamaño de la muestra, no se requiere precisión en la pesada, solo necesita ser conocida para determinar el tamaño de matraz y la cantidad de reactivo que debe ser usado.

Tabla III.1.- Peso de muestra y reactivos

Muestra (mg)	Matraz (ml)	NaOH 0.5N (ml)	BF3-Metanol (ml)
100-250	50	4	5
250-500	50	6	7
500-750	125	8	9
750-1000	125	10	12

Poner la muestra de grasa en un matraz de reacción de 50 o 125 ml, adicionar la cantidad especificada de NaOH 0.5N en metanol y un chip de ebullición. Conectar al condensador y calentar sobre un baño de vapor y calentar ligeramente hasta que los glóbulos de grasa queden disueltos. Este paso debe tomar entre 5 y 10 minutos. Adicionar la cantidad especificada de BF₃ en metanol, a través del condensador y dejarlo en ebullición por 2 minutos, finalmente adicionar de 2 a 5 ml de heptano, quitar el condensador y enfriar. Finalmente pasar el contenido del matraz de ebullición a un embudo de separación y separar el heptano del resto de la mezcla, esto es fácilmente ya que la parte del heptano no es soluble con el producto saponificado, y queda en la fase inferior del embudo de separación. La concentración de FAME en heptano es de aproximadamente 0.5%, inyectar 0.2 µl para un análisis usando una inyección split en cromatógrafo de columna capilar.

CROMATOGRAFIA Y CONDICIONES DE OPERACION

Es importante recordar que mediante la comparación entre los tiempos de retención conocidos de un estándar (GLC referencia Standard, Un Chek Prep Inc.) y los de la muestra a identificar. Es uno de los fundamentos de operación de un cromatógrafo.

Los FAME de la mezcla de referencia estándar son cuidadosamente preparadas y pesada. El peso y porcentaje de cada uno de los componentes están certificados para cada ampula de 100 mg. Se realizaron las curvas de calibración para diferentes diluciones del estándar

conocido donde se encuentran todos los ácidos grasos posibles encontrados en cualquier muestra de aceite (figura III.1).

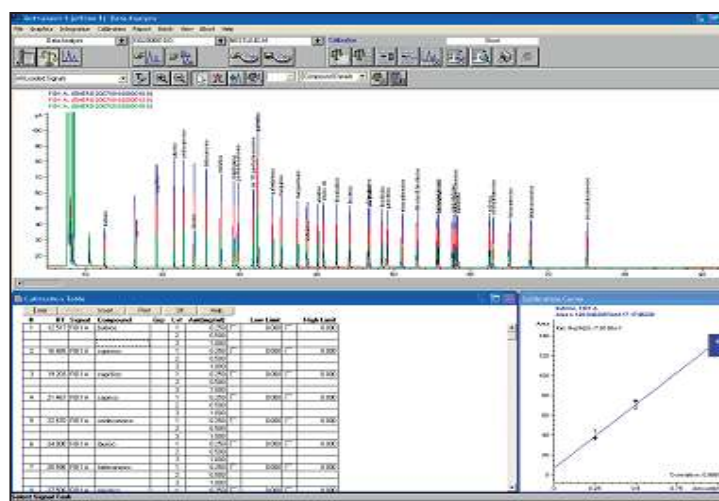


Figura III.1.- Calibración del equipo de cromatografía

La cromatografía de gases para una columna capilar esta equipada con el detector de ionización de flama (FID), la temperatura programable es del rango 50-250 °C. y un multi inyector. El gas de acarreo es Hidrógeno o helio con 99.99% de pureza.

La columna usada es: CP-Sil88, 100% Cianopropil-polisiloxano, de 100 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, 0.25µm de espesor de película, catalogo 7489. Esta columna es usualmente recomendada para el análisis de los ácidos grasos, aunque el análisis es muy largo (60 minutos) además esta columna es recomendada para una óptima separación de los ácidos grasos oléicos y linoléicos en aceites hidrogenados o desodorizados.

Las condiciones de operación son:

Presión de gas de arrastre (Kpa):150

Temperatura del detector (°C): 300

Temperatura del inyector: no calentada

Temperatura inicial (°C): 60

Tiempo inicial (min): 5

Flujo de calentamiento #1 (°C/min):15

Temperatura intermedia #1 (°C): 165

Tiempo intermedia #1 (min): 1

Flujo de calentamiento #2 (°C/min):2

Temperatura intermediaria #2 (°C): no

Tiempo intermediaria #2 (min): no

Temperatura final (°C): 225

Tiempo final (min): 17

Tiempo total de corrida (min): 61

PRECAUCIONES

El hexano y heptano son extremadamente flamables, usar un extractor resulta ser efectivo para las operaciones. Evitar electricidad estática. El reactivo BF₃ en metanol tiene una vida media limitada, aun cuando es refrigerada y en ausencia de luz. El uso de soluciones viejas o muy concentradas puede producir pérdidas apreciables de ácidos grasos poli-insaturados.

APENDICE VI

REFINACION QUIMICA**OBJETIVO**

Este procedimiento establece la metodología a seguir para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un aceite vegetal, con el fin de obtener un valor menor a $\%AGL=0.25$.

ALCANCE

Aplicable a grasas y aceites y ácidos comunes.

MATERIAL

Vaso de precipitados de 2 l

Parrilla de calentamiento con agitación.

Termómetro de mercurio (100 °C)

Agitador magnético

Embudo de separación de 250 ml

REACTIVOS

NaOH grado analítico

Solución de fenoftaleína-etanol al 5%

PROCEDIMIENTO

Preparar una solución al 20% de NaOH aforar con agua, una vez hechos los cálculos de la cantidad necesaria como se vio en la sección 3.3, calentar el aceite y agitar controlando la temperatura entre 70-75°C y agregar la solución de NaOH, mantener agitando a 600 rpm a esta temperatura por 40 min.

Una vez que ha pasado este tiempo suspender el calentamiento y agitación, dejar reposar el aceite por 10 minutos, se observará que el jabón tiende a precipitarse. Se procede a separar el aceite cuidadosamente decantándolo, este aceite se pasa al embudo de separación donde se realizaran lavados con agua caliente (50 °C), al agua de desecho en cada lavado se le agrega un poco de la solución de fenoftaleína, notando un vire a color rosa, lo cual indica aun la presencia de jabón. Continuar los lavados hasta que el vire sea tenue. Aproximadamente 3 lavados.

Pasar el aceite a un vaso de precipitados y secar cuidadosamente, finalmente evaluar la cantidad de FFA mediante la técnica descrita en el apéndice I.

PRECAUCIONES

En caso de no realizar la decantación cuidadosamente es posible que arrastremos mucho jabón el cual al momento de realizar los lavados formaran fuertes emulsiones difíciles de romper entre el aceite y el jabón.

No es recomendable agitar el embudo de separación en el primer lavado ya que por la gran cantidad de jabón es posible que con la agitación formemos emulsiones.

En caso de que se emulsione nuestro aceite agregar no más de 5 ml de una solución de H_3PO_4 al 15% con agua, esto ayudara a romper la emulsión.

ÍNDICE DE YODO Wijs (AOCS Tg1-64)

OBJETIVO

Este método determina el grado de insaturación (número de dobles enlaces) en un aceite vegetal. La insaturación es una propiedad deseable que lo mantiene líquido a bajas temperaturas, pero indeseable en lo que se refiere a estabilidad oxidativa.

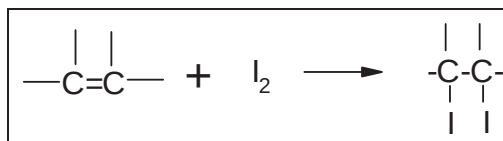
ALCANCE

Aplicable a aceites y grasas vegetales.

FUNDAMENTO

Una propiedad distintiva de los compuestos de carbono no saturados es su capacidad de adicionar halógenos, hidrógeno, sulfocianógeno y sales de mercurio en los enlaces no saturados. Esta propiedad se emplea para la estimación cuantitativa de la insaturación. Otras características relacionadas con la insaturación y utilizadas en alguna extensión en su evaluación son la adsorción espectroscópica ultravioleta, el índice de refracción y la constante dieléctrica.

Los métodos de halogenación, en particular el índice de yodo, son las mediciones más corrientes de la insaturación total. Se supone que la adición de halógeno a los enlaces no saturados es generalmente una simple adición



No obstante, en el caso de compuestos no saturados de cadena larga, tiene lugar simultáneamente, aunque en una menor extensión, una sustitución. La reactividad del halógeno determina, hasta cierto punto, la extensión a la que puede tener lugar dicha sustitución. El orden de reactividad de los halógenos pseudohalógenos con materias grasas no saturadas es el siguiente: $Cl > Br > SCN > I$

El uso del color no es muy satisfactorio debido a su gran actividad que origina la sustitución. El bromo también sustituye, aunque en menor grado que el cloro. El yodo casi sustituye, pero no en cualquier condición de análisis; la velocidad de adición del yodo a los

enlaces no saturados de las grasas y ácidos grasos es demasiada lenta para ser práctica. Las combinaciones de halógenos, tales como los monocloruros y el monobromuro de yodo, poseen las más óptimas propiedades; en consecuencia, cualquiera de los dos son muy usados para medir la instauración total (Mehlenbacher, 1977).

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de los componentes de una grasa. Será tanto mayor cuanto mayor sea el número de dobles enlaces por unidad de grasa, utilizándose por ello para comprobar la pureza y la identidad de las grasas (p.e., el índice de yodo del ácido oléico es 90, del ácido linoléico es 181 y del ácido linolénico 274). A la vez que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados se determinan también las sustancias acompañantes insaturadas, por ejemplo, los ésteroles.

MATERIAL

2 Matraz aforado 500 ml
1 Matraz aforado 1 l
1 Probeta graduada 100 ml
1 Bureta 50 ml
1 Vaso de precipitado 400 ml
4 Matraces Erlenmeyer 250 ml
2 Pipeta 10 ml
1 Frasco ámbar 500 ml
1 Soporte universal
1 Pinzas para bureta
1 Balanza analítica

REACTIVOS

CHCl_3 (cloroformo)
Yodo
KI al 15%
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N (tiosulfato de sodio)
Ácido acético glacial (99.5%)
Almidón

Agua destilada

Preparación del reactivo de hanus

Disolver 13.2 g de yodo en 1 l de ácido acético glacial que no muestre reducción alguna con dicromato ni con ácido sulfúrico. Añadir cantidad suficiente de bromo como para duplicar el contenido de halógeno. El yodo puede disolverse por calentamiento suave, pero la solución debe enfriarse cuando se añade el bromo.

Otra forma de preparar el reactivo de Hanus es la siguiente: disolver 10 g de monobromuro de yodo en 500 ml de ácido acético glacial. Conservar en frascos color ámbar o amarillos, provistos de tapón de vidrio esmerilado.

Preparación de la solución de almidón

Se pesan 2 g de almidón, se agrega un poco de agua hasta formar una pasta homogénea, la cual se diluye con 30 ml de agua y se vierte poco a poco en un litro de agua hirviendo; se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar. Cuando los insolubles se han separado, se decanta la solución y se conserva en frascos de vidrio.

PROCEDIMIENTO

1. Pesar 0.25 g de muestra y colocarla en un matraz o frasco de 500 ml que contengan 10 ml de cloroformo.
2. Añadir 25 ml de la solución de Hanus y dejar reposar durante exactamente 30 min., agitando de vez en cuando.
3. Añadir 10 ml de yoduro potásico al 15%, agitar a fondo y añadir 100 ml de agua hervida y fría.
4. Valorar con tiosulfato de sodio 0.1 N hasta que casi desaparezca el color amarillo. Añadir el almidón y continuar la valoración hasta que haya desaparecido totalmente el color azul.
5. Preparar y realizar simultáneamente con la muestra determinaciones en blanco.

$$\text{Índice de yodo} = \frac{B - S * N * 12.69}{P}$$

Donde:

B = Valoración del blanco.

S = Valoración de la muestra.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato sódico.

P = Peso de la muestra en la parte de la alícuota valorada.

REFERENCIAS

Mehlenbacher V. C., (1977). Enciclopedia de la química industrial. Tomo 6. Análisis de grasas y aceites. 1ª. Ediciones Urmo. España. pp. 329-330, 341-343.

GLICEROL TOTAL, LIBRE Y COMBINADO (AOCS Ca14-56)
(Método yodométrico – ácido peryódico)

OBJETIVO

Este método determina el glicerol libre, total y combinado en grasas y aceites. El glicerol total se determina después de la saponificación de la muestra, el glicerol total directamente en la muestra y se toma el glicerol combinado por diferencia.

ALCANCE

Aplicable a la determinación del glicerol libre y total en grasas y aceites.

FUNDAMENTO

El glicerol se presenta en las grasas y en los aceites como ésteres de ácidos grasos. El glicerol que existe bajo la forma de éster se cita como glicerol combinado, mientras que el desdoblado del éster por hidrólisis se llama glicerol libre.

Si la muestra contiene otras sustancias no solubles en agua y reductoras del ácido peryódico, que no sean el glicerol, puede lograrse un análisis exacto del contenido de glicerol determinando la cantidad de ácido peryódico consumido en la reacción. Las grasas y aceites corrientes se ajustan a este procedimiento; por lo tanto, el método empleado implica la adición a la muestra de un exceso conocido de ácido peryódico seguida de una valoración yodométrica del ácido peryódico después de la reacción (Mehlenbacher, 1977).

MATERIAL

- 1 Bureta 50 ml
- 2 Amplificadores de meniscos apropiados para medición en la bureta a 0.01 ml
- 1 Matraz aforado 1 L
- 1 Matraz aforado 200 ml
- 1 Probeta graduada 1000 ml
- 1 Probeta graduada 100 ml
- 1 Vaso de precipitado 400 ml
- 4 Matraces Erlenmeyer 250 ml
- 1 Pipeta volumétrica 10 ml

- 1 Pipeta volumétrica 25 ml
- 1 Pipeta volumétrica 50 ml
- 1 Frasco ámbar 200 ml
- 1 Soporte universal
- 1 Pinzas para bureta
- 1 Condensador de aire de 65 cm de largo

REACTIVOS

- CHCl_3 (cloroformo). Las pruebas del blanco con ácido peryódico con y sin cloroformo deben encontrarse dentro de los 0.5 ml. Si esto no sucede, debe reemplazarse el cloroformo por otro más fresco.
- KI grado reactivo
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (tiosulfato de sodio)
- $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido peryódico) grado reactivo.
- Ácido acético glacial grado reactivo, al 99.5%.
- Almidón.
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potasio). Debe estar finamente pulverizado y secado a peso constante a 105-110 °C antes de usarse.
- HCl (ácido clorhídrico) concentrado, de gravedad específica 1.19.
- KOH grado reactivo, en lentejas.
- Alcohol etílico, 95%.
- Agua destilada

SOLUCIONES

1. Solución ácido peryódico. Disolver 5.4 g de ácido peryódico en 100 ml de agua destilada y adicionar 1900 ml de ácido acético glacial, mezclando vigorosamente. Almacenar en un frasco oscuro o en un sitio apartado de la luz.
2. Solución tiosulfato de sodio 0.1 N. Disolver 24.8 g de tiosulfato de sodio en agua destilada y diluir a un litro. La solución se estandariza como sigue: se toman 25 ml de solución de dicromato de potasio (sol. 5) y se vierten en un vaso de precipitado de 400 ml. Adicionar 5 ml de HCl

concentrado, 10 ml de solución de KI (sol. 3) y agitar para mezclar (puede usarse un agitador magnético). Permitir reposar por 5 minutos sin mezclado y adicionar 100 ml de agua destilada. Titular con solución de tiosulfato de sodio, agitando continuamente hasta que el color amarillo casi haya desaparecido. Añadir 1 a 2 ml de solución de almidón y continuar titulando, adicionando la solución de tiosulfato lentamente, hasta que el color azul desaparezca. La concentración de la solución de tiosulfato se expresa en términos de normalidad:

$$\text{Normalidad de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{2.5}{\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ requerido}}$$

3. Solución de yoduro de potasio (KI). Se disuelven 150 g de KI en agua destilada y se diluye a un litro. Esta solución debe protegerse de la luz.

4. Solución indicadora de almidón. Se prepara haciendo una pasta homogénea de 10 g de almidón soluble en agua destilada fría. Añadir esta pasta a un litro de agua destilada hirviendo, agitar rápidamente por unos segundos y dejar enfriar. Si se quiere conservar, debe agregarse ácido salicílico (1.25 g por litro) y almacenarse en refrigeración (4-10 °C) cuando no se use. Para probar su sensibilidad, pónganse 2 ml de solución de almidón en 100 ml de agua destilada y adicionar 0.05 ml de solución de yodo 0.1 N. El color azul oscuro producido debe eliminarse con 0.05 ml de tiosulfato de sodio 0.1 N.

5. Solución estándar de dicromato de potasio 0.1 N. Se prepara disolviendo 4.9035 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ finamente pulverizado y seco en agua destilada aforando a un litro a 25 °C.

6. Solución alcohólica de KOH. Para prepararla se disuelven 40 g de KOH en un litro de alcohol etílico al 95%. Si está turbia, filtrar la solución antes de usar.

PROCEDIMIENTO PARA GLICEROL TOTAL

7. Pesar muestras duplicadas con una tolerancia de ± 0.1 mg en un matraz Erlenmeyer. El tamaño de la muestra se indica en la tabla VI.1.

8. Adicionar la cantidad indicada de KOH alcohólico referido en la tabla VI.1, conectar el condensador de aire y hervir suavemente por 30 minutos.

9. Agregar la cantidad indicada de cloroformo (de acuerdo a la tabla VI.1) en un matraz aforado de un litro, con una tolerancia de ± 0.2 ml. Añadir 25 ml de ácido acético glacial.
 10. Quitar del calor el matraz donde se realizó la saponificación, enjuagar el condensador con algo de agua destilada, desconectar el condensador y transferir la muestra al matraz aforado, lavando el matraz con aproximadamente 500 ml de agua destilada.
 11. Tapar el matraz y agitar vigorosamente de 30 a 60 segundos.
 12. Aforar con agua destilada hasta la marca, mezclar completamente invirtiendo y alineando hasta que las fases acuosas y de cloroformo se separen.
 13. Adicionar 50 ml de ácido peryódico en vasos de 400 ml y preparar dos blancos añadiendo 50ml de agua destilada a cada uno.
 14. Tomar 50 ml de la capa acuosa obtenida en el paso 12 y agregarlos a un vaso de 400 ml que contenga 50 ml de ácido peryódico reactivo y agitar hasta mezclar completamente. Cubrir con un vidrio de reloj y dejar reposar por 30 minutos¹⁶.
- Nota:** si la solución acuosa contiene materia suspendida, filtrar antes de pipetear la muestra para el problema.
15. Añadir 20 ml de solución de KI, mezclar agitando vigorosamente y permitir reposar un minuto (nunca más de 5 minutos) antes de la titulación. Mantener alejado de luz brillante o luz solar.
 16. Diluir la muestra en aproximadamente 200 ml de agua destilada y titular con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio. Continuar la titulación hasta que el color café del yodo casi haya desaparecido. Añadir 2 ml de solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul del complejo yodo-almidón desaparezca.
 17. Leer la bureta con una precisión de 0.01 ml.

¹⁶ Las muestras pueden mantenerse en reposo hasta 1.5 hrs antes de titularse, mantener las muestras alejadas de la luz

18. Realizar la determinación en los blancos, procediendo exactamente de la misma forma que con las muestras, siguiendo los pasos 5 y 6.

19. Si la titulación de la muestra es menor de 0.8 de la titulación del blanco:

- a) Repetir la prueba usando porciones más pequeñas (50, 25 10 y 5 ml en el paso 8, hasta que la titulación de la muestra sea mayor a 0.8 del blanco, o
- b) Si se necesitan 10 ml (o menos) de la solución muestra para llevar la titulación a los límites indicados en el paso 13, repetir la prueba iniciando (paso 8) con una cantidad de muestra de 2 g o menos.

20. Si la titulación del blanco (paso 12) menos la titulación de la muestra es menor de 4 ml:

- a) Repetir la prueba usando 100 ml en el paso 8 del procedimiento. Si la porción tomada sigue siendo muy pequeña, repetir la prueba desde el paso 1 usando el doble de muestra, o
- b) Si al duplicar el tamaño de la muestra se exceden 10 g, usar sólo 10 g.

Tabla VI.1- Mediciones para el procedimiento

Glicerol total (%)	Peso de muestra (g)	Presión (g)	KOH (ml)	CHCL ₃ (ml)
10 a 40	2	0.001	50	99
5 a 20	4	0.003	50	96
2 a 8	10	0.01	100	91

PROCEDIMIENTO PARA GLICEROL LIBRE

1. Pesar aproximadamente 10g $\pm$ 0.01g de muestra.
2. Fundir la muestra calentando cuidadosamente y verter en un matraz volumétrico de 1 litro con 90 ml de cloroformo, el cual debe ser medido con una tolerancia de $\pm$ 0.2 ml.
3. Añadir aproximadamente 500 ml de agua destilada, tapar y agitar el matraz vigorosamente de 30 a 60 segundos.
4. Aforar con agua destilada, tapar y mezclar completamente invirtiendo continuamente el matraz hasta que las capas acuosas y de cloroformo se separen.
5. Pipetear 50 ml de ácido peryódico reactivo y adicionar a vasos de 400 ml; preparar dos blancos agregando 100 ml de agua destilada a cada uno.

6. Tomar 100 ml de la fase acuosa obtenida en el paso 4 y añadir a un vaso de precipitado que contenga 50 ml de ácido peryódico reactivo, agitar hasta mezclar por completo. Cubrir con un vidrio de reloj y permitir reposar por 30 minutos.

Nota: si la solución acuosa contiene materia suspendida, filtrar antes de pipetear la muestra para el problema.

7. Adicionar 20 ml de solución de yoduro de potasio, mezclando por agitación y permitir reposar minuto (nunca más de 5 minutos) antes de la titulación. Mantener alejado de luz brillante o luz solar.

8. Diluir la muestra en aproximadamente 200 ml de agua destilada y titular con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio. Continuar la titulación hasta que el color café del yodo casi haya desaparecido. Añadir 2 ml de solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul del complejo yodo-almidón desaparezca.

9. Leer la bureta con una precisión de 0.01 ml.

10. Realizar la determinación en los blancos, procediendo exactamente de la misma forma que con las muestras, siguiendo los pasos 7 y 8.

11. Si la titulación de la muestra (paso 9) menor de 0.8 de la titulación del blanco, repetir la determinación usando un tamaño de muestra más pequeño.

CALCULOS

1. Reportar el glicerol total cercano al 0.1%

$$\% \text{ de glicerol total} = \frac{B - S * N * 2.302}{P}$$

donde:

S = ml de titulación de la muestra

B = ml de titulación del blanco

N = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

P = peso de la muestra representado por alícuota (ml) tomada para el análisis de la muestra en el procedimiento para glicerol total, en el cual;

$$P = \frac{\text{Peso de la muestra}^a * \text{ml de muestra}^b}{900}$$

^(a) Del paso, 1.

^(b) Del paso, 8.

2. El porcentaje de glicerol libre se calcula de la misma forma en la que se obtiene el glicerol total, usando los valores obtenidos en el procedimiento para glicerol libre.

3. El glicerol combinado en una grasa o aceite se obtiene:

$$\% \text{ de glicerol combinado} = (\% \text{ de glicerol total}) - (\% \text{ de glicerol libre})$$

REFERENCIAS

Mehlenbacher, V. C., (1977). Enciclopedia de la química industrial. Tomo 6. Análisis de grasas y aceites. 1ª. ed. Ediciones Urmo. España. pp. 496-505.

APENDICE VII

HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL**OBJETIVO**

Proveer los lineamientos del método análisis para la determinar la humedad y alguna materia volátil existentes en una muestra de aceite o grasa de cualquier etapa del proceso que la requiera.

ALCANCE

Este instructivo es aplicado a todas las grasas y aceites ordinarios.

PREPARACION DE MUESTRA

El agua tiende a precipitarse en las muestras fundidas, por lo que se debe tener mucho cuidado de mezclar la forma de tal manera que el agua se distribuya uniformemente, suavizar la muestra sin fundir, con calor suave y una agitación eficiente, esto ayudara a obtener resultados confiables de la cantidad de agua.

PROCEDIMIENTO

1. Pesar de 5 a 20 gramos de muestra bien mezclada, dentro de un vaso de precipitados previamente secado, enfriado y tarado.
2. Calentar la muestra sobre la parrilla, girando el vaso con la mano, suavemente para evitar que como resultado de la ebullición salpique el agua.
3. La aprobación del punto final puede ser juzgada por el cese de burbujas de vapor y la ausencia de ebullición. Otro método para apreciar el punto final es colocar un vidrio de reloj seco y limpio, sobre el vaso de precipitados, la evolución del vapor es indicada por la condensación sobre el vidrio de reloj. La temperatura de la muestra no debe exceder de 130 °C excepto al final de la prueba.
4. Enfriar a temperatura ambiente en un desecador y llevar a peso constante.

CALCULOS

$$\% \text{ de humedad y materia volatil} = \frac{\text{perdida de peso} * 100}{\text{peso de la muestra}}$$

REFERENCIAS

AOCS edición 2006

Método AOCS Ca 2b-38

APENDICE VIII

DETERMINACION DE JABON POR TITULACION**OBJETIVO**

Establecer los lineamientos para la determinación de jabón en aceites y grasas, como oleato de sodio.

ALCANCE

Aplicado a todas las muestras de aceites vegetales refinados.

REACTIVOS

- Acetona conteniendo 2% de agua, preparada por adición de 20 ml de agua destilada a 980 ml de acetona grado reactivo
- Solución indicadora de azul de bromofenol al 1% en agua
- Acido clorhídrico 0.01 N, recientemente estandarizado
- Hidróxido de sodio al 0.01 N, recientemente estandarizada

PROCEDIMIENTO

1. Antes del análisis, prepare la solución de prueba, por adición de 0.5 ml de indicador de azul de bromofenol para cada 100 ml de solución acuosa de acetona y titular con HCl 0.01 N o con una solución de NaOH 0.01 N hasta que la solución alcance el vire amarillo.
2. Pesar 40 gr de aceite o grasa a analizar dentro de un tubo de ensaye, el cual ha sido enjuagado con la solución acuosa de acetona.
3. Adicionar 1 ml de agua a la muestra de prueba, calentar en un baño de agua caliente y agitar vigorosamente. Adicionar 50 ml de la solución de prueba. Después de calentar y agitar el tubo muy bien, dejar reposar el contenido hasta la separación de las dos fases formadas. Nota: Si hay jabón presente en el aceite o grasa, la fase de arriba se colorea de verde o azul.
4. Si colorea de verde o azul adicionar suavemente HCl 0.01 N con una microbureta hasta que el color azul o verde cambie a amarillo. Repetir el calentamiento, agitación y adición de HCl 0.01 N, hasta que el color amarillo de la fase superior sea permanente. Registrar el volumen total de HCl requerido en ml.

CALCULOS

$$PPM \text{ de jabón (como oleato de sodio)} = \frac{(mls - mlb) * N * 30440}{w}$$

Donde:

ml s = Volumen de HCl obtenido en 3.

ml b = Volumen de HCl obtenido en 4.

N = Normalidad del HCl.

W = peso de muestra.

Nota: Para altos contenidos de jabón es recomendable pesar solamente 4 gr.

REFERENCIAS

AOCS Edición 2006

Método Cc 17-95

APENDICE IX

DETERMINACION DEL VALOR DE PEROXIDO**OBJETIVO**

Establecer los lineamientos para determinar todas las sustancias en términos de miliequivalentes químicos de Peróxido por kilogramo de muestra, que oxidan el yoduro de potasio, bajo las condiciones de esta prueba.

ALCANCE

Aplicable a todas las grasas y aceites normales. Este método es altamente empírico y alguna variación en el procedimiento de prueba puede variar los resultados.

REACTIVOS

- Solución de ácido acético-cloroformo, 3-2 v/v. preparada mezclando 3 volúmenes de ácido acético glacial con dos volúmenes de cloroformo.
- Solución saturada de yoduro de potasio (KI) recientemente preparada. Preparar esta solución disolviendo un exceso de KI en agua destilada (aproximadamente 10 g de KI en 6ml de agua) almacenar en la oscuridad cuando no se utilice. Verificar que la solución presente cristales de KI por adición de dos gotas de solución de almidón a 0.5ml de la solución de KI en 30 ml de solución de ácido acético-cloroformo. Si un color azul es formado y este requiere más de 1 gota de solución de tiosulfato de sodio para desaparecer, descarte la solución de KI y prepare una nueva.
- Solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 0.1 N, exactamente estandarizada con dicromato de potasio como estándar, tal y como se describe a continuación.
- Preparar la solución de tiosulfato de sodio disolviendo 24.9 gr de tiosulfato de sodio en agua destilada y diluyendo a 1 l.
- El estándar primario de dicromato de potasio deberá ser de partícula fina, secado a 105 °C por 2 horas y enfriando en un desecador. Pesar de 0.16 a 0.22 gr de dicromato de potasio dentro de un matraz de 500 ml. Disolver 25 ml de agua y agregar 5 ml de ácido

clorhídrico concentrado, 20 ml de solución de yoduro de potasio y agitar. Dejar reposar 5 minutos a la oscuridad y después adicionar 100 ml de agua destilada. Titular con solución de tiosulfato de sodio, agitando constantemente hasta que una coloración amarilla casi desaparezca. Agregar de 1 a 2 ml de almidón y continuar la titulación, adicionando la solución de tiosulfato de sodio lentamente hasta el momento preciso en que la coloración azul desaparezca. El gasto de la solución de tiosulfato de sodio esta expresado en términos de normalidad.

$$\text{Normalidad de la solución de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{20.394 * \text{masa de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{ml de solución de tiosulfato de sodio}}$$

- Solución de tiosulfato de sodio, 0.01 N exactamente estandarizada. Esta solución puede ser preparada pipeteando exactamente 100 ml de solución de tiosulfato de sodio 0.01 N a un matraz volumétrico de 1 lt y diluir exactamente al volumen con agua destilada.
- Solución indicadora de almidón. Preparada haciendo una pasta con 1 g de almidón con una pequeña cantidad de agua destilada fría. Agregar con agitación 100 ml de agua hirviendo y hervir por algunos minutos. Para conservar el indicador puede agregarse ácido salicílico (1.25 g por l). Si se requiere almacenar la solución por un periodo de tiempo largo, la solución puede almacenarse en un refrigerador de 4 a 10 °C, debe prepararse solución fresca cuando el punto final de la solución es almacenado bajo refrigeración podrá conservarse de dos a tres semanas.
- Prueba de sensibilidad. Poner 5 ml de solución de almidón en 100 ml de agua y agregar 0.05 ml de solución de yoduro de potasio 0.1N y una gota de 50 ppm de solución de cloro hecha de un hipoclorito comercial al 50% en sal a 1 litro. El color azul producido deberá desaparecer con 0.05 ml de tiosulfato de sodio 0.1 N.

PROCEDIMIENTO

1. Pesar 5 gramos de muestra dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 ml con tapón y agregar 30 ml de solución ácido acético-cloroformo, agitar para disolver la mezcla.
2. Agregar 0.5 ml de solución saturada de KI usando una pipeta volumétrica adecuada.

3. Dejar reposar la solución agitando ocasionalmente por exactamente 1 minuto y entonces agregar inmediatamente 30ml de agua destilada.
4. Titular la solución de 0.1 N de tiosulfato de sodio haciendo la adición gradualmente y con agitación constante continuar con la titulación hasta que el color amarillo del yodo casi desaparezca. Continuar la titulación, con agitación constante, especialmente cuando se esta cerca del punto final para liberar todo el yodo de la fase del solvente. Agregar la solución de tiosulfato de sodio gota a gota hasta que el color desaparezca.
5. Realizar una determinación en blanco de los reactivos siguiendo el mismo procedimiento solamente que sin muestra. La titulación en blanco no debe exceder 0.1 ml de la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

CALCULOS

$$\text{Valor de peroxido (miliequivalente de peroxido / 1Kg de muestra)} = \frac{S - B * N * 1000}{\text{masa de muestra}}$$

Donde:

B = ml de titulación del blanco.

S = ml de titulación de la muestra.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

REFERENCIAS

Oil and Soap 9:89 (1932)

AOCS Edición 2006, Métodos Cd 8-53

APENDICE X

ANALISIS DE INDICE DE ESTABILIDAD DE ACEITE (OSI) RANCIMAT**OBJETIVO**

Este instructivo provee las directrices para la realización del análisis de estabilidad oxidativa y térmica por el método Rancimat con el uso del modelo 679 de Metrohm, contemplando la etapa de preparación de muestras.

ALCANCE

Este instructivo aplica exclusivamente a muestras de aceite y grasas puros o productos de extracción.

Todos los aceites y grasas tienen una resistencia a la oxidación, la cual depende del grado de saturación natural, de la adición de antioxidantes o de pro-oxidantes. En grasas y aceites, la oxidación es lenta, hasta que esta resistencia es vencida, es entonces que el punto de oxidación se acelera y se vuelve rápido. La longitud de tiempo, antes de que esta oxidación se acelere y se vuelve rápida, es la medida de la resistencia a la oxidación y es referida como periodo de inducción.

El periodo de inducción se determina, pasando aire purificado a las muestras de aceite, la cual al oxidarse produce ácidos orgánicos que incrementan la conductividad del agua desionizada, del recipiente, de los vapores producidos durante la oxidación, el ácido predominante formado durante la oxidación del aceite, es el ácido fórmico.

La estabilidad OSI, es calculada como el máximo de la segunda derivada de la conductividad, con respecto al tiempo, o bien, otro método, es el gráfico, en el cual, la tangente de la pendiente es dibujada manualmente y el período de inducción es el tiempo transcurrido del inicio de la oxidación al cruce con la tangente (figura X.1). Este método reemplaza al método del oxígeno activo (AOM) AOCS Cd 12-57.

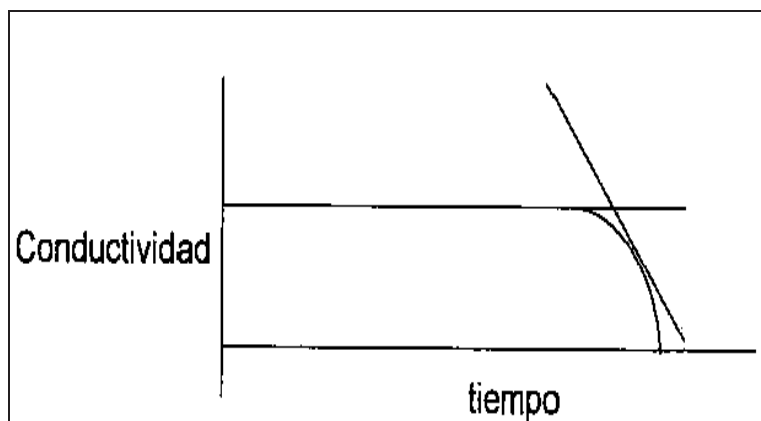


Figura X.1.- OSI por el método tangencial

PROCEDIMIENTO

1. Preparación de la muestra la cual debe fundirse completamente en un baño de agua a una temperatura de 10°C arriba de su punto de fusión y verificar que la muestra este libre de humedad, en caso contrario deberá filtrarse para secar evitando siempre un calentamiento excesivo y prolongado.
2. En una vasija perfectamente limpia y seca pesar 2.5 gr de aceite dentro de una vasija de reacción directamente.
3. Introducir la junta de la vasija de reacción que lleva el tubo para circulación de aire y verificar que esta se sumergida en la muestra por lo menos 2mm pero nunca tocar el fondo (figura X.2), poner un poco de silicona alrededor de las juntas para facilitar el desensamblado posterior.

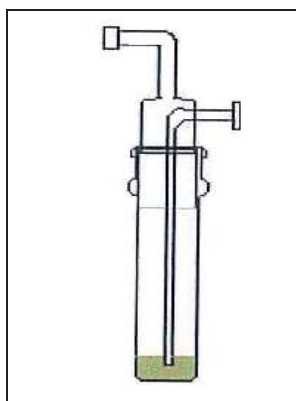


Figura X.2.- Nivel de aceite.

4. Verificar que el equipo este encendido (bomba de aire, unidad húmeda y de control) así como observar que la temperatura y la programación en general del equipo sea la requerida para hacer el análisis, de lo contrario hacer los ajustes necesarios.
5. Colocar la vasija con la muestra en la unidad húmeda del equipo a utilizar e identificar adecuadamente las muestras.
6. Colocar en las vasijas de medición agua destilada con una conductividad menor a $5\mu\text{S}$. En caso de periodos muy largos (más de 4 horas) será conveniente reponer la pérdida por evaporación en relación a 7 ml, de agua por día.
7. Realizar las conexiones necesarias a fin de que el equipo de medición quede como se muestra en la figura X.3.

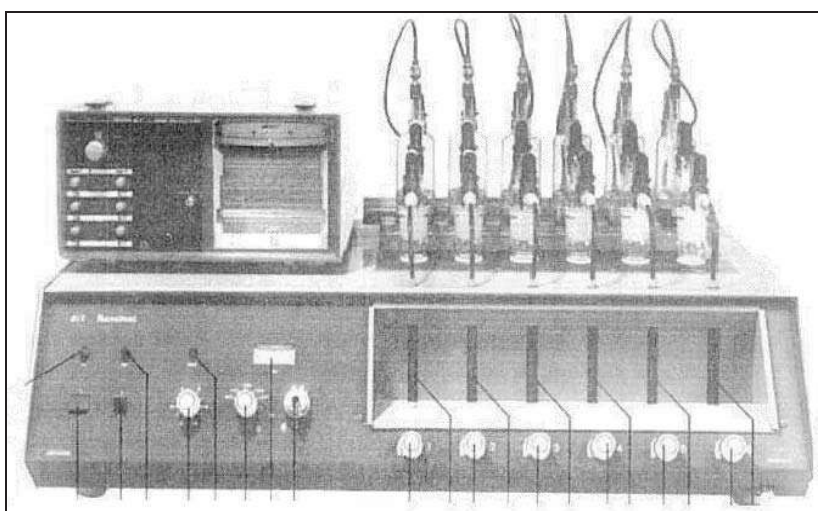


Figura X.3.- Rancimat

8. Controlar el flujo de aire este debe mantenerse entre 18 y 20 l/min.
 9. Si la temperatura de análisis fue diferente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se desea reportar a esta temperatura, multiplicar el número de horas obtenidas a la temperatura de análisis de acuerdo a la siguiente relación.
- 110 $^{\circ}\text{C}$ multiplicar por 2
120 $^{\circ}\text{C}$ multiplicar por 4
130 $^{\circ}\text{C}$ multiplicar por 8

140 °C multiplicar por 16

REFERENCIAS

Instructivo Metrohm para el uso de Rancimat modelo 679.

Método Oficial AOCS Cd 12b-92 2006.

DETERMINACION CALORIMETRICA (ASTM D240-92)**OBJETIVOS**

Determinar experimentalmente la constante del calorímetro (capacidad calorífica), empleando una muestra que produce una cantidad conocida de calor. Posteriormente calcular la cantidad de calor para una muestra de peso conocido.

INTRODUCCION

Casi todas las reacciones químicas absorben o producen (liberan) energía, generalmente en forma de calor. Es importante entender la diferencia entre energía térmica y calor. El calor es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas. Con frecuencia se habla de “flujo de calor” desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término calor por sí mismo implica transferencia de energía, generalmente se habla de “calor absorbido” o “calor liberado” para describir los cambios energéticos que ocurren durante un proceso.

Las reacciones que ocurren durante un proceso pueden ser endotérmicas, si absorben calor, o exotérmicas, si desprenden calor. Los cambios endotérmicos se expresan con signo positivo, y los cambios exotérmicos con signo negativo, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. El cambio de entalpía ocurrido en la reacción directa es exactamente opuesto en la reacción inversa. Este efecto térmico es el mismo sin importar si la reacción ocurre en una o varias etapas. La magnitud del cambio depende de la constitución, el estado físico de reactivos y productos y de la expresión estequiométrica. Los cambios térmicos pueden ocurrir a presión constante o a volumen constante y se expresan con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = q_p = 0$$

$$\Delta E = q_v = 0$$

Donde:

ΔH = Cambio de entalpía.

ΔE = Cambio de energía.

La ΔH se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante, y la ΔE a volumen constante.

En el laboratorio, los cambios de calor de los procesos físicos o químicos se miden con un calorímetro, que es un recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. El estudio de la calorimetría, la medición de los cambios de calor, depende de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica.

El calor específico (S) de una sustancia es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia. La capacidad calorífica (C) de una sustancia es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de sustancia.

El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre la capacidad calorífica y el calor específico de una sustancia es:

$$C = m * S$$

Donde:

m = masa de la sustancia en gramos.

Como se ha mencionado dependiendo de la naturaleza del proceso que se estudia se emplearán las técnicas y equipos necesarios. En el caso particular de nuestra práctica sólo estudiaremos los cambios de energía a volumen constante, ya que por medio de una reacción de combustión conoceremos la capacidad calorífica de nuestro producto.

Para medir el calor de combustión se coloca una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, denominado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno, a más o menos 25 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura XI.1. La muestra se enciende eléctricamente y el calor producido por la reacción de combustión se puede calcular con exactitud al registrar el aumento de temperatura en el agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en el que hacen las mediciones. Como consecuencia, se puede decir que la bomba calorimétrica y el agua en la que se sumerge constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, se puede escribir:

$$q_{\text{sist}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reac}} = 0$$

Donde:

q_{agua} , q_{bomba} y q_{reac} son los cambios de calor del agua, de la bomba y de la reacción, respectivamente.

Así:

$$q_{\text{reac}} = -q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}}$$

El signo negativo de esta ecuación indica que el calor se libera, de tal forma que para fines de cálculo, se puede omitir, quedando de la siguiente forma:

$$q_{\text{reac}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}}$$

La cantidad q_{agua} se obtiene por:

$$q = m * S * \Delta t$$

Donde:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

S = calor específico del agua = 4.184J/g °C.

El producto de la masa de la bomba por su calor específico es la capacidad calorífica de la bomba ($C_{\text{calorímetro}}$), que permanece constante para todos los experimentos efectuados en dicha bomba calorimétrica:

$$C_{\text{calorímetro}} = m_{\text{bomba}} * S_{\text{bomba}}$$

De aquí que

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{calorímetro}} * \Delta t$$

La $C_{\text{calorímetro}}$ se determina normalmente quemando una muestra que produce una cantidad de calor conocido. En nuestro caso emplearemos una pastilla de ácido benzoico, proporcionada por Parr Instrument Company que certifica un $\Delta H = 26.454$ MJ/kg.

Puesto que las reacciones en esta bomba calorimétrica como ya se dijo ocurren a volumen constante en lugar de presión constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía, ΔE , más que al cambio de entalpía, ΔH . Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de ΔH , pero las correcciones suelen ser pequeñas, y no nos ocuparemos de ellas.

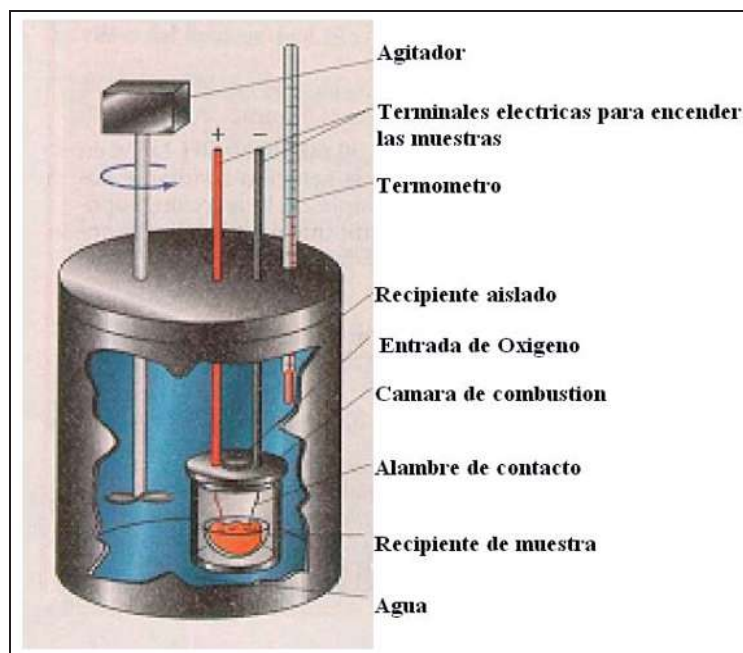


Figura XI.1.- Bomba Calorimétrica a volumen constante

EQUIPO Y MATERIAL

1. Bomba calorimétrica (Parr-1341)
2. Unidad de ignición con corriente de 4 amp
3. Cronómetro
4. Termómetro (con décimas de grado)
5. Báscula
6. Pinzas rectas
7. Pipeta de 5 ml

REACTIVOS

1. Ácido Benzoico (pastilla de 1 gramo aproximado)
2. Agua destilada
3. Alambre de ignición
4. 1 gramo de biodiesel
5. Oxígeno
6. Solución 1N de Na_2CO_3

METODOLOGIA

Montar el calorímetro y la bomba calorimétrica en un lugar donde no haya fluctuaciones bruscas de temperatura.

¡¡ Advertencia!! Antes de cargar el aparato, asegurarse que éste funcione correctamente, ya que de lo contrario puede ocurrir una explosión.

a) Preparación de la muestra:

Preparar algunas pastillas de ácido benzoico que no posean más de 1 gramo, utilizando para ello una prensa pastilladora. Las pastillas no deben ser muy duras, pues la sustancia saltaría al quemarse y la combustión sería incompleta, para nuestro caso se tomaron ya hechas del estándar que viene con el equipo.

b) Alambre de ignición:

1. Cortar aproximadamente 10 cm de alambre de ignición delgado.
2. Se sujeta un extremo del alambre en el orificio del electrodo recto y se hace la misma operación en el otro electrodo.
3. Se introduce por la parte del centro el alambre a la cápsula que contiene la pastilla de ácido, cuidando que el alambre se detenga con la pastilla. Conviene inclinar la cápsula hacia un lado para que la llama, en la combustión, no salga directamente sobre el electrodo recto.
4. Con la pipeta de 5 ml, agregue 1 ml de agua destilada dentro de la bomba.

c) Introducción de Oxígeno:

1. Verificar que el anillo de contacto y el de neopreno estén en buenas condiciones para evitar fugas de gas.
2. Colocar la cabeza de la bomba en su cilindro y se cierra con la cachucha de rosca apretando a mano firmemente.
3. Quitar el tapón de la válvula de la bomba.
4. La conexión del tanque de oxígeno se une a la válvula de la bomba apretando moderadamente la unión con una llave de tuerca. La válvula de salida del tanque debe abrirse $\frac{1}{4}$ de vuelta.
5. La llave de llenado, colocada al frente de la conexión se abre para que pase el oxígeno lentamente, hasta alcanzar aproximadamente 25 atm y después de cierra.

Si el oxígeno entra rápidamente puede esparcir la muestra y la presión se lee en el manómetro del regulador del tanque.

¡¡Advertencia!! Una presión mayor de 40 atm en la bomba puede provocar una explosión. Si por accidente la presión llega a ésta magnitud, es necesario vaciar la bomba, quitar la cabeza y volver a pesar la muestra, antes de repetir la operación.

d) Agua del calorímetro:

Agregar 2000 gramos de agua destilada a temperatura ambiente al recipiente para agua.

e) Montaje del calorímetro:

1. Colocar el recipiente para agua dentro de la camisa del calorímetro.
2. Introducir cuidadosamente la bomba dentro del recipiente con agua. La bomba debe estar colocada de tal forma que la terminal del electrodo quede cerca del alambre aislado de ignición.
3. Conectar la terminal con el alambre.
4. Colocar la cubierta en la camisa del calorímetro, con la escala del termómetro hacia el operador.
5. Poner el seguro colocado en la parte posterior de la cubierta y debe encajar en el orificio especial de la camisa.
6. Poner la banda en la polea y echar a andar el motor. La polea debe girar en dirección de las manecillas del reloj a 150 rpm aproximadamente.
7. La polea debe girar durante 5 min. Para alcanzar un equilibrio térmico.

f) Encendido:

1. Conectar el cordón de la unidad de ignición a los tornillos de contacto del calorímetro y a los contactos de la unidad marcados para 10 cm.

¡¡Advertencia!! El cordón debe ser lo suficientemente largo para permitir control remoto como precaución en caso de explosión. El operador debe permanecer alejado del calorímetro durante 15 seg. después del encendido, para su propia seguridad.

2. Tomar la temperatura del calorímetro cada minuto durante 5 minutos y si estas son constantes se tomará como la t_{inicial} .
3. Apretar el botón de la unidad de ignición para encender el ácido benzoico y se suelta el botón una vez que el sistema eléctrico se abre. Tiempo aproximado es de 5 seg.

4. A partir de este momento y hasta que la temperatura sea constante tomar lecturas cada minuto. Entonces la temperatura que resulte será la t_{final} .

g) Desmontaje del aparato:

1. Después de tomar las lecturas, parar el motor, quitar el termómetro y la banda de la polea y levantar la cubierta del calorímetro. Desconectar el alambre aislado de ignición de la terminal de la bomba.
2. Sacar el recipiente para agua junto con la bomba. Sacar ésta del recipiente y descargar los gases de la bomba desatornillando parcialmente el tapón de la válvula y apretando la válvula de retención con el mismo tapón; debe hacerse lenta y uniformemente, de modo que la operación tarde no menos de un minuto.
3. Después de haber descargado los gases quitar la cachucha de rosca, levantar la cabeza de la bomba y colocarla en su soporte. Examinar el interior de la bomba, si hay hollín u otra evidencia de combustión.
4. Agregar 5 ml de agua destilada dentro de la bomba para limpiar su interior, recuperar este líquido y titular con una solución 1N de Na_2CO_3 , tomar la lectura de gasto para cuestión de cálculos.

Hacer el mismo procedimiento pero ahora con el producto alimenticio elegido. Y finalmente realizar los cálculos.

CALCULOS

$$HV = \frac{\Delta T * W - e_1 - e_2}{M}$$

Donde:

M= Peso de la muestra.

ΔT = Incremento de tempera durante la combustión.

W= Energía equivalente del calorímetro, determinada mediante estandarización con ácido benzoico (Cal/ °C).

e_1 = Corrección en calorías de formación de HNO_3 = (ml gasto de titulacion)*(1 cal/ml)

e_2 = 2.3 cal/cm (c_2)

c_2 = centímetros de hilo consumidos durante a combustión.

Procedimiento de estandarización: Este procedimiento es exactamente igual a la prueba que se hace con la muestra problema. Se quema un pellet de ácido benzoico el cual debe de estar entre 0.99 a 1.25 gramos de peso, para calcular la energía equivalente del equipo se sustituye en la siguiente ecuación.

$$W = \frac{H * m + e_1 + e_2}{t}$$

Donde:

W= Energía equivalente del calorímetro (cal/°C).

H= Calor de combustión estandarizado para la muestra de ácido benzoico (cal/g).

m= Masa de la muestra de ácido benzoico.

t= temperatura incrementada.

e₁= Corrección para el calor de formación del ácido nítrico (cal).

e₃= Corrección para el calor de combustión de el hilo de combustión quemado.

REFERENCIAS

Manual de prácticas de laboratorio de la Universidad Iberoamericana de Chile.

Manual de operación de la bomba calorimétrica 1341 Parr.