



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Valorización catalítica de aceites vegetales:
síntesis de ésteres metílicos y monoglicéridos
de ácidos grasos**

Mariana Soledad Alvarez Serafini

Bahía Blanca

Argentina

2018

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2013 y el 3 de abril de 2018, bajo la dirección de la Dra. Gabriela M. Tonetto.

Mariana Soledad Alvarez Serafini



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de(.....)

A mi madre, mi sostén e inspiración

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi directora, Gabriela Tonetto por la orientación y el seguimiento de este trabajo, pero por sobre todo, por la motivación y el apoyo puesto en la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el soporte financiero para el desarrollo de esta tesis.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por proveer los equipos y el espacio físico adecuado para la realización del trabajo.

A todo el grupo de Catálisis y Tecnología Química por la compañía, las charlas y por hacerme sentir cómoda desde el primer día.

A mi familia, mi novio y mis amigos dentro y fuera del instituto por su apoyo, su amor y por alentarme siempre a cumplir mis sueños.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudió la síntesis de ésteres metílicos y de monoglicéridos de ácidos grasos, teniendo en cuenta la importancia de investigar nuevas tecnologías para la valorización de aceites vegetales y haciendo foco en catalizadores y procesos más amigables con el medio ambiente.

Previamente fue estudiada la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos catalizada por carboxilatos de zinc. En ese contexto, la presente tesis reporta la investigación del efecto de las variables de operación, carga de catalizador y relación molar inicial de reactivos, en la conversión de triglicéridos y rendimiento a ésteres metílicos en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 100 °C catalizada por estearato de zinc. Se estudió el comportamiento del catalizador en el medio de reacción y se encontró que el mismo forma parte de una macroemulsión, lo que dificulta el contacto entre los reactivos. Se desarrollaron dos modelos matemáticos del reactor, uno donde se considera que el catalizador está disuelto y perfectamente mezclado en el medio reactivo, y otro donde se tiene en cuenta sus propiedades químicas como surfactante. Los parámetros ajustados se utilizaron para simular la metanólisis de aceite de soja y generar estrategias operativas que maximicen la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Posteriormente se investigó la síntesis de biodiesel de segunda generación, empleando el mismo catalizador. Se utilizó como materia prima aceite de orujo crudo. Debido a las propiedades ácidas del aceite, el biodiesel se obtuvo a partir de las reacciones simultáneas de esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos con metanol. El aceite fue caracterizado y se estudió las condiciones óptimas para la remoción del color. Se encontró que el estearato de zinc es activo y selectivo con este tipo de materia prima, a la vez que se investigaron las condiciones operativas para obtener los valores óptimos de conversiones de triglicéridos y ácidos grasos libres y rendimiento a ésteres metílicos. También

en este caso se efectuó el modelado del reactor, teniendo en cuenta las dos reacciones que ocurren simultáneamente.

La síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos fue investigada a partir de la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos y de triglicéridos con glicerol, utilizando glicerolato de zinc como catalizador. Se estudiaron las condiciones óptimas de operación y la estabilidad del catalizador durante la reacción. El catalizador investigado presentó una baja performance en la glicerólisis de metil oleato, pero exhibió alta actividad, selectividad y estabilidad cuando el sustrato fue aceite de soja.

ABSTRACT

In this doctoral thesis, the synthesis of methyl esters and monoglycerides of fatty acids was studied, taking into account the importance of investigating new technologies for the valorization of vegetable oils and focusing on catalysts and processes more friendly to the environment.

The synthesis of fatty acids methyl esters catalyzed by zinc carboxylates was previously studied. In this context, this thesis reports the investigation of the effect of the operation variables, catalyst loading and initial molar ratio of reagents, in the triglycerides conversion and methyl esters yield in the transesterification of soybean oil with methanol at 100 °C catalyzed by zinc stearate. The behavior of the catalyst in the reaction medium was studied and it was found that it forms part of a macroemulsion, which makes contact between the reagents difficult. Two mathematical models of the reactor were developed, one where it is considered that the catalyst is dissolved and perfectly mixed in the reactive medium, and another where its chemical properties as a surfactant are taken into account. The adjusted parameters were used to simulate the methanolysis of soybean oil and generate operational strategies that maximize the production of fatty acids methyl esters.

Subsequently, the synthesis of a second-generation biodiesel, using the same catalyst, was investigated. Crude pomace oil was used as raw material. Due to the acidic properties of the oil, the biodiesel was obtained from the simultaneous reactions of the free fatty acids esterification and the triglycerides transesterification with methanol. The oil was characterized and the optimal conditions for color removal were studied. It was found that zinc stearate is active and selective with this type of raw material, while the operating conditions were investigated to obtain the optimal triglycerides and free fatty acids conversion and methyl esters yield. Also, the modeling of the reactor was performed, taking into account the two simultaneous reactions.

The synthesis of monoglycerides of fatty acids was investigated from the transesterification of methyl esters of fatty acids and triglycerides with glycerol, using zinc glycerolate as a catalyst. The optimal operating conditions and the stability of the catalyst during the reaction were studied. The investigated catalyst showed a poor performance in the glycerolysis of methyl oleate, but exhibited high activity, selectivity and stability when the substrate was soybean oil.

ÍNDICE

1. Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Introducción	3
1.2. Productos oleoquímicos	5
1.2.1. Biodiesel	7
1.2.1.1. Producción de biodiesel	12
1.2.1.1.1. Biocatalizadores	15
1.2.1.1.2. Catalizadores homogéneos	16
1.2.1.1.3. Catalizadores heterogéneos	18
1.2.1.1.3.a. Catalizadores heterogéneos básicos	19
1.2.1.1.3.b. Catalizadores heterogéneos ácidos	22
1.2.1.1.4. Subproducto de la industria del biodiesel: glicerol	25
1.2.2. Monoglicéridos de ácidos grasos	25
1.2.2.1. Producción de monoglicéridos de ácidos grasos	27
1.2.2.1.1. Catalizadores utilizados en la síntesis de monoglicéridos	31
1.3. Objetivos	33
1.4. Referencias	35
2. Capítulo 2: Materiales y métodos	45
2.1. Síntesis de los catalizadores	47
2.1.1. Síntesis de estearato de zinc	47
2.1.2. Síntesis de glicerolato de zinc	47
2.2. Caracterización del catalizador	47
2.3. Ensayos de reacción	48
2.4. Análisis de productos y reactivos	50
2.4.1. Cromatografía gaseosa	50
2.4.1.1. Obtención de las curvas de calibrado	51

2.4.1.2. Preparación de las muestras de reacción	53
2.4.2. Titulación ácido-base	55
2.4.3. Cálculos de conversión y rendimiento	56
2.5. Caracterización del aceite de orujo	58
2.5.1. Estudio mediante espectroscopía infrarrojo	59
2.5.2. Determinación del contenido de agua (Karl Fischer)	59
2.5.3. Índice de peróxidos	59
2.5.4. Índice de acidez	60
2.5.5. Determinación de pigmentos de clorofila	61
2.5.6. Contenido de fósforo	61
2.5.7. Composición de ácidos grasos	62
2.5.8. Índice de iodo	62
2.6. Pretratamiento del aceite de orujo crudo	62
2.7. Análisis de la emulsión formada por el catalizador	64
2.8. Herramientas matemáticas	64
2.8.1. Estimación de parámetros y simulación del reactor	64
2.8.2. Diseños experimentales y análisis estadísticos	66
2.8.2.1. Conversión de TG, rendimiento a FAME y TOF inicial en la reacción de transesterificación de aceite de soja	67
2.8.2.2. Pretratamiento del aceite de orujo	68
2.8.2.3. Conversión de TG, de FFA y rendimiento a FAME en la reacción de metanólisis de aceite de orujo	69
2.8.2.4. Conversión de metil oleato y rendimiento a MG en la glicerólisis de metil oleato	71
2.8.2.5. Conversión de triglicéridos y rendimiento a MG en la glicerólisis de aceite de soja	72

2.9. Referencias	74
3. Capítulo 3: Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos con aceite de soja como materia prima	75
3.1. Introducción	77
3.1.1. El zinc en la síntesis de FAME	77
3.1.2. Carboxilato de zinc como catalizador en la síntesis de FAME	79
3.2. Materias primas y catalizador	83
3.3. Diseño experimental y análisis estadístico	85
3.3.1. Conversión de TG y rendimiento a FAME	85
3.3.2. Velocidad inicial	89
3.4. Caracterización de las gotas	91
3.5. Estabilidad de la emulsión	96
3.6. Modelo matemático para la metanólisis de aceite de soja catalizada por EsZn	102
3.6.1. Modelo 1	103
3.6.2. Modelo 2	105
3.6.3. Resultados del modelado matemático	106
3.7. Validación del modelo	113
3.8. Simulación	114
3.9. Conclusiones	116
3.10. Referencias	118
4. Capítulo 4: Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos con aceite de orujo como materia prima	123
4.1. Introducción	125
4.2. Caracterización del aceite de orujo crudo	133
4.3. Pretratamiento del aceite de orujo crudo	135
4.4. Estabilidad del catalizador	142

4.5. Metanálisis del aceite de orujo	142
4.5.1. Diseño experimental	143
4.5.2. Ensayos catalíticos: distribución de productos	147
4.6. Hidrólisis de aceite de orujo y FAME	150
4.7. Modelo cinético	152
4.7.1. Modelo cinético simplificado	152
4.7.2. Modelo cinético completo	157
4.8. Validación del modelo	168
4.9. Simulación	169
4.10. Conclusiones	171
4.11. Referencias	174
5. Capítulo 5: Síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos	181
5.1. Introducción	183
5.2. Materias primas y catalizador	186
5.3. Glicerólisis de metil oleato	190
5.3.1. Estudio de los problemas difusionales	191
5.3.2. Estudio de los efectos de las variables de reacción	193
5.3.3. Estabilidad del catalizador	198
5.4. Glicerólisis de triglicéridos	200
5.4.1. Estudio de los problemas difusionales	201
5.4.2. Estudio del efecto de las variables de reacción	203
5.4.3. Estudio del efecto de la relación molar inicial en la conversión de TG y rendimiento a MG	210
5.4.4. Estudio del reuso del catalizador	214
5.5. Conclusiones	215
5.6. Referencias	216

6. Capítulo 6: Conclusiones y trabajos a futuro	221
6.1. Conclusiones generales	223
6.1. Trabajos a futuro	225
7. Anexo	227



CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Introducción

Las fuentes de energía de origen fósil tienen un papel importante en la industria mundial. Sin embargo, existe evidencia científica de que las emisiones de gases derivados de la combustión de combustibles fósiles tienen un gran impacto en el medio ambiente, dado que son causantes tanto del calentamiento global (efecto invernadero), como de la contaminación del aire y acuíferos con la emisión de SO₂, CO, NO_x, CO₂, CFCs, CH₄, además de material particulado. Por otra parte, no son renovables y, por lo tanto, susceptibles de agotamiento, lo que causa preocupaciones ambientales y políticas.

La principal fuente de energía del mundo para el sector del transporte y para la producción de productos químicos es el petróleo. La demanda mundial en 2010 era aproximadamente de 84 millones de barriles por día y se prevé que aumente a alrededor de 116 millones de barriles por día para 2030, y el transporte representará alrededor del 60 % de dicha demanda en alza. En cuanto a los productos químicos, la mayoría de los mismos se producen a partir de refinado del petróleo, y casi el 4 % del petróleo se utiliza en todo el mundo para producción de productos químicos y plásticos [1].

Para reducir simultáneamente la dependencia del petróleo y mitigar el cambio climático en los sectores de transporte y productos químicos, se necesitan cadenas de producción alternativas. La biomasa es una fuente de energía versátil. A diferencia de otras fuentes de energía, la biomasa se puede convertir en combustibles sólidos (por ejemplo, madera), líquidos (biodiésel y bioetanol) y gaseosos (biogás). En los países desarrollados, la bioenergía se promueve como una fuente alternativa a los hidrocarburos, especialmente para los combustibles de transporte, como el bioetanol y el biodiésel, el uso de la madera en la generación combinada de calor y energía y la calefacción residencial. En los países en desarrollo, la biomasa puede representar oportunidades para el desarrollo industrial nacional y el crecimiento económico. En los países menos desarrollados, la biomasa tradicional suele ser el combustible doméstico dominante, especialmente en las zonas rurales que no tienen

acceso a la electricidad ni a otras fuentes de energía. Existen múltiples desafíos y oportunidades para que la bioenergía sea un potencial impulsor del desarrollo sostenible, dado el suficiente apoyo económico y tecnológico. Cada vez hay más países en el mundo que reconocen que las materias primas vegetales tienen el potencial de reemplazar una gran fracción de recursos fósiles como materias primas para producciones industriales, abordando tanto los sectores energéticos como no energéticos (es decir, químicos y materiales) [1,2,3,4].

Se define como biomasa cualquier materia orgánica disponible de origen renovable, en la que se incluyen cultivos forestales, alimentos de procedencia agrícola, así como los residuos agroindustriales, los desechos animales, los residuos forestales o municipales, entre otros. Según el Consejo Mundial de Energía [5], el suministro de biomasa se puede clasificar en tres secciones: silvicultura, agricultura y residuos. A nivel nacional, regional y mundial, existen tres factores principales para utilizar la biomasa en biorrefinerías para la producción de bioenergía, biocombustibles y productos bioquímicos. Estos son el cambio climático, la seguridad energética y el desarrollo rural.

Los triglicéridos (TG) presentes en los aceites vegetales representan una fuente renovable ideal para ser utilizadas en biorrefinerías y son actualmente la fuente de materia prima de mayor relevancia para la industria oleoquímica. Los triglicéridos, o triacilgliceroles, están compuestos por tres ácidos grasos unidos por enlace éster a una molécula de glicerol (Figura 1.1). Los ácidos grasos que componen los triglicéridos, son ácidos carboxílicos con cadenas hidrocarbonadas que contienen comúnmente entre 12 a 24 átomos de carbono, pudiendo estar estas cadenas saturadas o insaturadas. Las cadenas de ácidos grasos en los sistemas biológicos contienen normalmente un número par de átomos de carbono, siendo los ácidos grasos de 16 y 18 átomos de carbono, los más abundantes. Además de triglicéridos, los aceites vegetales contienen en menor proporción ácidos grasos libres (FFA), fosfolípidos, agua y otras impurezas.

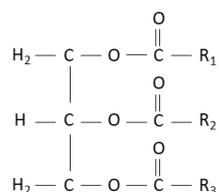


Figura 1.1. Estructura química de los triglicéridos.

La República de Argentina es el primer exportador de aceite y harina de soja y el tercer mayor productor de soja en el mundo [6]. La soja representa el 53 % del área cultivada del país con granos, y el 88 % de esta superficie se concentra en la región central del país (Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe) representando el 83 % de la producción nacional de soja, que, junto con el aceite de girasol, representa el 99 % de la capacidad de molienda promedio nacional [7].

Los resultados experimentales indican que los aceites vegetales no son adecuados para el reemplazo directo del combustible diésel, debido a sus cadenas de moléculas más largas, viscosidades mayores y puntos de inflamación más altos. Estas propiedades causan atomización deficiente, baja volatilidad, combustión incompleta y depósitos en el motor [8].

1.2. Productos oleoquímicos

Los productos oleoquímicos son compuestos que se obtienen a partir de aceites vegetales o de grasas animales y que, por lo tanto, son renovables. Dentro de los oleoquímicos básicos se encuentran los ácidos grasos, la glicerina, los ésteres metílicos de ácidos grasos, los alcoholes grasos y las aminas grasas [9,10]. A partir de estos compuestos se han desarrollado los oleoquímicos derivados que son ampliamente utilizados en el campo de los tensoactivos, lubricantes, combustibles y disolventes [11,12]. Los oleoquímicos se obtienen a través de diversas rutas, entre ellas se pueden nombrar las reacciones de hidrólisis de grasas o aceites, la transesterificación catalítica de grasas o aceites y la esterificación de ácidos grasos.

La hidrólisis de triglicéridos implica esencialmente reacciones con agua para producir ácidos grasos libres y glicerol (Figura 1.2). Actualmente, se utilizan tres rutas principales para la

hidrólisis de grasas y aceites en la producción de ácidos grasos: ruptura de la molécula a alta presión y temperatura (típicamente 250 °C, 70 bar y óxido de magnesio como catalizador), hidrólisis alcalina e hidrólisis enzimática [13].

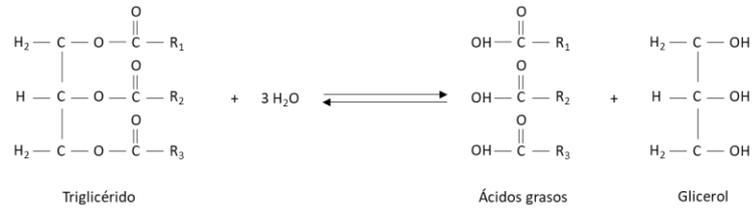


Figura 1.2. Hidrólisis de triglicéridos.

Los esteres metílicos de ácidos grasos (FAME, fatty acid methyl esters) se pueden obtener a partir de la transesterificación de triglicéridos (Figura 1.3) y de la esterificación de ácidos grasos (Figura 1.4) con un alcohol de cadena corta.

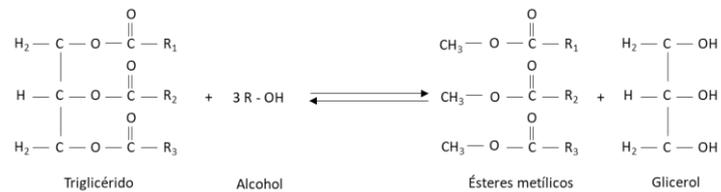


Figura 1.3. Transesterificación de triglicéridos.

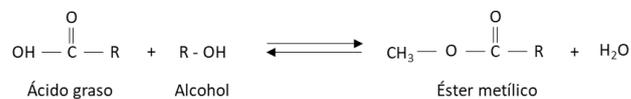


Figura 1.4. Esterificación de ácidos grasos.

En cuanto a la transesterificación, esta ocurre en tres etapas consecutivas (Figura 1.5), dando como compuestos intermediarios di- y monoglicéridos (DG y MG, respectivamente).

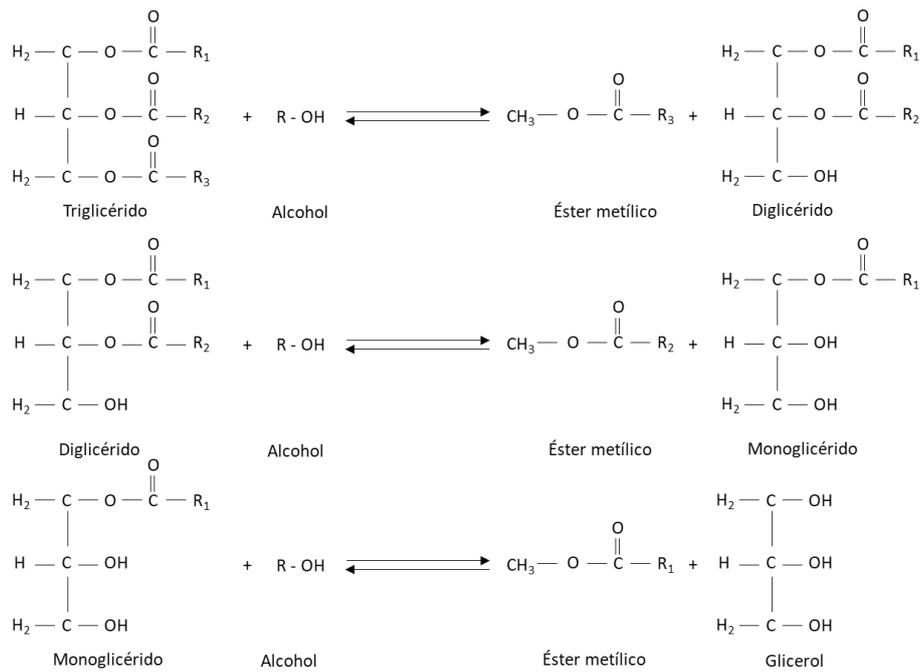


Figura 1.5. Reacciones presentes en la transesterificación de triglicéridos.

A la mezcla de esteres metílicos de ácidos grasos se la denomina biodiésel.

1.2.1. Biodiésel

El biodiésel o FAME es un combustible alternativo que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diésel de los motores de autoignición sin requerir ningún tipo de modificación [14]. En base a su forma de utilización, el mismo es clasificado como:

- combustible puro: 100 % biodiésel, denominado B100.
- mezcla-base: compuesto por 20-30 % de biodiésel y el resto diésel derivado del petróleo, denominados B20-B30, respectivamente.
- aditivo de combustibles derivados del petróleo en proporciones de 1-5 %, denominados B1 a B5, según la proporción de biodiésel que corresponda.

El uso de biodiésel presenta los siguientes beneficios frente al uso del diésel convencional [15,16]:

- ✓ Produce cantidades significativamente menores de contaminantes atmosféricos (excepto NO_x), debido a su menor contenido de compuestos aromáticos y a una mayor eficiencia en la combustión, como resultado de la presencia de oxígeno en su estructura molecular.
- ✓ Es mejor lubricante y, por lo tanto, reduce el desgaste del motor extendiendo su vida útil.
- ✓ Se biodegrada más rápido en agua dulce y en el suelo, ya que, debido a su contenido en oxígeno, ofrece un punto de ataque para las enzimas y es mucho menos tóxico.
- ✓ El cultivo de plantas para obtener biocombustible absorbe gran parte del CO₂ emitido durante su producción y combustión; así pues, las emisiones globales de gases de efecto invernadero a partir de la combustión de biodiésel se reducen cerca de la mitad.
- ✓ No contiene azufre, compuesto altamente contaminante para la atmósfera.
- ✓ Es un combustible seguro en su manejo y almacenamiento, dado que su punto de inflamación es mucho mayor que el del gasoil (100 °C mayor).

Las desventajas que presenta el uso de biodiésel son [15,16]:

- ✓ Tiene un contenido energético ligeramente menor (cerca del 7-9%, dependiendo de la materia prima), aunque esto parcialmente se compensa con su mayor eficiencia en la combustión.
- ✓ Es más viscoso, puede ser problemático en países con inviernos fríos.
- ✓ Las cadenas de carbono con doble enlace C=C son más susceptibles a la oxidación.
- ✓ Puede atraer agua de la humedad atmosférica debido a la presencia de mono- y diglicéridos, lo que puede causar corrosión en el motor.
- ✓ Produce una mayor generación de gases nitrogenados (NO_x) que los combustibles fósiles, principalmente si el biodiésel es de baja calidad (bajo número de cetano).

En gran medida, todas estas desventajas fueron resueltas mediante el empleo de aditivos, mezclas biodiésel-gasoil y con catalizadores que disminuyen las emisiones de NO_x [17,18].

El uso del biodiésel como combustible y aditivo ha sido aprobado en Estados Unidos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA). Ha sido catalogado como un combustible limpio, siempre y cuando sus características fisicoquímicas se encuentren dentro de las especificaciones de las normas. Aunque existen numerosas normas de calidad para el biodiésel, la mayor parte de ellas se basan en la norma de Estados Unidos (ASTM D 6751-03) y en la de la Unión Europea (EN 14214) [19]. La correspondiente en Argentina es la IRAM 6515-1.

Los biocombustibles (etanol y biodiésel) proporcionan alrededor del 4 % del combustible mundial para el transporte. La producción de biodiésel se extiende a muchos países, siendo los principales productores los Estados Unidos (18 % de la producción mundial), Brasil (12 %) e Indonesia, Alemania y Argentina (cada uno con 10 %). Tras una disminución significativa en 2015, cuando la producción bajó un 6,5 % a 28.700 millones de litros, la producción mundial aumentó un 7,5 % en 2016 a 30.800 millones de litros. El aumento se debió principalmente a los niveles de producción restaurados en Indonesia y Argentina, y a aumentos significativos en América del Norte [20]. En la Tabla 1.1 se reporta la producción mundial de los principales países productores de biocombustibles, la Unión Europea (UE) y el total.

Tabla 1.1. Producción de biocombustibles mundial correspondiente al año 2016: los principales 16 países y la Unión Europea.

Fuente: [20].

PAÍS	BIODIÉSEL (FAME) Mil millones de litros
Estados Unidos	5,5
Brasil	3,8
Alemania	3,0
Argentina	3,0
China	0,3
Indonesia	3,0
Tailandia	1,4

Francia	1,5
Reino Unido	0,2
Canadá	0,4
España	1,1
Singapur	0
Polonia	0,9
Bélgica	0,5
Colombia	0,5
India	0
UE-28	8
Total Mundial	30,8

En el 2016, muchos países introdujeron nuevos incentivos financieros para promover la producción y el consumo de biocombustibles, el avance de las biorrefinerías y la investigación y desarrollo en nuevas tecnologías [20].

Según datos OCDE–FAO (OCDE: Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos y FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), se espera que la producción mundial del biodiésel se expanda para alcanzar 39 mil millones de litros hacia 2024 [21].

Argentina ha sido clasificado como el tercer país del mundo con mayor potencial para la producción de biodiésel [22]. Las exportaciones en 2017 cerraron con récord, pero en 2018 el mercado de exportación presenta cierta incertidumbre. El negocio de exportación es muy volátil ya que depende de las condiciones que los exportadores tengan para acceder a los mercados [23].

La industria de biodiésel en la República Argentina cuenta en la actualidad (consultado en septiembre del 2017) con 37 fábricas, las cuales registran una capacidad de producción anual conjunta de aproximadamente 4.400.000 toneladas/año [24]. Esta expansión fue estimulada por el aumento de la demanda interna y la mejora de las perspectivas del mercado internacional.

Como se observa en la Tabla 1.2, la producción de biodiésel acumulada a julio de 2017 fue 20 % superior al mismo período del año anterior. Y, por otro lado, el consumo interno de biodiésel hasta julio 2017 fue 18 % superior al mismo período del año anterior (Tabla 1.3). Se observa en la Tabla 1.3 que la mayor parte del consumo interno se debe al corte obligatorio del gasoil con biodiésel.

Tabla 1.2. Producción de biodiésel en Argentina. En toneladas.

Fuente: [25].

Mes	Producción de biodiésel (ton)				
	Año	2014	2015	2016	2017
Enero		140472	134435	102682	190035
Febrero		132588	99065	151101	162200
Marzo		121194	96673	146050	172221
Abril		142470	128439	191408	249431
Mayo		229302	131226	251535	296824
Junio		250044	190445	261774	282714
Julio		275067	176765	248648	272985
Agosto		278324	208493	285386	
Septiembre		295401	182871	292540	
Octubre		308897	199682	294168	
Noviembre		243455	182761	280908	
Diciembre		167076	79804	153076	
Total		2584291	1810659	2659276	1626410

Tabla 1.3. Ventas internas de biodiésel en Argentina. En toneladas

Fuente: [25].

Mes	2016			2017			
	Año	Al corte	Otros	Total	Al corte	Otros	Total
Enero		38739	182	38921	100122	17	100139
Febrero		72290	2084	74374	89024	29	89053
Marzo		87959	29	87988	84028	19	84047
Abril		92920	16	92936	91805	28	91833
Mayo		89766	201	89967	94494	0	94494
Junio		91174	140	91314	104724	0	104724
Julio		84571	0	84571	96979	0	96979
Agosto		90271	0	90271			
Septiembre		98653	30	98683			
Octubre		98070	0	98070			
Noviembre		87838	115	87953			
Diciembre		101078	271	101349			
Total		1033330	3068	1036397	661176	93	661270

Actualmente, en la Argentina, la mayor parte del biodiésel producido se exporta. Sin embargo, la Resolución 1125/2013 de la Secretaría de Energía, establece que las empresas encargadas de realizar las mezclas de combustibles fósiles con biodiésel deben agregar, a partir del 1 de febrero de 2014, una proporción de biodiésel que no podrá ser inferior al diez por ciento (10 %), mínimo en volumen, de dicho producto en la mezcla final [26].

1.2.1.1. Producción de biodiésel

El proceso más utilizado para la producción de biodiésel a nivel industrial es la transesterificación de triglicéridos, antes mencionada (Figura 1.5), con un alcohol de bajo peso molecular en presencia de catalizadores ácidos o básicos, según sea la calidad de la materia prima. Hasta la fecha, los aceites vegetales han sido la materia prima preferida para la

obtención de biodiésel, debido especialmente a su alto contenido energético y fácil procesamiento para la producción a gran escala. Otras ventajas incluyen la disponibilidad inmediata como líquidos y su carácter renovable y biodegradable [27]. Los biocombustibles que se obtienen a partir de aceites de uso alimentario son los denominados combustibles de primera generación. Sin embargo, la competencia con el mercado alimentario originó un fuerte movimiento de disputa, principalmente por parte de movimientos ecologistas, ya que se produce una competencia por tierras y agua con los cultivos alimentarios, que podría ocasionar escasez de alimentos e influir en el precio de estas materias primas [20]. Además, la pérdida de biodiversidad asociada a la deforestación y a los monocultivos extensivos es otro de los problemas asociados a estos biocombustibles de primera generación. Hoy en día, estos aceites continúan siendo empleados para la producción de biodiésel, aunque se está promoviendo el desarrollo de biodiésel de segunda generación, con fuentes alternativas de aceites no comestibles, tales como residuos de la industria alimentaria, como grasas animales y aceites de baja calidad, o de fritura usados. En Europa, se plantearon nuevos objetivos de energía limpia, proponiendo un plan que exige una reducción gradual de la participación de los biocombustibles producidos a partir de alimentos en el combustible para el transporte [20].

Las materias primas de menor calidad poseen ácidos grasos libres (FFA) y humedad. La presencia de FFA y agua influye especialmente cuando se emplean catalizadores básicos. La presencia de agua en el medio de reacción promueve la hidrólisis de los triglicéridos (Figura 1.6.a) y del FAME (Figura 1.6.b), formando ácidos grasos libres. Esto favorece la reacción de saponificación (Figura 1.7), generando jabones que dificultan la transferencia de materia y separación entre fases, además de provocar una desactivación del catalizador y, por consiguiente, una disminución en el rendimiento de la reacción. Por otro lado, una concentración elevada de FFA neutraliza una importante fracción del catalizador básico, encareciendo el proceso.

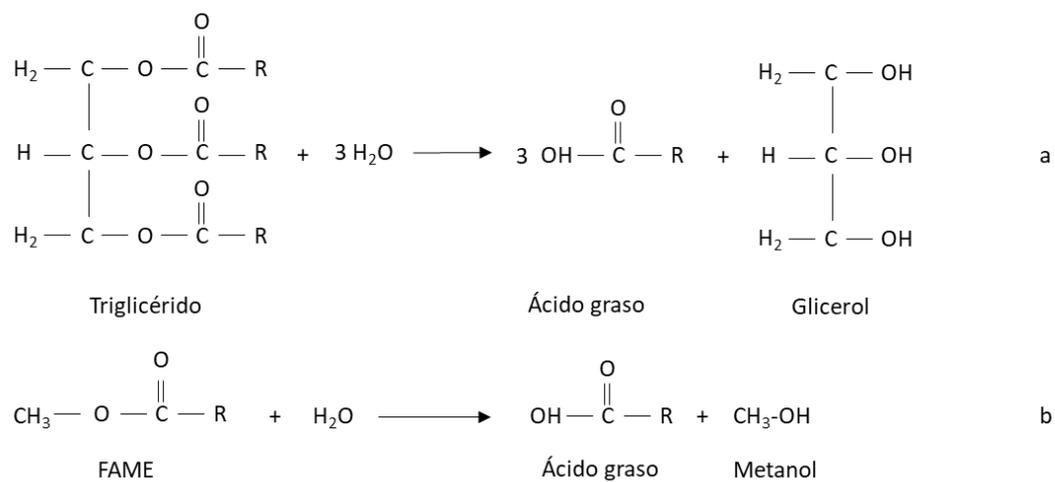


Figura 1.6. Esquema de las reacciones de hidrólisis de triglicéridos (a) y de FAME (b).

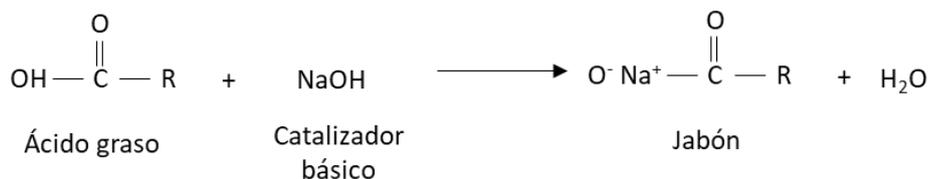


Figura 1.7. Esquema de la reacción de saponificación de FFA.

Por otro lado, el alcohol empleado en la reacción de transesterificación es un factor clave, ya que influye tanto en la cinética de la reacción como en las propiedades del propio biodiésel. Entre los diferentes alcoholes estudiados en la literatura (metanol, etanol, 2-propanol y butanol), el metanol y etanol han sido los más utilizados [28,29]. No obstante, el metanol es con diferencia el alcohol preferido para la producción de biodiésel, debido principalmente a su alta reactividad, bajo costo y óptimas propiedades físico-químicas. Además, requiere condiciones de reacción suaves y facilita la separación de fases [30,31]. El metanol se adiciona en exceso a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia un máximo rendimiento a FAME, dado que la reacción es reversible.

Con respecto a la temperatura, ésta presenta una influencia crucial en el rendimiento de la reacción. Una mayor temperatura aumenta la velocidad de reacción, disminuye la viscosidad

del aceite, se incrementa la transferencia de materia y disminuye el tiempo de reacción. También la intensidad de agitación afecta a la transferencia de materia.

La síntesis de biodiesel se puede llevar a cabo en ausencia de catalizador en condiciones supercríticas. La principal ventaja de este proceso es la obtención de alto rendimiento de ésteres en tiempos de reacción cortos. Sin embargo, requiere condiciones operacionales severas de reacción, con temperaturas superiores a 250 °C y presiones del orden de 20-45 MPa, así como relaciones molares alcohol/aceite superiores a 30 [32,33], lo que encarece el proceso y lo hace inviable para su escalado industrial. Entonces, dado que la transesterificación no catalítica es energéticamente desfavorable, se usan catalizadores básicos, ácidos o enzimáticos para aumentar la velocidad de reacción.

1.2.1.1.1. Biocatalizadores

La transesterificación es catalizada por lipasas como *Candida antartica* [34], *Candida rugosa* [35], *Pseudomonas cepacia* [36], *Pseudomonas spp.* [37] o *Rhizomucor miehei* [37], libres o inmovilizadas (como Lipozyme RM IM) [38]. El rendimiento de biodiésel de este proceso puede variar según el tipo de enzima utilizada. Poseen una alta selectividad hacia la producción de biodiésel, minimizando las reacciones secundarias y la formación de subproductos para obtener ésteres alquílicos y glicerol de alta pureza. Pueden catalizar las reacciones de transesterificación de TG y la esterificación de ácidos grasos con un alcohol, lo que permite producir biodiésel a partir de aceites usados o grasas con altas concentraciones de ácidos grasos libres, como aceites de frituras usados y aceites crudos, con rendimientos de biodiésel a veces mayores al 90 % [39]. Además, si las lipasas están inmovilizadas, la separación de los productos es simple, no son sensibles a la presencia de FFAs y/o agua en la materia prima, son biodegradables y emplean condiciones suaves de reacción (30-40 °C) y presión atmosférica. Si bien las reacciones enzimáticas son altamente específicas y químicamente limpias, el principal problema del proceso catalizado por lipasas es su elevado costo [34]. El sistema catalizado por

enzimas normalmente requiere un tiempo de reacción muy largo, entre 4 y 40 horas o más. Además, la mayoría de las lipasas son inhibidas por el alcohol y necesitan co-disolventes para facilitar la reacción. Por otro lado, cuando se inmovilizan en un sustrato inerte, se pueden recuperar fácilmente y algunas se pueden reciclar y reutilizar [40].

Bernardes et al. [3838] obtuvieron un rendimiento de 60 % en la alcoholólisis del aceite de soja con metanol utilizando una lipasa inmovilizada comercial (Lipozyme RM IM). Este resultado se consiguió en un sistema libre de disolventes utilizando relación molar etanol/aceite de 3, temperatura de 50 °C, concentración de enzima de 7 % (p/p) luego de 4 horas de reacción con tres adiciones consecutivas de alcohol.

1.2.1.1.2. Catalizadores homogéneos

En la industria, los catalizadores homogéneos son los más utilizados. Específicamente, los convencionales son los homogéneos alcalinos, tales como el hidróxido y metóxido de sodio y potasio, debido a su alta disponibilidad, fácil manejo y bajo costo. Al estar los reactivos y el catalizador presentes en una única fase, se eliminan las limitaciones de transferencia de masa interna y se obtienen altos rendimientos. Estos catalizadores presentan elevadas actividades en condiciones de reacción moderadas (65 °C y presión atmosférica), tiempos de reacción cortos (30 minutos) y en bajas concentraciones de catalizador [31]. Rashid et al. [41] obtuvieron un rendimiento de FAME del 97 % en la transesterificación de aceite de girasol utilizando NaOH como catalizador. Este resultado fue obtenido utilizando una relación molar de metanol/aceite de girasol de 6, a 60 °C y con una concentración de catalizador de 1 % (p/p).

No obstante, su comportamiento catalítico se ve influenciado de forma negativa por la presencia de FFA y, especialmente, de agua en la materia prima, produciéndose reacciones secundarias de saponificación que disminuyen el rendimiento en ésteres alquílicos. Esto se debe a que el catalizador básico neutraliza los ácidos grasos libres, pudiendo provocar la formación de jabones, que pueden promover la constitución de emulsiones estables. Estas

emulsiones impiden la separación del biodiésel y la glicerina, dando lugar a pérdida de producto y problemas que afectan la separación y purificación de los ésteres [42]. Por ello, estos catalizadores se emplean principalmente con aceites refinados y alcoholes absolutos [43].

Otra desventaja que presenta el uso de este tipo de catalizadores es que, al estar los reactivos, productos y catalizador en la misma fase se dificultan los procesos de separación de los productos de reacción del catalizador. Además, la glicerina obtenida en el proceso contiene sales de la neutralización del catalizador, aumentando el costo de la purificación de este producto secundario.

Como resultado de las limitaciones presentes en la utilización de catalizadores homogéneos básicos, se propuso la catálisis ácida como alternativa. Los catalizadores ácidos más comúnmente empleados son ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y organosulfónicos (como el ácido metanosulfónico o el ácido p-toluenosulfónico). Estos catalizadores proporcionan altos rendimientos en la obtención de ésteres alquílicos, sin embargo, la reacción es más lenta que con los catalizadores básicos, requiriendo temperaturas superiores a los 100 °C y más de tres horas para alcanzar la conversión total de los triglicéridos (> 99 %). Además, presentan la desventaja técnica adicional de su alta corrosividad. No obstante, la catálisis ácida no es muy sensible al contenido de agua ya que evita la formación de jabones y no se ve afectada por la presencia de ácidos grasos libres en la materia prima, pudiéndose utilizar aceites de baja calidad, lo que reduce los costos. Estos catalizadores pueden llevar a cabo simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación. La catálisis ácida es más eficiente cuando la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite es superior al 1 %. En estas circunstancias la catálisis ácida puede ser llevada a cabo en un solo paso, siendo más económica que el proceso de catálisis básica, ya que este requiere un paso adicional para convertir los ácidos grasos libres a ésteres metílicos [44]. Wang et al. [45] consiguió un rendimiento a FAME del 90 %

utilizando ácido sulfúrico (4 % p/p) en 10 horas, con relación molar inicial alcohol/aceite de 20 a 95 °C.

Dado que ambos catalizadores homogéneos, ácidos y básicos, tienen sus propias ventajas y limitaciones, algunos estudios han intentado utilizar una combinación de ambos catalizadores para síntesis de biodiésel a partir de aceites que contienen altas concentraciones de FFA. En una primera etapa, se emplea catalizador ácido para convertir los FFA en ésteres por reacción de esterificación. Cuando el contenido de FFA en el aceite disminuye a menos de 0,5-1 % en peso, la transesterificación del aceite puede realizarse usando un catalizador básico. Canakci y Van Cerpen [46] desarrollaron una planta piloto para producir biodiésel a partir de materia prima con alto contenido de ácidos grasos libres mediante este método de dos pasos. La materia prima se trata primero con H_2SO_4 para reducir el nivel de FFA por debajo de 1 % en peso, seguido de un proceso de transesterificación catalizado por KOH. Se reportó que el principal inconveniente de este proceso es la necesidad de etapas adicionales de separación de catalizador.

1.2.1.1.3. Catalizadores heterogéneos

El uso de catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel tiene muchas ventajas. Entre ellas, se puede nombrar la simplificación del proceso separación de los productos y la disminución de residuos acuosos, al eliminarse las etapas de lavado y neutralización del catalizador. Ello se traduce en una reducción del impacto medioambiental y costos de producción. Por otro lado, se encuentra la posibilidad de reutilizar el catalizador sólido, que suelen ser más tolerantes a altas concentraciones de agua y FFA y no favorecen la formación de jabones. Sin embargo, estos catalizadores requieren condiciones de reacción más severas que los homogéneos para alcanzar similares rendimientos a FAME debido principalmente a los problemas de transferencia de materia.

1.2.1.1.3.a. Catalizadores heterogéneos básicos

Los materiales pueden clasificarse como sólidos básicos si son capaces de abstraer un protón (base de Brønsted) o donar un par de electrones (base de Lewis) para formar un anión intermedio. Mediante la utilización de catalizadores heterogéneos básicos se han alcanzado rendimientos a ésteres alquílicos comparables con los observados en catálisis homogénea básica, en similares condiciones de reacción [44]. Sin embargo, de forma similar a los catalizadores homogéneos, presentan una baja tolerancia al contenido de FFA y agua de las materias primas. Otro inconveniente añadido es la lixiviación que sufren algunos catalizadores sólidos, que puede verse incrementada con la producción de glicerina, disminuyendo así el rendimiento [47].

Los catalizadores sólidos básicos más utilizados se pueden clasificar en cinco grupos [48]:

- óxidos metálicos (óxidos alcalinos, alcalinotérreos y de metales de transición),
- mezcla de óxidos metálicos u óxidos metálicos dopados con metales alcalinos,
- óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos soportados,
- hidrotalcitas y
- zeolitas básicas.

Los catalizadores heterogéneos inorgánicos son los más usados, principalmente porque son baratos y fácilmente disponibles, son estables a altas temperaturas y presiones, tienen mayor durabilidad y son fáciles de regenerar.

Suppes et al. [49] utilizaron zeolita ETS-10 en la transesterificación de aceite de soja a 150 °C y alcanzaron un 95 % de rendimiento a FAME. Por otro lado, Xie et al. [50] estudiaron la transesterificación del aceite de soja usando KOH soportado en zeolita tipo NaX. Obtuvieron 85 % de rendimiento a FAME con una carga de catalizador de 3 % p/p y una relación molar metanol/aceite de 10 a 66 °C por 8 horas. Sin embargo, al probar la reutilización del catalizador observaron una disminución en el rendimiento (48,7 %) debido a la alta lixiviación de potasio

del catalizador. Por otro lado, reportaron que la limitación a la difusión interna, debido al pequeño diámetro de poro, también es un problema en estos catalizadores zeolíticos.

Las hidrotalcitas de Mg-Al fueron estudiadas en la transesterificación de aceite de canola, encontrándose un rendimiento máximo de 90,5 % con relación molar metanol/aceite de 6, 1,5 % de catalizador y a 65 °C durante 4 horas [51]. Por otro lado, Zeng et al. [52] obtuvieron un 94 % de rendimiento a FAME con el mismo catalizador en la transesterificación del aceite de colza con metanol. Este resultado se obtuvo para concentraciones de agua en el aceite menores al 2 % en peso y contenidos de FFA por debajo de 3 mg de KOH/g de aceite. En este caso, las pruebas de reúso de catalizador también mostraron una disminución en la actividad.

La idea de dopar y mezclar óxidos de metales para la transesterificación tiene el objetivo de mejorar la basicidad y otras propiedades del catalizador para lograr una alta actividad y estabilidad. Meher et al. [53] estudiaron el CaO dopado con metales alcalinos (Li, Na, K) para la transesterificación del aceite de karanja con un contenido variable de FFA entre 0,5 y 5,8 %. Se obtuvo un rendimiento a FAME de 95 % con Li-CaO al 2 % p/p con el contenido más bajo de FFA, temperaturas de reacción de 65 °C y 8 horas de reacción. El dopado con álcali de CaO mejoró el área superficial, la fuerza básica y el tamaño de poro.

Se estudió también la transesterificación del aceite de palmiste con metanol sobre óxidos mixtos de Ca y Zn a 60 °C [54]. En las condiciones óptimas de operación (relación atómica Ca/Zn en el catalizador: 0,25; 10 % de catalizador, relación molar metanol/aceite: 30 y 1 hora reacción) se alcanzó un rendimiento mayor a 94 %.

Los óxidos de metales alcalinotérreos son catalizadores básicos con gran potencial para ser usados en la reacción de transesterificación de triglicéridos. El origen de los sitios básicos en estos óxidos ha sido objeto de estudio, y en general se cree que se generan por la presencia de los pares iónicos $M^{2+}-O^{2-}$ en diferentes entornos de coordinación. La fuerza básica de los óxidos e hidróxidos aumenta en el orden $Mg > Ca > Sr > Ba$ [55]. Un gran número de estos catalizadores básicos heterogéneos han sido estudiados, siendo el óxido de calcio uno de los más populares.

Este tipo de catalizador ha demostrado ser eficaz para la transesterificación de aceites con bajo contenido de FFA. El catalizador de CaO posee una mayor basicidad, no es tóxico, posee alta estabilidad, manejo económico y simple en condiciones suaves de reacción, pero es muy susceptible a la lixiviación [56]. Liu et al. [57] estudiaron la transesterificación de aceite de soja usando CaO como catalizador básico sólido, investigando los efectos de la relación molar metanol/aceite, temperatura de reacción, carga de catalizador y contenido de agua. El máximo rendimiento alcanzado superó el 95 % a 3 horas de reacción, utilizando relación molar 12, 8 % de catalizador, 2 % de agua en metanol y 65 °C. Kouzu et al. [58] obtuvieron un rendimiento a FAME del 93 % después de 1 h de tiempo de reacción a la temperatura de reflujo de metanol y con una relación metanol/aceite de 12. Sin embargo, existe preocupación sobre la lixiviación de Ca^{2+} en condiciones de reacción y las contribuciones catalíticas homogéneas asociadas, un problema común que se encuentra en la producción de biodiésel catalizado por metales [59]. El MgO también fue investigado en la reacción de transesterificación de aceite de soja, sin embargo, se requiere una temperatura de reacción alta (180 °C) [44]. A baja temperatura (100 °C), el catalizador de MgO mostró una actividad catalítica muy baja, con un rendimiento de FAME observado inferior al 20 %.

Los metales alcalinos o alcalinotérreos son la fuente más común de superbasicidad y se seleccionan principalmente como catalizadores activos de manera soportada.

Ebiura et al. [60] investigaron la transesterificación de trioleína utilizando alúmina como catalizador y observaron que no presenta actividad a 1 hora y 60 °C. Por otro lado, cargaron la alúmina con K_2CO_3 , KF, LiNO_3 y NaOH y obtuvieron un rendimiento máximo de oleato de metilo de 94 % durante 1 hora a la misma temperatura. Esto proporciona evidencia de que los soportes porosos se pueden funcionalizar de manera efectiva mediante la carga de sales de metales alcalinos. Por otro lado, Xie y Li [61] probaron distintos catalizadores básicos soportados para la producción de biodiésel y clasificaron, basándose en pruebas

experimentales, la actividad en el siguiente orden: $KI/Al_2O_3 > KF/Al_2O_3 > KOH/Al_2O_3$, $KNO_3/Al_2O_3 > K_2CO_3/Al_2O_3$.

Los catalizadores de óxidos metálicos dopados con álcali presentan lixiviación del metal activo, lo que da como resultado cierta actividad por catálisis homogénea y provoca una disminución del rendimiento a FAME en cada ciclo catalítico de reúso.

Además, se utilizaron resinas aniónicas en la transesterificación de triacetina bajo condiciones de reacción suaves [62], obteniendo rendimientos de hasta 80 %.

1.2.1.1.3.b. Catalizadores heterogéneos ácidos

Los catalizadores sólidos ácidos han sido los catalizadores heterogéneos más ampliamente utilizados en las industrias petroquímicas. Estos catalizadores tienen el potencial de reemplazar a los homogéneos y de esta forma eliminar los problemas de corrosión y los consiguientes riesgos ambientales que presentan los ácidos líquidos [63], además de ser aplicables a procesos continuos [64].

Los ácidos sólidos se pueden describir basándose en el tipo de acidez, Brønsted o Lewis (sitios superficiales capaz de ceder protones o de aceptar de electrones, respectivamente), la fuerza y la densidad de sitios ácidos. La actividad y la selectividad del catalizador dependen de estas propiedades. Algunas reacciones requieren alta acidez del tipo Brønsted, o ácido de Lewis o ambos tipos de sitios ácidos combinados. En particular, los sitios ácidos de Lewis son susceptibles a envenenamiento por la presencia de agua y ácidos grasos libres [65]. El tamaño del poro del catalizador suele ser importante para alcanzar la selectividad requerida en las reacciones orgánicas. En el diseño del catalizador heterogéneo ácido para la transesterificación de aceite vegetal, la superficie hidrofóbica tiene ventajas para promover la adsorción de especies oleosas en la superficie del catalizador y para evitar la desactivación del catalizador por subproductos polares tales como glicerol y agua.

Como se ha comentado previamente, estos catalizadores tienen la ventaja de ser activos tanto en la transesterificación de triglicéridos como en la esterificación de ácidos grasos, no es necesaria la etapa de lavado y se simplifica la correspondiente a la de purificación. Por otro lado, son fáciles de regenerar y reciclar. Las desventajas de estos catalizadores es la necesidad de operar en condiciones de reacción más severas (temperatura y presión) para alcanzar la conversión deseada.

Se han estudiado muchos catalizadores heterogéneos ácidos como, por ejemplo, óxidos mixtos, sólidos inorgánicos funcionalizados, heteropoliácidos, resinas ácidas de intercambio iónico y zeolitas.

Se ha estudiado la producción de FAME a partir de aceite de palma crudo (conteniendo FFA) sobre materiales SBA-15 funcionalizados con ácido sulfónico [66]. Con estos materiales mesoporosos modificados lograron catalizar simultáneamente la reacción de esterificación y la de transesterificación, alcanzando un rendimiento a FAME del 95 % en 4 horas de reacción a 140 °C, utilizando una relación molar metanol/aceite de 20 y carga de catalizador 6 %. Koh y Chung [67] evaluaron la influencia de la acidez y la estructura del poro de diferentes tipos de zeolitas, en la reacción de transesterificación de aceites de fritura residual. La zeolita MOR, con una relación Si/Al de 10, intercambiada con iones H⁺, que tiene más sitios ácidos y una mayor fuerza ácida que las otras zeolitas analizadas en el trabajo (MFI, FAU y BEA), presentó un rendimiento a ésteres metílicos del 95 %. El rendimiento aumentó linealmente con el incremento de la fuerza ácida y el aumento del número de sitios ácidos fuertes. Los rendimientos fueron independientes en la estructura de poros de las zeolitas.

Por otro lado, Jiménez-López et al. [68] estudiaron la actividad de catalizadores WO₃/ZrO₂/MCM-41 en la transesterificación de aceite de girasol con metanol a 200 °C, obteniendo un rendimiento de 82 % a FAME después de 2,5 horas de reacción. Se utilizó una carga de WO₃ de 15 % y se encontró que el sólido puede catalizar simultáneamente la esterificación y transesterificación del aceite con alto contenido de FFA. También se estudió la

transesterificación de aceite de soja con metanol en un proceso continuo a 250 °C utilizando catalizadores de zirconia amorfa y dopada con titanio, aluminio y potasio [69]. Se obtuvo más del 95 % de conversión de TG con los catalizadores de zirconia dopada con Ti y con Al.

Jitputti et al. [70] obtuvieron un contenido de ésteres metílicos de 64 % en la reacción de transesterificación de aceite de coco y de palmiste crudo utilizando ZrO_2 como catalizador, y un rendimiento del 90 % cuando utilizaron SO_4^{2-}/ZrO_2 . Las reacciones se desarrollaron a 200 °C durante una hora, con relación molar metanol/aceite de 6 y 3 % de catalizador.

Peng et al. [71] estudiaron la actividad de SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2 en la producción de biodiésel a partir de varias materias primas de bajo costo y con alto contenido de ácidos grasos libres. Los parámetros de reacción optimizados fueron temperatura de reacción: 200 °C, relación molar de metanol a aceite: 9:1 y concentración de catalizador: 3 % en peso. Se alcanzaron rendimientos a FAME alrededor del 90 % en 6 horas. El catalizador mostró buena estabilidad en usos posteriores.

Una de las principales características de los heteropoliácidos (HPAs) es su alta actividad catalítica y estabilidad, tanto térmica como mecánica, así como una elevada fuerza ácida (Brønsted). Sin embargo, requiere de una elevada relación molar alcohol:aceite y largos tiempos de reacción para su aplicabilidad. Además, presentan problemas de desactivación, debido a que son algo solubles en el medio de reacción, mostrando una catálisis parcialmente homogénea. Se investigó la transesterificación de aceite usado de cocina con alto contenido de ácidos grasos y elevada concentración de agua usando el heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40} \times 6H_2O$ como catalizador [72]. Se encontró un rendimiento a FAME mayor al 87 % para la transesterificación del aceite y un rendimiento del 97 % para la esterificación del ácido palmítico. Las condiciones utilizadas fueron temperatura de 65 °C, relación molar metanol/aceite de 70 y 14 horas de reacción.

1.2.1.1.4. Subproducto de la industria del biodiesel: glicerol

Como se dijo anteriormente, el glicerol (Gli) es el principal subproducto en la producción de biodiésel. Se genera aproximadamente 1 kg de glicerol crudo por cada 10 kg de biodiésel producido [73]. Por lo tanto, la creciente extensión de la producción de biodiésel ha proporcionado una sobreoferta de glicerol crudo, y en consecuencia, el precio comercial del glicerol ha disminuido drásticamente. Como resultado de los bajos precios del glicerol, los productores tradicionales como Dow Chemical y Procter and Gamble Chemicals detuvieron la producción de glicerol [74].

Como resultado del exceso de oferta de glicerina, el desarrollo de la industria del biodiésel se ve profundamente afectado ya que los bajos precios del glicerol perjudican la economía de los productores de biodiésel. Por lo tanto, encontrar alternativas para mitigar este problema ambiental y económico es una tarea urgente, y por esta razón la búsqueda de nuevas aplicaciones de glicerol es un tema de alta prioridad para los investigadores relacionados con la producción de biodiésel. Nuevos usos de glicerol como productos de valor agregado se están explorando continuamente a fin de lograr un retorno económico más interesante de las industrias oleoquímicas y de biodiésel. Estos estudios incluyen la oxidación selectiva, la hidrogenólisis selectiva, la deshidratación selectiva, la pirólisis y la gasificación, el reformado con vapor, la reducción térmica en gas de síntesis, la transesterificación y esterificación selectivas, la oligomerización y polimerización y la conversión de glicerol en carbonato de glicerol [75,76,77,78,79,80].

Una posible vía de valorización del glicerol es usarlo como reactivo en reacción de transesterificación y sintetizar monoglicéridos de ácidos grasos.

1.2.2. Monoglicéridos de ácidos grasos

Los monoglicéridos (MG), o su mezcla con diglicéridos (DG), representan aproximadamente el 75 % de la producción de emulsionantes en el mundo y tienen diversas aplicaciones en

diferentes campos [81]. La estructura molecular de los monoglicéridos está compuesta por una parte lipofílica y otra hidrofílica, lo que le otorga propiedades tensioactivas haciéndolos capaces de modificar las propiedades interfaciales de mezclas y estabilidad de emulsiones. En la Figura 1.8 se muestra la fórmula estructural de los monoglicéridos de ácidos grasos, donde R corresponde a la cadena hidrocarbonada lineal de 11-23 átomos de carbono. La parte hidrofílica está representada por los grupos OH libres del glicerol, mientras que la parte hidrofóbica, la conforma la cadena hidrocarbonada del ácido graso.

Comercialmente, se encuentran disponibles como monoglicéridos destilados de alta pureza (95 % MG, 3-4 % DG, 0,5-1 % glicerol libre) y como mezcla monoglicéridos-diglicéridos (45-55 % MG, 38-45 % DG, 8-12 % TG y 1-7 % de glicerol libre) [82].

En la industria alimentaria, los MG son ampliamente utilizados en productos de panadería, margarinas, productos lácteos y de confitería debido a sus propiedades emulsionantes, estabilizantes y acondicionadoras. Además, presentan aplicaciones como intermediarios sintéticos y building blocks en química fina [83]. Por otro lado, también son muy utilizados en las industrias farmacéutica y cosmética, para fármacos y para mejorar la consistencia de cremas y lociones, ya que aumenta la permeabilidad de la piel facilitando la penetración de principios activos. También son útiles en el procesamiento textil, de fibras y en la producción de plásticos [84,85].

MG y DG son fácilmente biodegradables y han sido reconocidos por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA, Food and Drug Administration) para su uso como componentes de emulsionantes como GRAS (Generally Recognized As Safe) o “generalmente reconocido como seguro” y aprobado para muchos usos en alimentos [86]. Según la instrucción para emulsionantes de la Organización Mundial de la Salud, correspondiente al código E.E.C.: E471 [84], el contenido de monoglicéridos y diglicéridos debe ser al menos de 70 % p/p y el de monoglicéridos no debe ser menor a 30 % p/p. Además, no

debe haber más de 3, 7 y 10 % de ácidos grasos, glicerol libre y triglicéridos, respectivamente, en productos como pan, helado y margarina.

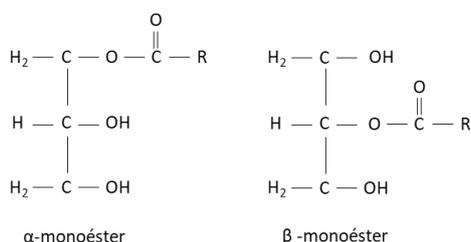


Figura 1.8. Fórmula estructural de los monoglicéridos.

1.2.2.1. Producción de monoglicéridos de ácidos grasos

Los MG y DG pueden sintetizarse a partir de diversas vías, entre ellas:

- La esterificación de ácidos grasos con glicerol.
- La glicerólisis de TG.
- La glicerólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos.
- La transesterificación incompleta de grasas o aceites con un alcohol de cadena corta.

Las rutas principales para obtener monoglicéridos son la esterificación directa del glicerol con ácidos grasos y la transesterificación de glicerol con triglicéridos o ésteres metílicos de ácidos grasos.

La reacción de esterificación del glicerol es catalizada por ácidos minerales y orgánicos fuertes tales como sulfúrico, fosfórico y sulfónico, a temperaturas en el rango de 90-120 °C [8585]. La esterificación puede producirse en una, en dos o en las tres posiciones dando mono-, di- o triglicéridos y agua (Figura 1.9). A pesar de que la esterificación de FFA se realiza a temperaturas más bajas que la transesterificación de TG o FAME, y que, además, permite sintetizar MG de composición definida partiendo del ácido graso puro, presenta el enorme inconveniente de generar agua durante el proceso, que lo vuelve de poca aplicación práctica.

El agua formada debe ser eliminada, debido a que forma emulsiones en la mezcla reaccionante y su presencia desplaza el equilibrio termodinámico hacia la izquierda [87].

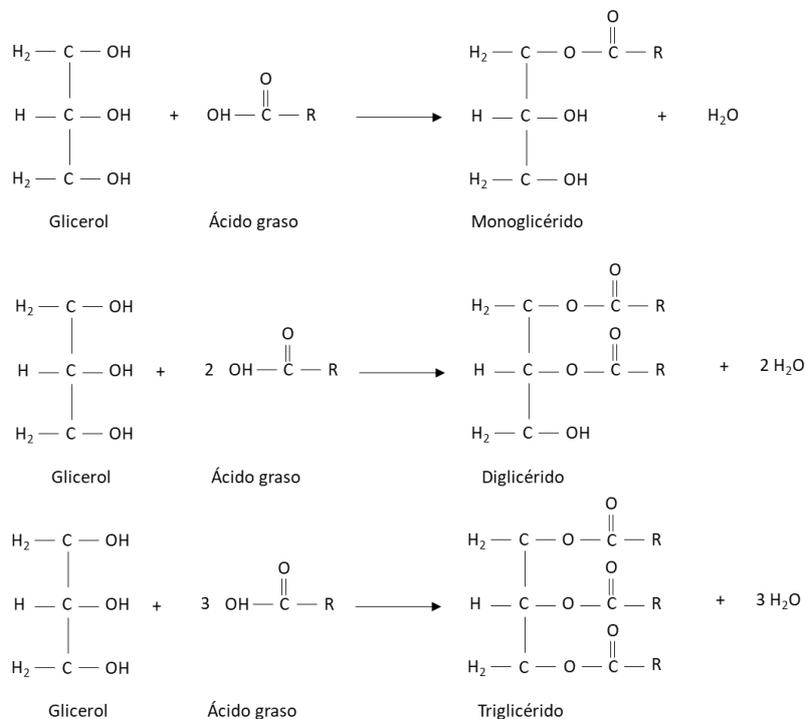


Figura 1.9. Esterificación de ácidos grasos con glicerol.

Las reacciones de transesterificación de triglicéridos y ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol son ampliamente estudiadas en la síntesis de monoglicéridos. En la transesterificación de FAME, una molécula de Gli reacciona con una molécula de FAME para producir una molécula de MG y una molécula de metanol (Figura 1.10). La transesterificación es una reacción reversible que puede ser desplazada hacia la derecha utilizándose un exceso del alcohol. La temperatura utilizada en procesos industriales es de 120-230 °C. A estas temperaturas en presencia de aire pueden aumentar los valores de acidez y de índice de peróxidos, por lo que se emplea nitrógeno para inertizar el medio.

La síntesis de MG usando FAME en lugar de FFA o TG tiene varias ventajas, por ejemplo, FAME es menos corrosivo que FFA, tiene un carácter hidrófobo inferior que TG y exhibe mayor

miscibilidad con glicerol, por lo tanto, el proceso puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas [88]. El aspecto negativo está dado por el costo de los FAME, que es mayor que los aceites o los ácidos grasos, empleados en las otras rutas de síntesis.

La presencia de catalizadores ácidos o básicos acelera la velocidad de reacción, siendo la más utilizada la catálisis básica, empleando alcóxidos y/o sales de metales alcalinos en estado líquido [89].

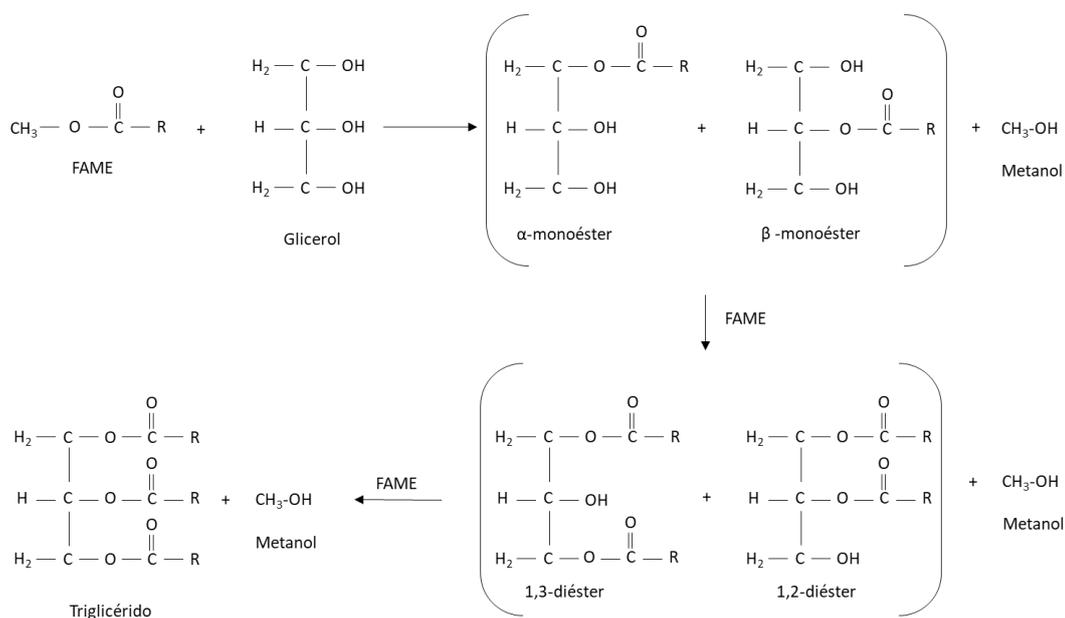


Figura 1.10. Glicerólisis de esteres metílicos de ácidos grasos.

La glicerólisis de TG implica la reacción entre triglicéridos y glicerol, y requiere dos moles de glicerol por mol de triglicérido para producir tres moles de monoglicéridos (Figura 1.11). Sin embargo, se debe tener en cuenta que dicha ecuación química para la glicerólisis de TG es una simplificación, ya que considera solamente la formación del monoglicérido predominante. La reacción ocurre en serie (Figura 1.12) [90,91]. En un primer lugar, se originan MG y DG, y luego el DG puede continuar reaccionando con glicerol para formar más MG. Es también una reacción reversible y, por lo tanto, se debe usar un exceso de glicerol para desplazar el equilibrio hacia la formación de monoglicéridos. Sin embargo, el proceso experimental

requiere un grado de solubilidad mutua del glicerol hidrófilo en el triglicérido hidrófobo. Por lo tanto, las temperaturas deben ser lo suficientemente altas como para aumentar la solubilidad de los reactivos. Esta reacción es catalizada con una base fuerte (este aspecto se ampliará en la próxima sección).

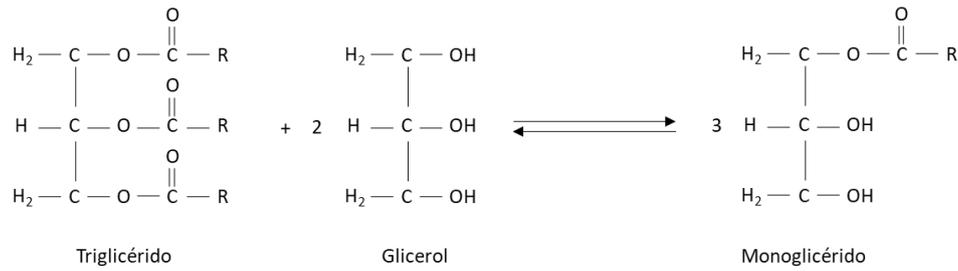


Figura 1.11. Reacción global para la glicerólisis de triglicéridos.

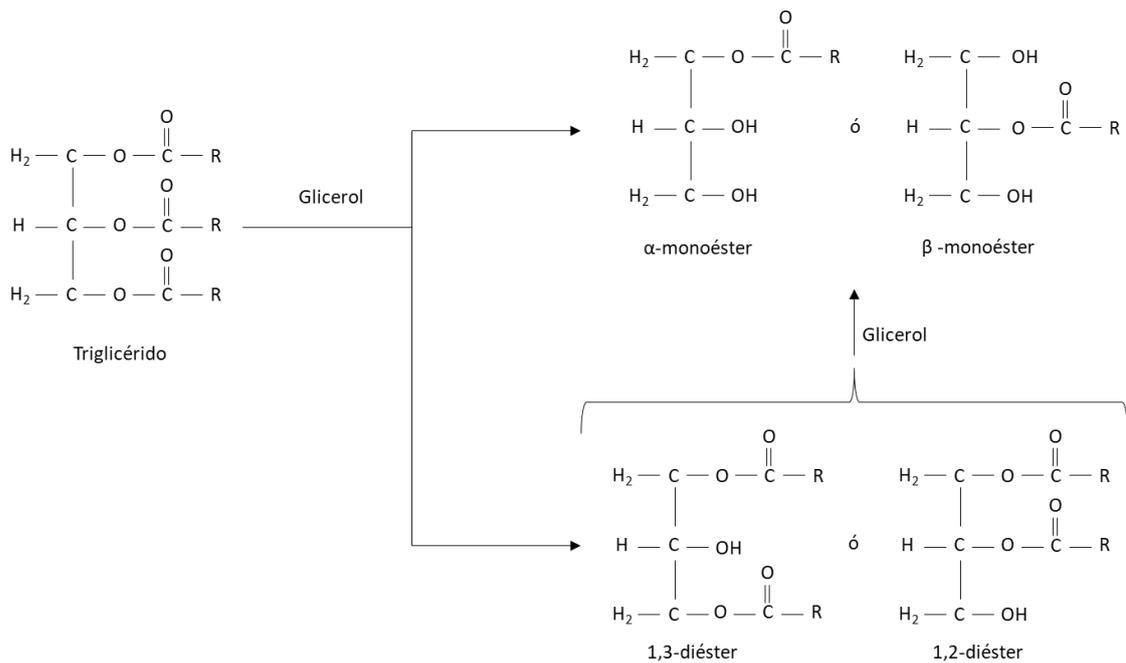


Figura 1.12. Glicerólisis de triglicéridos.

Otro de los procesos alternativos planteados, es la obtención de monoglicéridos bajo condiciones supercríticas, mediante la glicerólisis de TG o la esterificación de ácidos grasos. El proceso generalmente se efectúa en un rango de temperatura entre 280 y 350 °C y presión

entre 100 y 200 atm [92]. A pesar de ser posible obtener un producto de alta pureza mediante estos métodos de obtención de MG, las elevadas temperaturas y presiones de trabajo convierten al proceso altamente costoso y de baja aplicación.

1.2.2.1.1. Catalizadores utilizados en la síntesis de monoglicéridos

La aplicación de enzimas (lipasas) como catalizadores para la producción de MG es un método alternativo que está siendo estudiado para la producción de monoglicéridos. Los procesos enzimáticos presentan la ventaja que requieren de condiciones de reacción suaves. Además, se puede obtener MG de alta pureza en comparación con los métodos químicos. Sin embargo, presentan como inconveniente su elevado costo y su baja eficiencia debido problemas de reutilización de las enzimas [85,88]. Damstrup et al. [93] estudiaron la glicerólisis enzimática de aceite de girasol bajo diferentes condiciones de tiempo de reacción, carga de catalizador, relación molar de reactivos y cantidad de solvente. La condición óptima obtenida fue de 76 % p/p de monoglicéridos, utilizando 500 % de solvente, 18 % de carga de catalizador, 7:1 de relación molar y durante 115 minutos a 50 °C.

En la glicerólisis de FAME se utilizan usualmente catalizadores homogéneos básicos. Echeverri et al. [94] obtuvieron 43 % de MG como resultado de la glicerólisis utilizando tanto glicerol como metil ésteres crudos y NaOH como catalizador a 200 °C, con una relación molar de reactivos de 1,5.

La glicerólisis de TG es catalizada por bases fuerte como KOH, NaOH o Ca(OH)₂. Echeverri et al. [95] estudiaron la reacción de glicerólisis de aceite de soja con glicerol crudo y obtuvieron 42 % p/p de MG a 220 °C y 20 minutos con NaOH como catalizador. Zhong et al. [96] estudiaron la producción de MG utilizando diferentes solventes, catalizadores y condiciones de operación a una temperatura de 35-55 °C. Obtuvieron un rendimiento máximo de 80 % de MG y 97 % de conversión de TG en cortos tiempos de reacción. Las condiciones óptimas se

alcanzaron utilizando terbutanol como solvente, hidróxido de sodio como catalizador, relación molar de reactivos 5:1 y 0,45% de NaOH (basado en el aceite).

En los procesos llevados a cabo con catalizadores homogéneos, los productos de reacción contienen entre 40 y 60 % de MG, siendo el resto DG y TG y se requieren varios pasos de purificación para obtener monoglicéridos con calidad alimenticia o farmacéutica. Una primera etapa comprende la neutralización del medio de reacción para evitar la reversión de la reacción, que puede ocurrir hasta un 30 % aproximadamente [90]. Posteriormente se realiza la decoloración seguida de una costosa destilación molecular para evitar características indeseables en la mezcla final, como sabor jabonoso, color inestable y formación de espuma [85,88,90].

La sustitución de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos no solo ofrece ventajas medioambientales mediante la fácil separación de los productos del catalizador, reduciendo la formación de residuos y reciclando el catalizador, sino que también puede mejorar el rendimiento del producto deseado. Machado [97] estudió el uso de zeolitas ácidas comerciales como Beta, Y y Mordenita con diferentes relaciones Si:Al como catalizadores para la obtención de monoglicéridos por esterificación del ácido láurico con glicerol a diferentes velocidades de agitación, temperatura, relación molar de reactivos y masa de catalizador. El punto óptimo se encontró a 100 °C, con relación molar de reactivos 1:1 y 5 % de zeolita Beta, obteniendo rendimientos a MG del orden del 20 % con una selectividad al mismo del 60 %. También se han reportado resultados de glicerólisis de FAME y TG utilizando catalizadores heterogéneos. Corma et al. [90] estudiaron la transesterificación de trioleína y aceite de colza con glicerol en presencia de diversos catalizadores como Cs-MCM-41, Cs-Sepiolita, MgO e hidrotalcitas con diferentes relaciones Al:Mg. La mejor performance la obtuvieron con MgO, observándose una conversión de TG de 96 % y un rendimiento a MG de 65 % a 240 °C, con una relación molar de reactivos de 12 y 4 % de catalizador, luego de 5 horas de reacción.

Por otro lado, Bancquart et al [98] investigaron la reacción entre estearato de metilo y glicerol en presencia de diversos catalizadores sólidos: MgO, CeO₂, La₂O₃ y ZnO. El óxido de Mg resultó el catalizador más activo, obteniéndose un rendimiento a MG del 35 % operando con una concentración de 2,7 % de MgO, a 220 °C y una relación molar Gly/FAME de 1:1 durante 6 horas. Corma et al. [88] utilizaron derivados de hidrotalcitas de Mg-Al para la glicerólisis de oleato de metilo, obteniendo rendimientos a MG de 80 % y 98 % de conversión en 8 h de reacción. Las condiciones de reacción fueron 200 °C de temperatura, relación molar de 6 y 4 % de catalizador.

1.3. Objetivos

Considerando la importancia de investigar nuevas rutas para la valorización de aceites vegetales mediante procesos catalíticos sustentables y continuando lo realizado en el grupo de trabajo en cuanto al sistema catalítico *carboxilato/glicerolato de Zn*, se propone el estudio de la síntesis de ésteres metílicos y de monoglicéridos de ácidos grasos utilizando catalizadores y procesos más amigables con el medio ambiente.

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar las condiciones de operación en la reacción de transesterificación de aceite refinado de soja catalizada por estearato de zinc (EsZn) que permita alcanzar los máximos valores de conversión de triglicéridos, rendimiento a FAME y velocidad de reacción inicial. A partir de los resultados experimentales se propone desarrollar un modelo matemático para esta reacción que contemple la naturaleza surfactante del catalizador.
- Caracterizar el aceite de orujo crudo y evaluar experimentalmente su potencial para ser utilizado como materia prima para la producción de biodiésel de segunda generación. También se propone plantear un modelo matemático para la reacción entre el aceite de orujo y metanol catalizada por EsZn, que comprenda las

reacciones simultáneas de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos.

- Evaluar el potencial del glicerolato de zinc como catalizador para la síntesis de monoglicéridos por medio de la glicerólisis de aceite de soja y de oleato de metilo. Se plantea determinar las condiciones operativas óptimas de reacción que promuevan la obtención de máximos rendimientos a monoglicéridos.

1.4. Referencias

- [1] Cherubini, F., The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 1412-1421.
- [2] Kamm, B., Kamm, M., Principles of biorefineries, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64 (2004) 137-145.
- [3] Clark, J.H., Deswarte, F.E., Farmer, T.J., The integration of green chemistry into future biorefineries, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 3 (2009) 72-90.
- [4] Wyman, C.E., Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals and power, *Biotechnol. Prog.* 19 (2003) 254-262.
- [5] World Energy Resources, World Energy Council, 2016.
- [6] Arrieta, E.M., Cuchiatti, A., Cabrol, D., González, A.D., Greenhouse gas emissions and energy efficiencies for soybeans and maize cultivated in different agronomic zones: A case study of Argentina, *Sci. Total Environ.* 625 (2018) 199-208.
- [7] Panichelli, L., Dauriat, A., Gnansounou, E., Life cycle assessment of soybean-based biodiesel in Argentina for export, *Int. J. Life Cycle Assess.* 14 (2009) 144-159.
- [8] Çaynak, S., Gürü, M., Biçer, A., Keskin, A., İcingür, Y., Biodiesel production from pomace oil and improvement of its properties with synthetic manganese additive, *Fuel* 88 (2009) 534-538.
- [9] Salimon, J., Salih, N., Yousif, E., Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 135-145.
- [10] Metzger, J.O., Fats and oils as renewable feedstock for chemistry, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111 (2009) 865-876.
- [11] Gómez Herrera, C., Importancia actual de la oleoquímica en el sector industrial de tensioactivos, *Grasas Aceites* 60 (2009) 413-419.
- [12] Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M.A.R., Metzger J.O., Schäfer H.J., Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3854-3871.

- [13] Ramachandra Murty, V., Bhat, V., Muniswaran P.K.A., Hydrolysis of Oils by Using Immobilized Lipase Enzyme: A Review, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 7 (2002) 57-66.
- [14] Agarwal, A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33 (2007) 233-271.
- [15] Baird, C., Cann, M., *Química ambiental*, Editorial Reverté (2014).
- [16] *Biocombustibles en Argentina: contexto y perspectivas* (2015) www.santafe.gov.ar
- [17] Durbin, T.D., Collins, J.R., Norbeck, J.M., Smith, M.R., Effects of Biodiesel, Biodiesel Blends, and a Synthetic Diesel on Emissions from Light Heavy-Duty Diesel Vehicles, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 349-355.
- [18] Wang, W.G., Lyons, D.W., Clark, N.N., Gautam, M., Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 933-939.
- [19] Barabás, I., Todoruț, I., Biodiesel quality, standards and properties. Biodiesel-quality, emissions and by-products. *InTech* (2011).
- [20] *Renewables 2017, Global Status Report*, <http://www.ren21.net/gsr-2017/>
- [21] *Ministerio de Agroindustria-Presidencia de la Nación 2017- Sector Biodiesel*.
- [22] Johnston M., Holloway T., A global comparison of national biodiesel production potentials, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7967-7923.
- [23] *USDA Foreign Agricultural Service, Biofuels Annual (2017)* <https://gain.fas.usda.gov/>
- [24] *Cámara Argentina de biocombustibles*. <http://carbio.com.ar/>
- [25] *Informe de biocombustibles. Septiembre 2017. Dirección de Agroenergía. Ministerio de Agroindustria*.
- [26] *InfoLEG, Ministerio de Justicia y derechos humanos*. <http://www.infoleg.gob.ar/>.
- [27] Lestari, S., Mäki-Arvela, P., Beltramini, J., Lu, G.Q.M., Murzin, D.Y., Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels, *ChemSusChem.* 2 (2009) 1109–1119.

- [28] Sanli, H., Canakci, M., Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils, *Energy Fuels*. 22 (2008) 2713–2719.
- [29] Abreu, F.R., Lima, D.G., Hamú, E.H., Wolf, C., Suarez, P.A.Z., Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 209 (2004) 29-33.
- [30] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy*. 87 (2010) 1083–1095.
- [31] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199-210.
- [32] Saka, S., Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 225-231.
- [33] Demirbaş, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 2349-2356.
- [34] Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., Locatelli, S., Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 648–653.
- [35] Linko, Y.Y., Lamsa, M., Wu, X., Uosukainen, W., Sappala, J., Linko, P., Biodegradable products by lipase biocatalysis, *J. Biotechnol.* 66 (1998) 41–50.
- [36] Ghanem, A., The utility of cyclodextrins in lipase-catalyzed transesterification in organic solvents: enhanced reaction rate and enantioselectivity, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 1282–1291.
- [37] Lai, O.M., Ghazali, H.M., Chong, C.L., Use of enzymatic transesterified palm stearin-sunflower oil blends in the preparation of table margarine formulation, *Food Chem.* 64 (1999) 83–88.
- [38] Bernardes, O.L., Bevilaqua, J.V., Leal, M.C.M.R., Freire, D.M.G., Langone, M.A.P., Biodiesel Fuel Production by the Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Immobilized Lipase, *Appl. Biochem. Biotechnol.* (2007) 105-114.

- [39] Mounquengui, R.M., Brunshwig, C., Baréa, B., Villeneuve, P., Blin, J., Are plant lipases a promising alternative to catalyze transesterification for biodiesel production?, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 441–456.
- [40] Agueiras, E.C., de Barros, D.S., Sousa, H., Fernandez-Lafuente, R., Freire, D.M. Influence of the raw material on the final properties of biodiesel produced using lipase from *Rhizomucor miehei* grown on babassu cake as biocatalyst of esterification reactions, *Renew. Energ.* 113 (2017) 112-118.
- [41] Rashid, U., Anwar F., Moser, B.R., Ashraf, S., Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 1202-1205.
- [42] Kulkarni, M., Dalai., A., Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2901-2913.
- [43] Tariq, M., Ali, S., Khalid, N., Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 6303-6316.
- [44] Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500-518.
- [45] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 107–112.
- [46] Canakci, M., Van, Gerpen J., A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Trans. ASAE (Am. Soc. Agric. Eng.)* 46 (2003) 945–954.
- [47] Aransiola, E.F., Ojumu, T.V., Oyekola, O.O., Madzimbamuto, T.F., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass Bioenergy.* 61 (2013) 276–297.
- [48] Endalew, A.K., Kiros, Y., Zanzi, R., Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenergy.* 35 (2011) 3787–3809.

- [49] Suppes, G.J., Dasari, M.A., Dorskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004) 213-223.
- [50] Xie, W., Huang, X., Li, H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 936-939.
- [51] Zeng, H., Feng, Z., Deng, X., Li, Y., Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil, *Fuel* 87 (2008) 3071-3076.
- [52] Zeng, H., Deng, X., Wang Y., Liao K., Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification, *AIChE* 55 (2009) 1229-1235.
- [53] Meher, L.C., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Naik, S.N., Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 108 (2006) 389-397.
- [54] Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P., Bunyakit, K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Appl. Catal. A: Gen.* 341 (2008) 77-85.
- [55] Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 1-10.
- [56] Mardhiah, H.H., Ong, H.C., Masjuki, H.H., Lim, S., Lee, H.V., A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67 (2017) 1225-1236.
- [57] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87 (2008) 216-222.
- [58] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.

- [59] Lee, A.F., Bennett, J.A., Manayil, J.C., Wilson, K., Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7887-7916.
- [60] Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 283 (2005) 111–116.
- [61] Xie W., Li H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 1-9.
- [62] Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J.G., Lu, C., Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases, *J. Catal.* 246 (2007) 428-433.
- [63] Jacobson K., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K., Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Catal. B* 85 (2008) 86-91.
- [64] Singh Chouhan, A.P., Sarma, A.K., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 15 (2011) 4378-4399.
- [65] Santacesaria, E., Martinez Vicente, G., Di Serio, M., Tesser, R., Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges, *Catal. Today* 195 (2012) 2-13.
- [66] Melero, J.A., Bautista, L.F., Morales, G., Iglesias, J., Sánchez-Vázquez, R., Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 323-331.
- [67] Koh, T.S., Chung, K.H., Production of biodiesel from waste frying oil by transesterification on zeolite catalysts with different acidity, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 19 (2008) 214-221.
- [68] Jiménez-López, A., Jiménez-Morales, I., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 205-209.

- [69] Furuta, S., Matsubishi, H., Arata, K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 870-873.
- [70] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 61-66.
- [71] Peng, B., Shu, Q., Wang, J., Wang, G., Wang, D., Han, M., Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis, *Process Saf. Environ. Prot.* 86 (2008) 441-447.
- [72] Cao, F., Chen, Y., Zhai, F., Li, J., Wang, J., Wang, X., Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid, *Biotechnol. Bioeng.* 101 (2008) 93-100.
- [73] Hu, S., Luo, X., Wan, C., Li, Y., Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 5915-5921.
- [74] Simón, D., Borreguero, A.M., de Lucas, A., Rodríguez, J.F., Valorization of crude glycerol as a novel transesterification agent in the glycolysis of polyurethane foam waste, *Polym. Degrad. Stab.* 121 (2015) 126-136.
- [75] Dasari, M.A., Kiatsimkul, P., Sutterlin W.R., Suppes, G.J., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225-231.
- [76] Yadav, G.D., Chandan, P.A., A green process for glycerol valorization to glycerol carbonate over heterogeneous hydrotalcite catalyst, *Catal. Today* 237 (2014) 47-53.
- [77] Guerrero-Urbaneja, P., García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites, *Appl. Catal. A: Gen.* 470 (2014) 199-207.
- [78] Zhou, C., Beltramini, J.N., Fana, Y., Lu, G.Q., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527-549.

- [79] Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Della Pina, C., From Glycerol to Value-Added Products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434-4440.
- [80] Lin, Y., Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2678-2700.
- [81] Zeng, F., Yang, B., Wang, Y., Wang, W., Ning, Z., Li, L., Enzymatic Production of Monoacylglycerols with Camellia Oil by the Glycerolysis Reaction, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87 (2010) 531-537.
- [82] Genot, C., Kabri, T.H., Meynier, A., Stabilization of omega-3 oils and enriched foods using emulsifiers, *En Food enrichment with omega-3 fatty acids* (2013) 150-193.
- [83] Zhong, N., Cheong, L.Z., Xu, X., Strategies to obtain high content of monoacylglycerols, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 116 (2014) 97-107.
- [84] Naik, M.K., Naik, S.N., Mohanty, S., Enzymatic glycerolysis for conversion of sunflower oil to food based emulsifiers, *Catalysis Today* 237 (2014) 145-149.
- [85] Ferretti, C.A., Olcese, R.N., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., Heterogeneously-Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters: Reaction Parameter Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10387-10394.
- [86] Blasi, F., Cossignani, L., Simonetti, M.S., Damiani, P., Biocatalysed synthesis of sn-1,3-diacylglycerol oil from extra virgin olive oil, *Enzyme Microb. Technol.* 41 (2007) 727-732.
- [87] Pouilloux, Y., Abro, S., Vanhove, C., Barrault, J., Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 243.
- [88] Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., Velty, A., Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *J. Catal.* 234 (2005) 340-347.
- [89] Sonntag, N., Glycerolysis of Fats Status, Review and and Methyl Esters-Critique, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 795-802.

- [90] Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo, J., Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts, *J. Catal.* 173 (1998) 315-321.
- [91] Ong, H.R., Khan, M.M.R., Ramli, R., Yunus, R.M., Rahman, M.W., Glycerolysis of palm oil using copper oxide nanoparticles combined with homogeneous base catalyst, *New J. Chem.* 40 (2016) 8704-8709.
- [92] Moquin, P., Temelli, F., Sovová, H., Saldaña, M., Kinetic modeling of glycerolysis-hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data, *J. Supercritical Fluid* 37 (2006) 417-424.
- [93] Damstrup, M.L., Jensen, T., Sparsø, F.V., Kiil, S.Z., Jensen, A.D., Xu, X., Production of heat-sensitive monoacylglycerols by enzymatic glycerolysis in tert-pentanol: Process optimization by response surface methodology, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 27-33.
- [94] Echeverri, D.A., Cardeño, F., Rios, L.A., Glycerolysis of crude methyl esters with crude glycerol from biodiesel production, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90 (2013) 1041-1047.
- [95] Echeverri, D.A., Cardeño, F., Rios, L.A., Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88 (2011) 551-557.
- [96] Zhong, N., Li, L., Xu, X., Cheong, L., Xu, Z., Li, B., High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115 (2013) 684-690.
- [97] Machado, M., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Cardoso, D., Guereñu, A., Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 321-328.
- [98] Bancquart, S., Vanhove, C., Pouilloux, Y., Barrault, J., Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts: I. Relationship between activity and basicity, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 1-11.



CAPÍTULO 2

Materiales y métodos

2.1. Síntesis de los catalizadores

2.1.1. Síntesis de estearato de zinc

La sal de zinc se sintetizó por reacción de metátesis en solución alcohólica [1,2]. En primer lugar, se disolvieron 0,035 moles de NaOH (DORWIL, 99 %) en 150 mL de etanol (DORWIL 99,5 %), y 0,035 moles de ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 99 %) en 100 mL etanol a temperatura ambiente. Al mezclar las disoluciones, se obtuvo la sal de sodio. Este precipitado se disolvió en agua y se le agregó una cantidad estequiométrica (0,0175 mol) de $ZnCl_2$ (Biopack, 99 %) disuelto en 100 mL de agua, manteniéndolo en agitación por una hora a temperatura ambiente. El resultado se filtró, se lavó con etanol y agua repetidas veces, y finalmente se secó a 50 °C durante un día.

2.1.2. Síntesis de glicerolato de zinc

El glicerolato de zinc se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [3] en un reactor PARR herméticamente cerrado a una temperatura de 160 °C y en atmósfera de nitrógeno. El reactor se alimentó con 0,05 mol de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Cicarelli, 99 %), un exceso (3,4 mol) de glicerol (Anedra, 99 %) y 2 % (v/v) de H_2O con respecto al glicerol. Luego de alcanzar la temperatura, el sistema se mantuvo con agitación durante 1 hora.

El precipitado obtenido se filtró, se lavó repetidas veces con etanol y agua, y se secó en estufa a 50 °C durante un día.

2.2. Caracterización del catalizador

La caracterización de las estructuras cristalinas de los catalizadores sintetizados se obtuvo mediante difracción de rayos X (DRX) antes y/o después de usarse en reacción. Se utilizaron dos equipos, según disponibilidad:

- Philips PW1710 con ánodo de Cu y monocromador de curvo de grafito, usando radiación $X CuK\alpha_1$ (1,54060 Å), barrido en el rango 2θ de 2-60° con un tamaño de paso 2θ de

0,035° y un tiempo de 1 segundo por cada paso. En todos los análisis se empleó una tensión de 45 kV y potencia de 30 mA.

- Difractómetro Rigaku D-Max III-C con radiación de Cu K α y monocromador de grafito, con 35 kV y 15 mA.

Por otro lado, se utilizó la técnica espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y reflectancia difusa (DRIFTS, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) para identificar los grupos funcionales presentes en los sólidos catalíticos. Se empleó un espectrofotómetro multiplex Nicolet 6700 Thermo scientific acondicionado para medidas de reflectancia difusa, equipado con una ventana divisora de KBr y un detector piroeléctrico de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) con resolución de 1 cm⁻¹, en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Para evitar la saturación de la señal registrada, la muestra se diluyó al 1 % con KBr, previamente tratado térmicamente para eliminar la humedad.

2.3. Ensayos de reacción

Las reacciones de transesterificación de triglicéridos, esterificación de ácidos grasos y glicerólisis de triglicéridos y metil oleato fueron realizadas en un reactor de marca PARR de 600 mL operando en forma batch. En la Figura 2.1 se muestra una fotografía del reactor y un esquema del mismo, donde se observa que está equipado con:

- Un agitador de 4 paletas inclinadas (Figura 2.2).
- Una válvula de seguridad.
- Entrada para N₂.
- Termocupla.
- Válvula para toma de muestras.

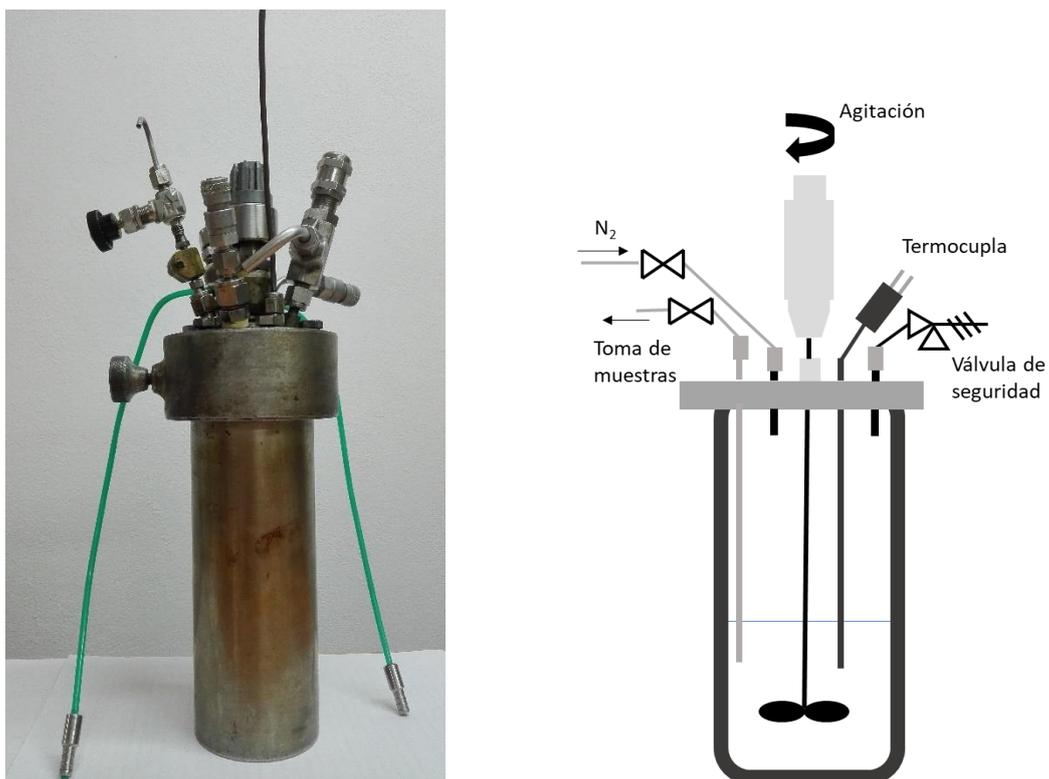


Figura 2.1. Fotografía y esquema del reactor Parr utilizado en todas las reacciones.



Figura 2.2. Agitador de 4 paletas inclinadas utilizado en el reactor Parr.

Para todos los ensayos de reacción se agregaron, en primer lugar, los reactivos y el catalizador correspondiente, se cerró herméticamente el reactor y, una vez alcanzada la

temperatura de reacción, se inició la agitación. En ese instante se tomó la muestra correspondiente al tiempo cero.

La presión en el sistema para las reacciones de transesterificación corresponde a la presión de vapor del metanol y fue de 52 psi a 100 °C y 160 psi a 140 °C.

En el caso de las reacciones de glicerólisis se utilizó la presión de la línea de nitrógeno del laboratorio, aproximadamente de 103 psi.

Los rangos de valores de las variables operativas investigados en cada reacción, tales como temperatura, carga de catalizador, relación molar inicial de reactivos y tiempos de reacción son indicados en la sección 2.8.2 del presente capítulo.

2.4. Análisis de productos y reactivos

2.4.1. Cromatografía gaseosa

Las muestras de reacción obtenidas fueron analizadas por cromatografía gaseosa siguiendo la norma europea UNE-EN-14105 [4] y modificaciones realizadas según trabajos anteriores [5] utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer AutoSystem XL equipado con un detector de ionización de llama (FID), sistema de inyección on-column y horno con control de temperatura programable.

Algunas características:

- Columna capilar (ZB-5HT Zebron) con una fase estacionaria de 100 % dimetilpolisiloxano, de 0,32 mm de diámetro interno, 15 m de longitud y 0,10 µm de espesor de película de recubrimiento.
- Precolumna (Guard column Zebron) de sílica fundida desactivada, de 0,53 mm de diámetro interno y 5 m de longitud.
- Hidrógeno como gas de transporte a 11 psi de presión y aire como gas auxiliar
- Temperatura del detector constante a 350 °C
- Tiempo de análisis de 35 minutos.

- Volumen inyectado: 1 μL .
- Software para procesamiento de datos: Total Chrom Navigator Autosystem XL.

La temperatura de inyección, que corresponde a la temperatura inicial del horno, en todos los casos fue de 50 °C y se mantuvo constante por un minuto. Luego, la temperatura del horno aumentó hasta 370 °C de la siguiente manera: hasta 180 °C con una rampa de 15 °C/minuto, hasta 230 °C con una velocidad de 7 °C/minuto y hasta 370 °C a 10 °C/min, donde la temperatura permaneció constante durante 5 minutos.

2.4.1.1. Obtención de las curvas de calibrado

Se realizó para cada componente (tri- (TG), di- (DG) y monoglicéridos (MG), glicerol (Gli) y metil ésteres de ácidos grasos (FAME)) una curva de calibración, expresando los resultados en correspondencia a sus respectivos estándares internos. Para glicerol se utilizó como estándar interno el Estándar 1: 1,2,4 butanotriol (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) y para FAME y los glicéridos se empleó el Estándar 2: tricaprina (1,2,3 tricaproilglicerol $\geq 99\%$, Sigma Aldrich). Para obtener las curvas se prepararon las soluciones de calibración utilizando como patrones: glicerol (Cicarelli, $\geq 99\%$), 1-monooleilglicerol (SigmaAldrich, $\geq 99\%$), 1,3-dioleilglicerol (Sigma Aldrich, $\geq 97\%$), 1,2,3-trioleilglicerol (Sigma Aldrich, $\geq 97\%$) y metil heptadecanoato (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$). Los solventes usados en la preparación de las disoluciones fueron piridina (Aberkon Química, 99 %) y n-heptano (Aberkon Química, $\geq 95\%$). La Tabla 2.1 muestra las concentraciones de las soluciones empleadas.

Por ejemplo, para el punto de mayor concentración de la curva de calibrado de FAME, se tomaron 30 μL de la Solución 4, y se agregaron 100 μL de Estándar Interno 2, 80 μL de Estándar Interno 1 y 29 μL de sililante. Las soluciones de calibración fueron derivatizadas antes de su inyección a los fines de obtener especies más volátiles. El proceso de derivatización corresponde a la trimetilsililación de los grupos hidroxilos libres presentes, y tomó 30 minutos.

El reactivo sililante fue MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida $\geq 99\%$, Sigma Aldrich).

La mezcla resultante se disolvió con 1000 μL de n-heptano y fue inyectada al GC (1 μL).

En la Figura 2.3 se muestran curvas de calibración de los glicéridos y de FAME. A partir de la curva de calibración se calcularon los factores de respuesta para cada compuesto, que se muestran en la Tabla 2.2 junto con el valor de R^2 obtenido con el ajuste lineal.

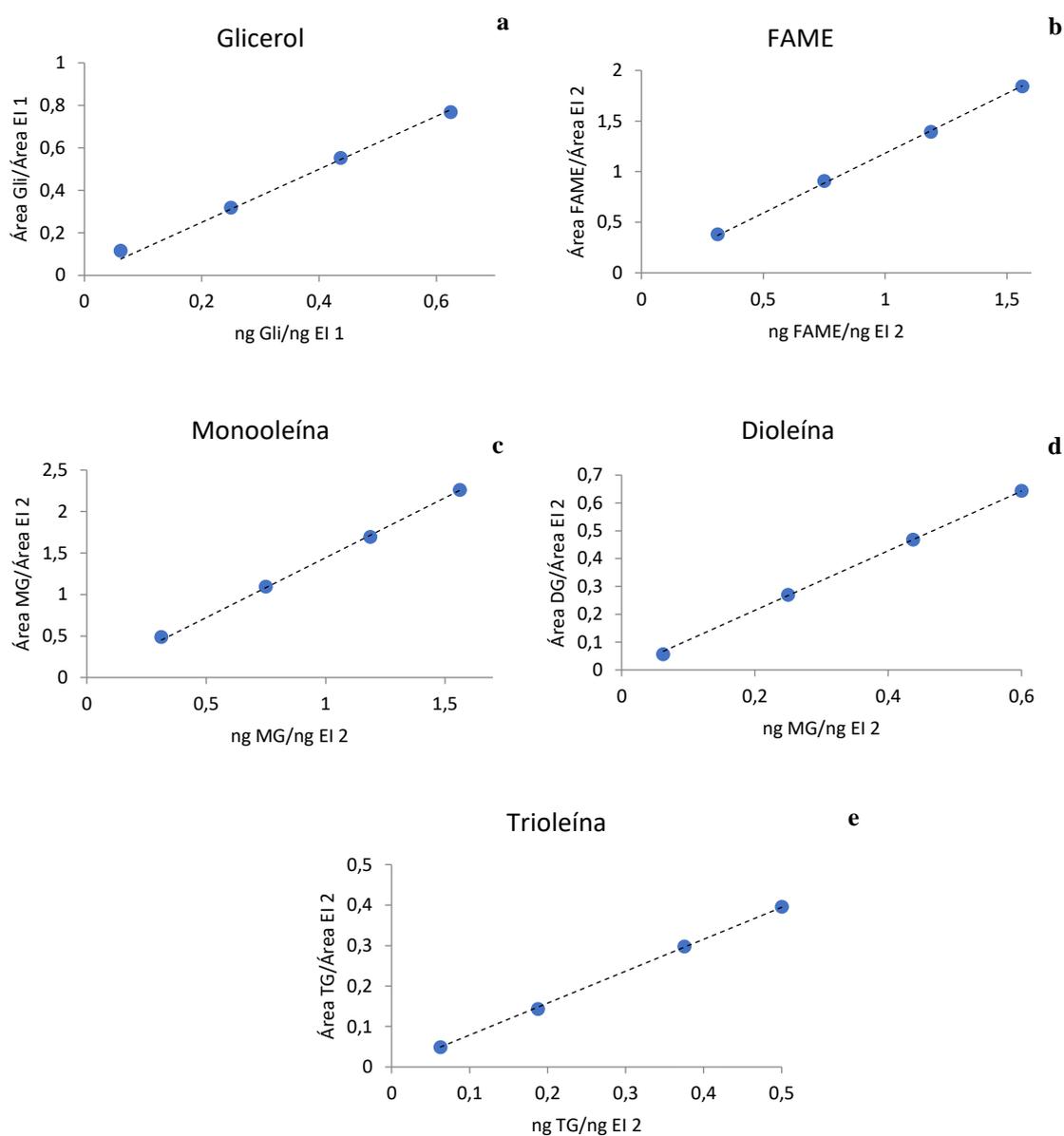


Figura 2.3. Curvas de calibrado para glicerol (a), FAME (b), monooleína (c), dioleína (d) y trioleína (e).

Tabla 2.1. Concentraciones de las soluciones de calibración [5].

	Concentración (ng/ μ L)			
	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4
Glicerol	0,6	2,4	4,0	5,9
Metil heptadecanoato	30,2	70,7	109,4	146,5
Monooleína	30,2	70,7	109,4	146,5
Dioleína	6,1	23,6	40,3	58,6
Trioleína	6,1	17,7	34,6	46,9
EI1	9,7	9,4	9,2	9,4
EI2	96,8	94,3	92,1	93,8

Tabla 2.2. Factores de respuesta y coeficientes de determinación (R^2) para el ajuste lineal de las curvas de calibrado.

Componente	Factor de respuesta	R^2
Glicerol	1,2487	0,9926
FAME	1,1823	0,9994
Monooleína	1,4443	0,9990
Dioleína	1,0708	0,9994
Trioleína	0,7889	0,9996

2.4.1.2. Preparación de las muestras de reacción

Las muestras obtenidas durante las reacciones en la síntesis de biodiesel a distintos tiempos tenían un volumen aproximado de 2 mL. Para realizarles el análisis cromatográfico, en primer lugar, se separaron las fases polar y no polar mediante un lavado con agua de las muestras, agregando aproximadamente 10 mL de agua. Luego, se centrifugó la mezcla utilizando una centrifuga PRESVAC DCS-16-RV a 8000 rpm durante media hora. Al finalizar, la fase superior corresponde al FAME y los glicéridos y la inferior al glicerol, metanol y agua. De la

fase no polar se pesó con precisión 50 mg ($\pm 0,01$ mg) y se disolvió en 5 mL de piridina, obteniendo una muestra de concentración de 10 mg/mL. De la solución resultante se tomaron 50 μ L y se agregaron 13 μ L de Estándar Interno 2, 10 μ L de Estándar Interno 1 y 13 μ L de sililante. Se dejó 30 minutos para completar la derivatización y por último se disolvió la solución en 1000 μ L de n-heptano. Se tomó 1 μ L de la muestra con la jeringa para ser inyectada en el inyector on column.

En el caso de las reacciones de glicerólisis el procedimiento fue distinto. Se pesó con precisión la muestra obtenida de reacción (aproximadamente 2 mL) y se llevó, a partir de diluciones con piridina, a una concentración de 10 mg/mL. Luego de obtener esa solución de concentración conocida, se tomaron 50 μ L y se agregaron 10 μ L de Estándar 1, 13 μ L de Estándar 2, 13 μ L de sililante y, se dejó reposar 30 minutos. Posteriormente, se disolvió en n-heptano y se inyectó 1 μ L al cromatógrafo.

Las concentraciones FAME, tri-, di- y monoglicéridos se calcularon utilizando la Ecuación 1. Para ello se utilizan los factores de respuestas obtenidos en la Tabla 2.2 y las áreas obtenidas en el cromatograma, integradas a través del software de procesamiento de datos.

$$C_i = \frac{C_{EI2} \cdot A_i}{FR_i \cdot A_{EI2} \cdot PM_i} \quad (1)$$

donde: C_i corresponde a la concentración de la especie (nmol/ μ L), C_{EI2} es la concentración del Estándar Interno 2 (95,72 ng/ μ L), A_i es el área obtenida para el compuesto, A_{EI2} es el área del Estándar Interno 2, FR_i es el factor de respuesta y PM_i representa el peso molecular del compuesto (en ng/nmol).

En la Figura 2.4 se muestran los cromatogramas correspondientes a la muestra inicial (azul) y final (verde) de una reacción de transesterificación de aceite de soja. El compuesto con el menor tiempo de elución fue el Estándar Interno 1 (aprox. 4 minutos), seguido por FAME a los

8 min, monoglicéridos a los 12 minutos, el Estándar Interno 2 a los 20 y, por último, los diglicéridos y triglicéridos a los 23 y 29 minutos respectivamente.

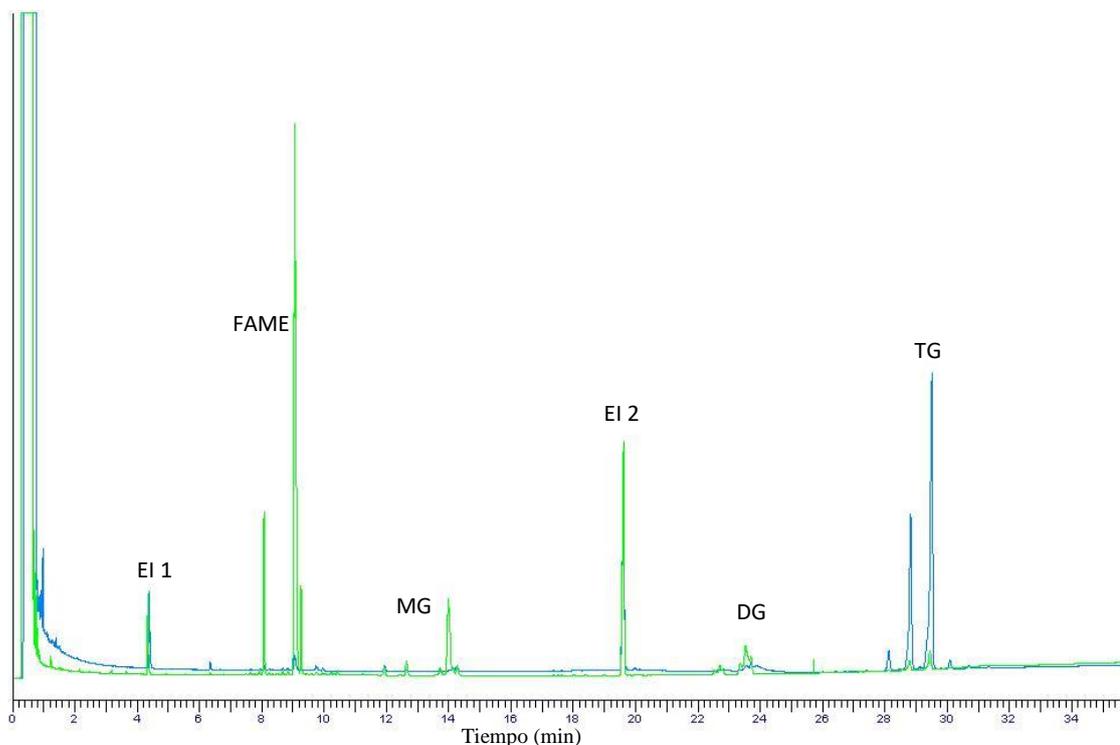


Figura 2.4. Cromatograma obtenido en la reacción de transesterificación de aceite de soja.

Azul: muestra inicial, Verde: muestra final.

2.4.2. Titulación ácido-base

El contenido de ácidos grasos libres (FFA) se realizó mediante la determinación del índice de acidez, de acuerdo con en la norma europea UNE-EN-14104 [6].

Para la titulación ácido-base se utilizó una solución etanólica (Dowril, 99%) de KOH (Anedra, 85 %) de concentración aproximada 0,01 M.

La solución titulante se normalizó empleando como patrón primario biftalato de potasio (Anedra, 99 %) secado en estufa durante 24 horas. El biftalato se pesó con precisión, se disolvió en agua hirviendo y con la solución de KOH se tituló, utilizando fenolftaleína como indicador. La concentración real de KOH (mol/L) se calculó con la Ecuación 2:

$$C_{KOH} = \frac{m_P}{PM_P} \frac{1}{V_{KOH}} \quad (2)$$

donde C_{KOH} es la concentración de la solución de KOH, m_P es la masa del patrón primario biftalato de potasio (g), PM_P es el peso molecular del biftalato de potasio (204,4 g/mol) y V_{KOH} es el volumen de solución de KOH gastado (L).

Las muestras obtenidas durante la reacción se pesaron con precisión y se disolvieron en aproximadamente en 50 mL de una solución éter etílico (Dorwil, 99 %)- etanol (Dorwil, 99 %) al 50 %. El resultado se tituló mientras se agitaba el sistema, y el índice de acidez se calculó mediante la siguiente expresión:

$$IA = \frac{PM_{KOH} C_{KOH} V_{KOH}}{m} \quad (3)$$

donde IA representa el índice de acidez (mg KOH/g muestra), PM_{KOH} es el peso molecular del KOH (56,1 mg/mmol), C_{KOH} es la concentración de KOH (mmol/mL), V_{KOH} es el volumen consumido de KOH (mL) y m es la masa de la muestra (g).

2.4.3. Cálculos de conversión y rendimiento

En las reacciones de transesterificación de triglicéridos para síntesis de biodiesel, la conversión de triglicéridos (X_{TG}) y el rendimiento a ésteres metílicos (Y_{FAME}) se calcularon siguiendo las ecuaciones a continuación:

$$X_{TG} = \frac{TG_0 - TG}{TG_0} 100 \quad (4)$$

$$Y_{FAME} = \frac{FAME/3}{TG_0} 100 \quad (5)$$

Los valores de selectividad a los diferentes productos se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$S_{FAME} = \frac{FAME/3}{TG_0 - TG} 100 \quad (6)$$

$$S_{DG} = \frac{DG}{TG_0 - TG} 100 \quad (7)$$

$$S_{MG} = \frac{MG}{TG_0 - TG} 100 \quad (8)$$

donde TG_0 representa la concentración de triglicéridos en el tiempo inicial. FAME, TG, DG y MG corresponden a las concentraciones en el tiempo de análisis de los metil ésteres de ácidos grasos, tri-, di- y monoglicéridos, respectivamente.

Cuando la materia prima presentaba ácidos grasos libres, los cálculos se efectuaron considerando los triglicéridos equivalentes a tiempo inicial (TGE_0), definidos como:

$$TGE_0 = TG_0 + FFA_0/3 \quad (9)$$

donde FFA_0 es la concentración inicial de ácidos grasos libres.

Por otro lado, en la reacción de glicerólisis para la producción de monoglicéridos mediante transesterificación de triglicéridos, la conversión de TG se calculó mediante la Ecuación 10, el rendimiento a MG siguiendo la Ecuación 11 y la selectividad a MG según la Ecuación 12:

$$X_{TG} = \frac{TG_0 - TG}{TG_0} 100 \quad (10)$$

$$Y_{MG} = \frac{MG/3}{TG_0} 100 \quad (11)$$

$$S_{MG} = \frac{MG/3}{TG_0 - TG_f} 100 \quad (12)$$

donde el subíndice 0 representa la concentración de triglicéridos en el tiempo inicial y TG y MG son las concentraciones de triglicéridos y monoglicéridos, respectivamente, en el tiempo de análisis.

Para el caso de la reacción de glicerólisis de metil oleato (ME), la conversión de ME, el rendimiento y selectividad a MG se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$X_{ME} = \frac{ME_0 - ME}{ME_0} 100 \quad (13)$$

$$Y_{MG} = \frac{MG}{ME_0} 100 \quad (14)$$

$$S_{MG} = \frac{MG}{ME_0 - ME_f} 100 \quad (15)$$

donde el ME_0 representa la concentración de metil oleato en el tiempo inicial y ME y MG son las concentraciones de metil oleato y monoglicéridos, respectivamente, en el tiempo de análisis.

2.5. Caracterización del aceite de orujo

El aceite de orujo crudo de cosecha 2015, utilizado en este trabajo de tesis, fue facilitado por la empresa Olivsan (San Juan, Argentina). Antes de ser usado en reacción, el mismo fue caracterizado como se detalla a continuación.

2.5.1. Estudio mediante espectroscopía infrarrojo

El estudio se realizó con el mismo equipo presentado anteriormente, diluyendo el aceite al 1 % con bromuro de potasio.

2.5.2. Determinación del contenido de agua (Karl Fischer)

La determinación de agua en el aceite se realizó mediante titulación de Karl Fischer siguiendo el método ASTM D6304, utilizando la reacción de iodo con agua.

2.5.3. Índice de peróxidos

Se determinó el índice de peróxidos con el método AOCS Cd 8-53 por titulación del iodo liberado con una solución de tiosulfato de sodio (aproximadamente 0,1 N). La estandarización de esta disolución se basó en su titulación frente al patrón primario dicromato potásico, utilizando almidón al 1 % como indicador. De esta manera, se pudo conocer con exactitud la concentración de la solución de tiosulfato de sodio.

Se pesaron 5 gramos de aceite y se agregaron 30 mililitros de una solución de ácido acético-cloroformo (480 mL de ácido acético y 320 mL de cloroformo). Una vez disuelta la muestra, se agregaron 0,5 mL de una solución saturada de ioduro de potasio. Se tapó el recipiente y se mezcló el contenido por exactamente un minuto. Inmediatamente después se agregaron 30 mL de agua destilada, y con el recipiente bien tapado, se agitó vigorosamente para liberar todo el iodo de la capa de cloroformo. Con la bureta conteniendo solución de tiosulfato de sodio, se tituló utilizando una solución de almidón al 1 % como indicador hasta que el color gris azulado desapareció de la fase acuosa. También se titularon las soluciones sin muestra de aceite, dando el valor del blanco.

El índice de peróxidos se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de peróxidos} = \frac{(S-B) \cdot N_{\text{tiosulfato}} \cdot 1000}{\text{Peso de la muestra}} \quad (16)$$

donde S y B son los volúmenes obtenidos en la titulación de la muestra y del blanco, respectivamente, N es la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio. El resultado se obtiene en términos de miliequivalentes de oxígeno activo por kg de muestra.

2.5.4. Índice de acidez

Para la determinación del índice de acidez del aceite se utilizó el método oficial AOCS Cd 3d-63. Se utilizó esta norma y la mencionada en la sección de ensayos de reacción.

Se empleó una solución etanólica de KOH de concentración aproximada de 0,01 N. A esta solución se la normalizó con biftalato de potasio como fue explicado anteriormente. Como solvente se utilizó una mezcla de partes iguales en volumen de alcohol isopropílico (DORWIL, para análisis) y tolueno (J.T. Baker, 99,9%). Se realizó en primer lugar un blanco de esta solución, midiendo el volumen consumido de solución de KOH necesario para neutralizarla, usando fenolftaleína como indicador.

Luego, la muestra de aceite se pesó, se disolvió en la mezcla solvente y, en continua agitación, se tituló con la solución de KOH también usando fenolftaleína como indicador. El índice de acidez se calculó de la siguiente manera:

$$IA = \frac{(A-B) N 56,1}{W} \quad (17)$$

donde A y B son los volúmenes (mL) de solución de KOH utilizados para neutralizar a la muestra y al solvente, respectivamente. N es la normalidad de la solución de KOH y W es la masa en gramos de muestra titulada.

Para expresar el contenido de ácidos grasos libres en términos de porcentaje de oleico, el índice de acidez se dividió por 1,99.

2.5.5. Determinación de pigmentos de clorofila

La determinación de pigmentos de clorofila se realizó según la norma oficial AOCS Cc 13i-96, utilizando un espectrofotómetro PG Instruments modelo T60 U con celdas de camino de luz de 10 mm.

La absorbancia de la muestra se midió a 630, 670 y 710 nm. El blanco se midió con aire en una celda de referencia.

El contenido de pigmentos de clorofila es expresado en mg de feofitina a, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$C = 345.3 * \frac{(A_{670} - 0.5 * A_{630} - 0.5 * A_{710})}{L} \quad (18)$$

donde,

C = contenido de pigmentos de clorofila como mg de feofitina en un kg de aceite

A= absorbancia a la respectiva longitud de onda

L= camino de luz de las celdas (mm)

2.5.6. Contenido de fósforo

Con el fin de conocer la concentración de fósforo en el aceite de orujo, se obtuvieron las cenizas solubles en ácido según el método oficial AOCS Ca 12-55. El método consiste en obtener las cenizas a partir de una muestra de aceite y óxido de zinc, disolver las cenizas solubles en una solución de ácido clorhídrico en caliente y luego filtrar.

La determinación del contenido total de fósforo de la solución resultante se realizó por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) empleando un espectrómetro Shimadzu 9000 Simultáneo de Alta Resolución.

2.5.7. Composición de ácidos grasos

La composición de ácidos grasos de aceite de orujo se obtuvo por cromatografía de gases (AGILENT 4890D) utilizando un detector FID, de acuerdo con la norma AOCS Ce 1c-89. Por este medio también se obtuvo la composición de ácidos grasos del aceite de soja.

2.5.8. Índice de iodo

El valor del índice de iodo del aceite se calculó a partir de la composición de ácidos grasos según la norma AOCS Cd 1c-85.

2.6. Pretratamiento del aceite de orujo crudo

El aceite de orujo fue pretratado utilizando la arcilla modificada comercial Tonsil Supreme 167 donada por Refil S.A, para extraer los pigmentos de clorofila.

En el comienzo del estudio, se probaron diversos métodos de decoloración: columnas de absorción y agitación a temperatura utilizando carbón activado, tierra de diatomeas, alúmina [7] y otras tierras absorbentes comerciales. No se obtuvieron buenos resultados con ninguno de ellos, a excepción de la arcilla Tonsil Supreme.

Tonsil Supreme 167 es una arcilla montmorillonítica activada con ácido, cuya composición química se muestra en la Tabla 2.3 (según datos obtenidos del proveedor).

Tabla 2.3. Composición química de la arcilla Tonsil Supreme 167.

Compuesto	% en peso
SiO ₂	69,6
Al ₂ O ₃	9,3
Fe ₂ O ₃	2,8
MgO	2,3
CaO	2,2
Na ₂ O	0,9
K ₂ O	2,5
PxC	6,2

PxC: pérdidas por calcinación.

El aceite se puso en contacto con la arcilla en un vaso de precipitado sobre una placa agitadora y calefactora (Figura 2.5) a una determinada temperatura, concentración y tiempo de contacto, según se detalla en la sección 2.8.2.2 del presente capítulo. La separación del aceite de orujo de la arcilla se realizó por centrifugación y se midió el volumen de aceite obtenido.



Figura 2.5. Muestras de aceite en agitación y temperatura a los 5 minutos (izquierda) y 30 minutos (derecha) de comenzado el tratamiento.

2.7. Análisis de la emulsión formada por el catalizador

Durante las reacciones de transesterificación de aceite de soja con metanol usando estearato de zinc como catalizador se observó la formación de un sistema ordenado y las gotas formadas en dicha macroemulsión fueron caracterizadas. Para ello, se prepararon 4 muestras significativas de mezclas aceite-metanol. En todos los casos la relación molar metanol/aceite fue de 30 y la carga de catalizador se varió entre 0, 1, 3 y 5 % en peso en relación al aceite. La fase polar se tiñó con una tinta oscura adecuada.

Las gotas se observaron utilizando un microscopio óptico ZeissPhomi III POL en modo transmisión y las imágenes fueron adquiridas mediante un sistema de cámara conectado en línea al microscopio. Las muestras se volcaron sobre un portaobjetos de microscopio y se cubrieron con placas de vidrio. En todos los casos se utilizó una magnificación x160. Se prepararon al menos 3 repeticiones para cada muestra.

El diámetro medio volumétrico (d_{32}) de las gotas se calculó usando la Ecuación 19, considerando gotas esféricas.

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (19)$$

donde n_i era el número de gotas con diámetro d_i .

2.8. Herramientas matemáticas

2.8.1. Estimación de parámetros y simulación del reactor

Se utilizó el software Gproms para la resolución del conjunto de ecuaciones tanto algebraicas como diferenciales y para el ajuste de los datos experimentales. El ajuste paramétrico utilizado por el software, opera estadísticamente bajo el concepto de máxima verosimilitud, minimizando la función objetivo [8]:

$$\Phi = \frac{N}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \min_{\theta} \left\{ \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NV_i} \sum_{k=1}^{NM_{ij}} \left[\ln(\sigma_{ijk}^2) + \frac{(\hat{z}_{ijk} - z_{ijk})^2}{\sigma_{ijk}^2} \right] \right\} \quad (20)$$

donde

N: número total de datos.

Θ : Set de parámetros del modelo que deben ser estimados.

NE: Número de experimentos.

NV_i: Número de variables medidas en el experimento i.

NM_{ij}: Número de datos de la variable j en el experimento i.

σ_{ijk}^2 : Varianza del dato k de la variable j en el experimento i.

\hat{z}_{ijk} : Valor k de la variable j en el experimento i.

z_{ijk} : Predicción k de la variable j en el experimento i.

La calidad de los parámetros estimados y su correspondiente ajuste de los datos experimentales se midió a partir del coeficiente de determinación (R^2), y se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i^{calc} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \quad (21)$$

La discriminación entre modelos se determinó usando el criterio de selección de modelo (MSC), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$MSC = \ln \left[\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - C_i^{calc})^2} \right] - \frac{2p}{n} \quad (22)$$

donde n es el número de datos experimentales, p es la cantidad de parámetros ajustados, \bar{C} es la concentración relativa media y C_i^{calc} y C_i son las concentraciones calculadas y las experimentales respectivamente.

Cuando se comparan dos o más modelos, el más significativo es aquel que lleva a valores mayores de MSC y R^2 .

2.8.2. Diseños experimentales y análisis estadísticos

Los diseños experimentales y los análisis estadísticos se realizaron con el software Statgraphics Centurion XV.2. Según el objetivo del estudio se seleccionaron las variables operativas y las de respuesta. Las respuestas se ajustaron por regresión múltiple, y los resultados obtenidos se utilizaron para evaluar el efecto de los factores seleccionados. La bondad del ajuste se evaluó utilizando el coeficiente de determinación (R^2). El efecto estadísticamente significativo de las variables se probó mediante la prueba estadística ANOVA. Los modelos se seleccionaron aplicando la prueba F, también denominada prueba Fisher-Snedecor [9], donde se van eliminando variables con el fin de encontrar un modelo que contenga sólo las variables estadísticamente significativas. La prueba comienza con un modelo donde participan todas las variables especificadas y, a continuación, se elimina una variable a la vez en función de su significancia estadística en el modelo actual. Cuando el valor-p para cada variable resulta menor a 0,05, se considera que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y la respuesta con un nivel de confianza superior al 95,0 %.

El orden de los experimentos fue completamente aleatorizado para mantener la independencia de las variables que pudieran afectar los resultados.

2.8.2.1. Conversión de TG, rendimiento a FAME y TOF inicial en la reacción de transesterificación de aceite de soja

Las variables de operación seleccionadas para estudiar la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol usando estearato de zinc como catalizador fueron la relación molar inicial metanol/aceite y la carga de catalizador (% p/p en relación al aceite). Como variables de respuesta, se seleccionaron la conversión de triglicéridos y el rendimiento a FAME a 1 hora de reacción y la velocidad inicial o TOF (turn over frequency).

Con el objetivo de evaluar el efecto de las variables seleccionadas en las variables de respuesta, se desarrolló un diseño experimental factorial mixto de 2 factores con 3 niveles cada uno, resultando un diseño 3^2 con dos repeticiones en el punto central. El diseño consiste en 8 ensayos catalíticos, como se muestra en la Tabla 2.4 El factor expresado como A es la carga de catalizador y el B la relación molar metanol/aceite.

En la Tabla 2.5 se muestran los valores asignados a ambos factores en cada uno de sus 3 niveles. Estos niveles se seleccionaron teniendo en cuenta las ventajas de trabajar con carga de catalizador baja y considerando que la transesterificación es una reacción reversible, por lo tanto, el equilibrio puede ser desplazado hacia los productos usando un exceso de alcohol.

Tabla 2.4. Niveles de los factores utilizados en el estudio de la transesterificación de aceite de soja con metanol catalizada por estearato de zinc.

Variables experimentales	Factores	Niveles		
		-1	0	+1
Carga de catalizador (% p/p con respecto al aceite)	A	1	3	5
Relación molar alcohol/aceite (mol:mol)	B	10	20	30

Tabla 2.5. Diseño factorial 3^2 con dos repeticiones en el punto central para el estudio de la transesterificación de aceite de soja con metanol catalizada por estearato de zinc.

Ensayos	Carga de catalizador	Relación molar metanol/aceite
1	0	0
2	0	1
3	1	1
4	0	0
5	0	-1
6	1	-1
7	-1	-1
8	-1	1

2.8.2.2. Pretratamiento del aceite de orujo

Las variables seleccionadas para analizar su efecto sobre la decoloración del aceite de orujo fueron el contenido de arcilla, la temperatura del proceso y el tiempo de contacto. Las respuestas estudiadas fueron: la concentración de pigmentos de clorofila (mg feofitina/kg de aceite) y la cantidad de aceite recuperado (%). En este estudio se aplicó un diseño factorial de nivel mixto de 3×2^2 con un punto central y un total de 13 experimentos. Los factores y niveles utilizados se presentan en la Tabla 2.6 y el conjunto de ensayos correspondientes al diseño se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.6. Niveles de los factores utilizados en el pretratamiento del aceite de alperujo.

Variables experimentales	Factores	Niveles		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	A	70	80	90
Contenido de arcilla (% p/p con respecto al aceite)	B	3	5	7
Tiempo de contacto (min)	C	15	30	45

Tabla 2.7. Diseño experimental 3×2^2 aplicado al estudio del pretratamiento del aceite de alperujo.

Ensayos	Temperatura	Contenido de arcilla	Tiempo
1	1	-1	-1
2	-1	1	-1
3	0	-1	-1
4	0	1	1
5	1	1	1
6	-1	1	1
7	0	1	-1
8	1	1	-1
9	0	-1	1
10	0	0	0
11	1	-1	1
12	-1	-1	-1
13	-1	-1	1

2.8.2.3. Conversión de TG, de FFA y rendimiento a FAME en la reacción de metanólisis de aceite de orujo

El aceite de alperujo crudo se utilizó como materia prima para la síntesis de biodiesel. Los factores seleccionados para este caso fueron: temperatura, relación molar metanol/aceite y carga de catalizador. La Tabla 2.8 presenta los valores de los factores utilizados en este estudio. Las variables de respuesta fueron la conversión de triglicéridos, de ácidos grasos libres y el rendimiento a ésteres metílicos. Con el fin de evaluar los efectos de los factores seleccionados en las variables de respuesta, se desarrolló un diseño factorial mixto de 3×2^2 con 2 repeticiones en el punto central, resultando un total de 14 experimentos, como se muestra en la Tabla 2.9. El orden de los experimentos fue completamente aleatorio.

La temperatura máxima fue seleccionada teniendo en cuenta que, a temperaturas superiores a 140 °C, el catalizador se transforma en glicerolato de Zn [10,11].

Tabla 2.8. Niveles de los factores utilizados en la reacción de metanólisis de aceite de alperujo.

Variables experimentales	Factores	Niveles		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	A	100	120	140
Carga de catalizador (% p/p con respecto al aceite)	B	1	2	3
Relación molar metanol:aceite	C	10	20	30

Tabla 2.9. Diseño experimental 3×2^2 para la reacción del aceite de alperujo con metanol.

Ensayos	Temperatura	Carga de catalizador	Relación molar MOH/aceite
1	-1	-1	-1
2	1	1	1
3	1	-1	1
4	0	0	0
5	0	1	-1
6	0	-1	1
7	0	1	1
8	-1	1	-1
9	1	1	-1
10	0	0	0
11	0	-1	-1
12	-1	1	1
13	-1	-1	1
14	1	-1	-1

2.8.2.4. Conversión de metil oleato y rendimiento a MG en la glicerólisis de metil oleato

Se estudió el efecto de las variables de operación: temperatura, carga de catalizador y relación molar glicerol/metil oleato en la síntesis mono- y diglicéridos usando glicerolato de zinc como catalizador. Para eso, se realizó un diseño factorial 2^3 con dos repeticiones en el punto central. El diseño experimental consistió en 10 ensayos catalíticos efectuados al azar para garantizar la independencia de las variables que pudieran afectar los resultados. Las variables de respuesta estudiadas fueron el rendimiento a monoglicéridos y la conversión de metil oleato.

En la Tabla 2.10 se muestran los niveles de estudio de las variables de operación usadas en el diseño experimental. El tiempo de reacción fue de 300 minutos. La Tabla 2.11 presenta el total de ensayos que comprendió el diseño experimental.

Tabla 2.10. Niveles de estudio de las variables de operación para la reacción de glicerólisis de metil oleato.

Variables experimentales	Factores	Niveles		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	A	230	240	250
Carga de catalizador (% p/p con respecto al metil oleato)	B	2	4	6
Relación molar glicerol/metil oleato (mol:mol)	C	1	2	3

Tabla 2.11. Diseño experimental 2³ para la reacción de metil oleato con glicerol a 300 min.

Ensayo	Temperatura	Carga de catalizador	Relación molar Gli/ME
1	1	-1	1
2	-1	-1	1
3	1	1	1
4	0	0	0
5	-1	1	-1
6	-1	1	1
7	0	0	0
8	1	1	-1
9	-1	-1	-1
10	1	-1	-1

2.8.2.5. Conversión de triglicéridos y rendimiento a MG en la glicerólisis de aceite de soja

Se utilizó aceite de soja en la transesterificación con glicerol catalizada con glicerolato de zinc para la producción de monoglicéridos. Se estudió el efecto de las variables de operación: temperatura, carga de catalizador y relación molar glicerol/aceite en la conversión de triglicéridos y el rendimiento a monoglicéridos para un tiempo de reacción de 120 minutos. Los valores correspondientes a cada nivel se muestran en la Tabla 2.12 y en la Tabla 2.13 se listan los ensayos correspondientes al diseño experimental.

Tabla 2.12. Niveles de estudio de las variables de operación.

Variables experimentales	Factores	Niveles		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	A	140	190	240
Carga de catalizador (% p/p con respecto al aceite)	B	1	2	3
Relación molar glicerol/aceite (mol:mol)	C	6	12	18

Tabla 2.13. Diseño experimental 2^3 para la reacción de aceite de soja con glicerol a 120 min.

Ensayo	Temperatura	Carga de catalizador	Relación molar Gli/TG
1	1	1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	0	0	0
5	-1	1	1
6	1	1	1
7	-1	-1	-1
8	-1	-1	1
9	1	-1	1
10	0	0	0

2.9. Referencias

- [1] Barman, S., Vasudevan, S., Melting of saturated fatty acid zinc soaps, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22407-22414.
- [2] Barman, S., Vasudevan, S., Contrasting Melting Behavior of Zinc Stearate and Zinc Oleate, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 651-665.
- [3] Dong, H., Feldmann, C., Porous ZnO platelets via controlled thermal decomposition of zinc glycerolate, *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 125-129.
- [4] Norma UNE-EN-14105, AENOR Asociación española de normalización y certificación (2003).
- [5] Reinoso, D.M., Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos empleando catalizadores de zinc con propiedades ácido-base, Tesis de doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional del Sur (2013).
- [6] Norma UNE-EN-14104, AENOR Asociación española de normalización y certificación (2003).
- [7] Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C., Biodiesel production from an industrial residue: Alperujo, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 495- 498.
- [8] gPROMS Advanced User Guide, release 2.3 (2004).
- [9] Besset, D. H., Object-oriented implementation of numerical methods: an introduction with Java and Smalltalk. Morgan Kaufmann Publishers (2001).
- [10] Reinoso, D., Damiani, D., Tonetto, G., Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 308-316.
- [11] Reinoso, D., Damiani, D., Tonetto, G., Efficient production of biodiesel from low-cost feedstock using zinc oleate as catalyst, *Fuel Process. Technol.* 134 (2015) 26-31.



■ CAPÍTULO 3



Síntesis de ésteres
metílicos de ácidos grasos
con aceite de soja como
materia prima

3.1. Introducción

En el Capítulo 1 se presentó un estudio sobre la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y una revisión general sobre los catalizadores usualmente empleados. En esta sección se focaliza en catalizadores de zinc aplicados a la reacción de interés y se introduce específicamente al carboxilato de zinc, que es uno de los dos catalizadores investigados en esta tesis.

3.1.1. El zinc en la síntesis de FAME

Diferentes compuestos de zinc con propiedades ácidas o básicas han sido investigados como catalizadores en la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos.

El óxido de zinc ha sido aplicado a la síntesis de FAME como catalizador con disímil actividad. Suppes et al. [1] emplearon ZnO como catalizador en la transesterificación de aceite de soja a 120 °C por 24 horas y lograron un rendimiento a FAME del 80 %. Otro estudio [2] analizó la transesterificación del aceite de palmiste con metanol sobre óxidos mixtos de Ca y Zn a 60 °C. En las condiciones óptimas de operación (relación atómica Ca/Zn en el catalizador: 0,25; 10 % de catalizador, relación molar metanol/aceite: 30 y 1 hora reacción) se alcanzó un rendimiento mayor a 94 %. Taufiq-Yap et al. [3] obtuvieron en la transesterificación de aceite de jatropha curcas utilizando catalizadores de CaMgO y CaZnO rendimientos de alrededor de 80 %. Las condiciones de reacción fueron 65 °C, relación molar metanol/aceite de 15 y 4 % de carga de catalizador para un tiempo de reacción = 6 h.

También fue estudiado el sólido $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador para la metanólisis de aceite de girasol [4]. Este catalizador es muy activo y estable en la producción de biodiésel a partir de diferentes aceites vegetales (girasol y soja), mostrando rendimientos de FAME superiores al 90 % después de 45 minutos de reacción, a 60 °C con relación molar metanol/aceite de 12 y 3 % en peso de catalizador. El catalizador resultó activo en presencia de ácidos grasos libres (FFA) pero no de agua. La diferencia entre las actividades reportadas en

los trabajos [1], [2], [3] y [4] podría no sólo radicar en la performance del CaO sino también en la lixiviación de la fase activa.

Se han propuesto diferentes compuestos alternativos de zinc para mejorar el desempeño y la actividad de este metal en la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos. Pugno et al. [5] estudiaron la actividad, estabilidad y selectividad de aluminatos de zinc como catalizadores de la reacción de transesterificación de aceite de canola a 200 °C. Obtuvieron rendimientos a FAME de hasta 80 %, y, además, $ZnAl_2O_4$ no resultó ser sensible a la presencia de agua en los reactivos y mostró una excelente estabilidad en comparación con el catalizador de ZnO.

Jiang et al. [6] prepararon un óxido complejo de Zn y Al para la producción de biodiésel. La máxima conversión obtenida fue de 84 % a 200 °C con carga de catalizador de 1,4 % y relación molar metanol a aceite de 24 durante 90 minutos. Este catalizador también mostró una excelente tolerancia al agua y a los ácidos grasos libres cuando catalizó la transesterificación de un aceite con 6 % de ácidos grasos y 10 % de agua.

Se estudió la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha Curcas* (no comestible) utilizando como catalizador el óxido mixto MgO-ZnO con diferentes relaciones atómicas Mg/Zn [7]. Los catalizadores exhibieron una alta actividad catalítica y estabilidad, con rendimiento a FAME mayor a 80 % en 3 horas de reacción a 120 °C para una relación molar Mg/Zn de 28. Por otro lado, se llevó a cabo un método para la producción de biodiésel a partir de aceites no refinados o aceites usados utilizando una serie de óxidos mixtos de zinc y lantano [8]. Se investigaron los efectos de la relación molar de óxido metálico, la concentración de ácidos grasos libres y el contenido de agua en la materia prima y condiciones de operación sobre el rendimiento a biodiésel. Se encontró que el sólido con una relación Zn/La de 3:1 catalizaba simultáneamente la transesterificación del aceite y la esterificación de los ácidos grasos, al tiempo que minimizaba la hidrólisis del aceite y el biodiésel. A 200 °C y 3 horas se obtuvo un rendimiento del 96 % de ésteres metílicos de ácidos grasos.

En la literatura se han reportado trabajos relacionados con el uso de sales carboxílicas de zinc con sitios ácidos de Lewis como catalizadores para la producción de FAME. Di Serio et al. [9] investigaron la síntesis de biodiésel usando acetatos y estearatos de Ca, Ba, Mg, Cd, Mn, Pb, Zn, Co y Ni como catalizadores en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 150 y 200 °C. Los catalizadores más activos fueron las sales carboxílicas de Cd, Mn, Pb y Zn, siendo los estearatos los que presentan mejores rendimientos debido a su mayor solubilidad en la fase oleosa donde se produce la reacción. Se pudo obtener hasta un 96 % de rendimiento a FAME en 200 min. Jacobson et al. [10] evaluaron varios catalizadores sólidos ácidos para la producción de biodiésel a partir de aceite de baja calidad con una concentración de FFA de 15 % en peso. El estearato de zinc inmovilizado en gel de sílice fue el sólido más eficaz y estable para catalizar simultáneamente la transesterificación de triglicéridos (TG) y la esterificación de FFA a 200 °C. La condición de operación óptima se encontró con una relación molar alcohol/aceite de 18 y con 3 % en peso de carga de catalizador, originando un rendimiento a FAME de 98 %. En otro estudio [11], catalizadores ácidos de Lewis (acetato de Pb, de Cd y de Zn) resultaron activos tanto para la esterificación como para la transesterificación con un aceite de alto contenido de FFA. Las reacciones se llevaron a cabo a 180 °C, por 30 minutos y se obtuvieron conversiones de entre 80 y 96 % para la esterificación del ácido palmítico y de 56-73 % para la transesterificación de aceite de soja. Para una mezcla de aceite de soja y ácido palmítico (contenido de FFA del 20 % en peso) como materia prima, el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos en los productos alcanzó el 67-83 %.

3.1.2. Carboxilato de zinc como catalizador en la síntesis de FAME

En un trabajo doctoral previo realizado en el grupo de investigación [12,13] se estudió el uso de sales carboxilatos de zinc en la esterificación de ácido oleico y en la transesterificación de aceite de soja refinado con metanol. Específicamente se trabajó con laureato de zinc (LaZn), palmitato de zinc (PaZn), estearato de zinc (EsZn) y oleato de zinc (OlZn). A una temperatura

mayor a 100 °C los sólidos se disuelven completamente en aceite y FAME, y son insolubles en los disolventes polares. Por lo tanto, con estos catalizadores, la reacción se llevó a cabo en dos fases líquidas inmiscibles, con el catalizador disuelto en la fase no polar. Todos los sólidos recristalizan a temperatura ambiente, excepto OlZn que recristaliza a temperaturas más bajas.

En estas sales, el catión Zn^{+2} está coordinado tetraédricamente a los átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos, para dar una capa basada en una red tetragonal simple [14]. Todas las sales carboxílicas estudiadas presentaron estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno hasta los 200 °C [10,12].

En la reacción de transesterificación del aceite de soja a 100 °C y 120 min se obtuvieron conversiones de TG entre 90 y 94 % con rendimientos de FAME entre 71 y 74 %. Los sólidos permanecieron inalterados después de tres reacciones. Por otro lado, a 140 °C y durante el mismo tiempo de reacción, la conversión de triglicéridos fue superior al 99 % con rendimientos de FAME por encima de 84 %. Se encontró que LaZn y OlZn se transformaban completamente en glicerolato de zinc en condiciones de reacción, mientras que para PaZn y EsZn la transformación fue parcial.

Por último, los autores estudiaron la esterificación del ácido oleico con metanol a 140 °C en presencia de las sales carboxílicas de Zn. Los sólidos mostraron buena actividad catalítica, con conversiones finales de FFA superiores al 60 % para tiempos de reacción de 120 minutos. Se encontró que los aniones carboxilato de las sales se intercambiaban por los aniones del ácido a esterificar.

Se reportó [15] que el mecanismo de reacción de transesterificación implica la coordinación inicial del metanol al ion Zn^{+2} del carboxilato y la formación de un grupo alcóxido $Zn-COH_3$. Posteriormente ocurre el cambio en la coordinación del zinc que posibilita la coordinación del triglicérido al sitio ácido de Lewis. Finalmente, se produce la polarización del doble enlace $C=O$ del triglicérido, que origina la formación de metil éster y la regeneración del catalizador. Un

mecanismo similar, con la coordinación combinada del metanol y el ácido graso fue propuesta para la reacción de esterificación.

La Figura 3.1 [12,16] muestra un resumen del comportamiento del sistema catalítico carboxilato/glicerolato de zinc en las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos. El carboxilato de zinc (estearato en esta tesis) es químicamente estable cuando es usado como catalizador en la transesterificación de aceite refinado a 100 °C. Sin embargo, en presencia de glicerol y a temperaturas mayores a 140 °C, el estearato de Zn se transforma parcialmente en glicerolato de zinc. En el caso de la esterificación de ácidos grasos libres, las cadenas del ácido graso y las del carboxilato pueden intercambiarse. En la reacción de transesterificación de aceites ácidos ocurren los dos fenómenos. En función de la concentración de FFA, puede ocurrir el intercambio de ligandos y si la temperatura es suficientemente alta, a medida que se forma glicerol en la reacción, el estearato de Zn se transforma parcialmente en glicerolato de Zn. Por otro lado, el glicerolato de zinc puede reaccionar con los ácidos carboxílicos para transformarse, nuevamente en el carboxilato de zinc. En todos los casos, el catalizador final es un polvo que se puede separar fácilmente del medio de reacción.

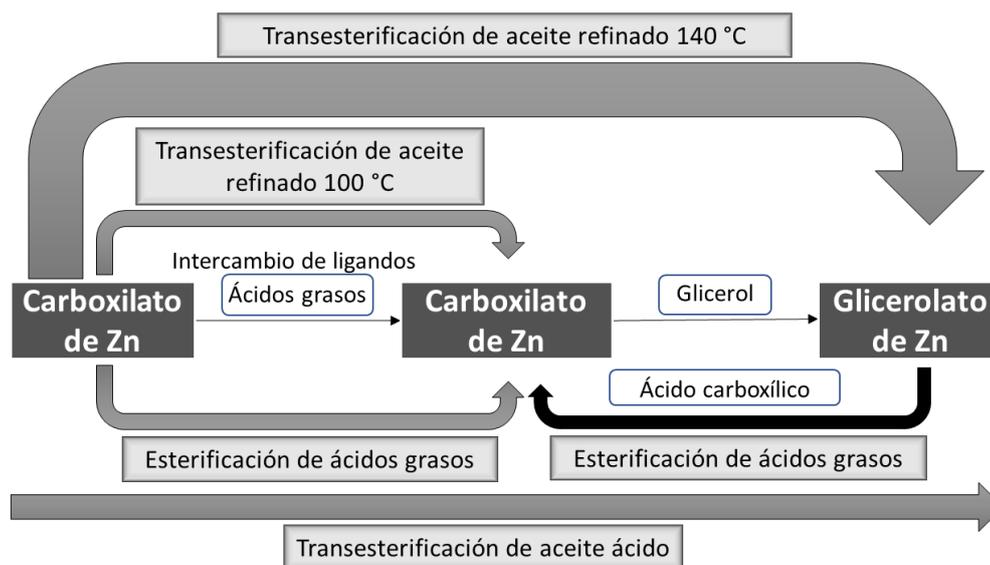


Figura 3.1. Esquema del comportamiento del sistema catalítico carboxilato/glicerolato de zinc en distintos medios de reacción.

Durante la reacción de transesterificación de TG, en el reactor coexisten 3 fases como se muestra en el esquema de la Figura 3.2. La fase no polar está constituida por el FAME y los glicéridos y es donde se encuentra disuelto el catalizador EsZn. La fase polar está formada por el metanol y el glicerol y, por último, la fase gaseosa contiene metanol.

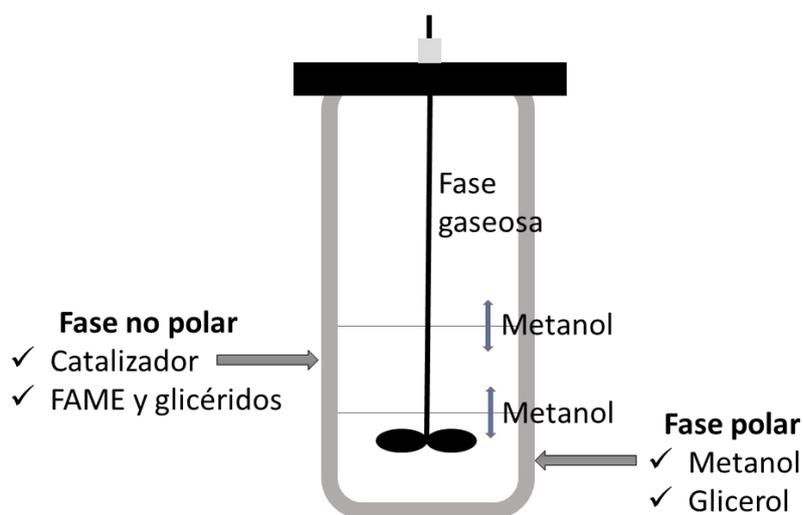


Figura 3.2. Esquema del reactor para la reacción de transesterificación de TG catalizada por EsZn.

En este capítulo se profundiza la investigación sobre el uso de estearato de zinc en la transesterificación metílica de aceite de soja. En primer lugar, se estudió la relación entre las variables del proceso (relación molar inicial de reactivos y carga de catalizador) y la conversión de TG, rendimiento a FAME y velocidad inicial o TOF (por sus siglas en inglés, turn over frequency) mediante la metodología de superficie de respuesta. En una segunda etapa, se analizó la interacción del catalizador con las distintas fases líquidas que se encuentra presentes en el medio de reacción. Por último, se sugirieron dos modelos matemáticos para la metanólisis de aceite de soja, uno donde el catalizador está disuelto y perfectamente mezclado en un sistema pseudo-homogéneo y el otro donde se tiene en cuenta que el

catalizador forma parte de un sistema organizado. Se determinaron los parámetros cinéticos ajustando los datos experimentales.

3.2. Materias primas y catalizador

Para la reacción de transesterificación se empleó aceite de soja refinado comercial, de industria argentina y metanol (UVE, calidad HPLC).

Mediante cromatografía gaseosa se obtuvo la composición de ácidos grasos en el aceite de soja utilizado como materia prima en las reacciones (Tabla 3.1). Entre los ácidos grasos mayoritarios se encontró el ácido linoleico (51 %), ácido oleico (26 %) y ácido palmítico (11 %).

Tabla 3.1. Distribución de ácidos grasos en el aceite de soja utilizado en la reacción de transesterificación.

Ácido graso	Composición (% p/p)
C16:0	11,0
C18:0	5,2
C18:1	25,7
C18:2	51,3
C18:3	4,9
C20:0	1,3
C22:0	0,5

La sal de zinc producida para ser utilizada como catalizador fue caracterizada para corroborar la correcta síntesis. La Figura 3.3 muestra el espectro infrarrojo obtenido para la muestra de estearato de zinc.

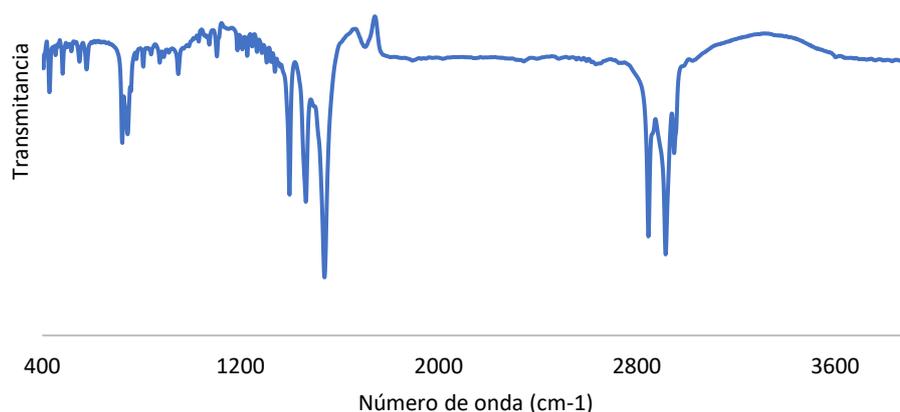


Figura 3.3. Espectro infrarrojo del estearato de zinc.

En la Figura 3.3, las fuertes bandas de absorción localizadas entre 2800 y 3000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de las deformaciones simétricas y anti simétricas del enlace C-H. Además, las señales débiles entre 750 y 1350 cm^{-1} son características del acoplamiento del tijereteo, balanceo y tensión de los grupos CH_2 y CH_3 , mientras que las ubicadas en 721 y 1460 cm^{-1} son las correspondientes a las vibraciones de balanceo y tijereteo del grupo CH_2 , respectivamente. Las tres bandas intensas situadas en 1390, 1460 y 1540 cm^{-1} son atribuidas al acoplamiento de los modos vibracionales de las deformaciones simétricas y anti simétricas del enlace COO- del grupo carboxílico. La señal de absorción ubicada en la región de 430-470 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace O-Zn [12].

En la Figura 3.4 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para la muestra de estearato de zinc. El mismo indica que el catalizador es un sólido con regiones cristalinas y otras débilmente cristalizadas formadas en el proceso de precipitación. Los tres picos de máxima intensidad que pueden ser usadas para identificar al compuesto son las correspondientes a $2\theta = 2,21; 4,25$ y $6,33$.

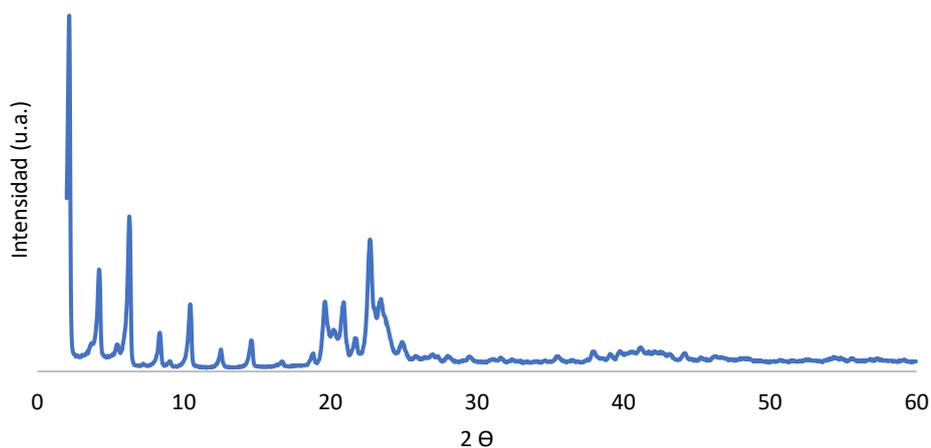


Figura 3.4. Difractograma de rayos X del estearato de zinc.

3.3. Diseño experimental y análisis estadístico

3.3.1. Conversión de TG y rendimiento a FAME

Se estudió la metanólisis del aceite de soja, siguiendo el diseño experimental presentado en el Capítulo 2. Los datos experimentales se obtuvieron según [17,18,19], variando la relación molar inicial de reactivos y la carga de catalizador, y determinando en cada caso la correspondiente conversión de TG (X_{TG}) y rendimiento a FAME (Y_{FAME}). Los factores experimentales y las respuestas obtenidas a 60 minutos de reacción se muestran en la Tabla 3.2. X_{TG} y Y_{FAME} presentaron valores entre 42 y 82 % y 20 y 57 %, respectivamente.

Tabla 3.2. Conversión de triglicéridos y rendimiento a FAME en la transesterificación de aceite de soja con metanol para un tiempo de 60 minutos y 100 °C.

Ensayo	Variables experimentales		Resultados experimentales (%)	
	Carga de catalizador (%)	Relación molar metanol/aceite (mol:mol)	X _{TG}	Y _{FAME}
1	3	20	72	37
2	3	30	80	47
3	5	30	82	57
4	3	20	73	37
5	3	10	72	37
6	5	10	77	44
7	1	10	42	20
8	1	30	71	34

Los modelos matemáticos obtenidos para la conversión de triglicéridos y el rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos se ajustaron mediante selección por pasos, denominada prueba de Fisher, como se dijo anteriormente, eliminando variables con el fin de encontrar un modelo que contenga sólo las variables estadísticamente significativas. Cuando el valor-p para cada variable resultó menor a 0,05, se consideró que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y la respuesta con un nivel de confianza superior al 95,0 %.

Para la conversión de TG se obtuvo un modelo cuadrático que se expresa en la Ecuación 1. En este caso, el coeficiente de determinación R² indica que el modelo puede explicar el 97,3 % de la variabilidad en esta variable de respuesta.

$$X_{TG} = 20,19 + 24,19 A + 0,04 B^2 - 0,30 A B - 2,08 A^2 \quad (1)$$

donde A representa la carga de catalizador (% p/p), y B la relación molar de los reactivos (mol:mol).

En la Figura 3.5 se muestra el gráfico de superficie de respuesta para el modelo de segundo orden a 60 minutos de reacción, presentando los efectos de la cantidad de catalizador y relación molar alcohol/aceite en la conversión de TG. La Figura 3.5 muestra que la relación molar de los reactivos (B), tiene un efecto positivo sobre la conversión de triglicéridos cuando la carga de catalizador (A) es baja. Con cargas de catalizador más altas, el efecto de B no es tan notorio. A su vez, el aumento simultáneo de ambas variables conduce a mayores valores de conversión de TG. A bajos valores de B, puede observarse el incremento de X_{TG} con A. Este efecto es más suave a elevados valores de A y B.

En la Figura 3.5, para B=30, la conversión de TG parece disminuir para grandes valores de A. Esto no ocurre experimentalmente y se debe a los términos negativos de la Ecuación 1, que predice una conversión sólo 2 puntos por debajo de la medida. Cuando se ajusta el modelo sin estos términos, el coeficiente de determinación es de 74 %.

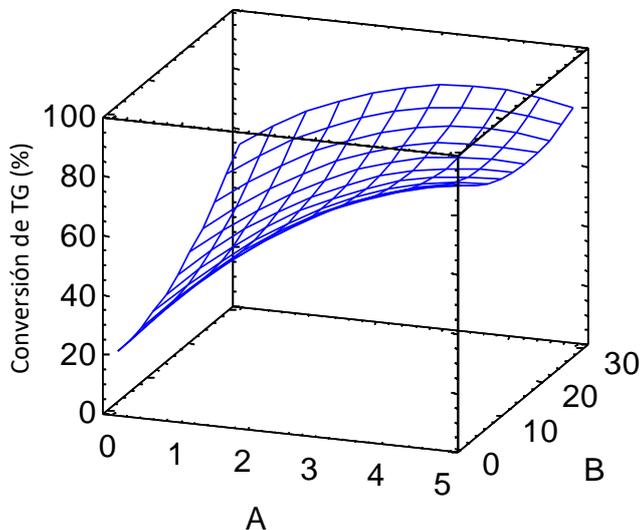


Figura 3.5. Superficie de respuesta para la conversión de triglicéridos en la reacción de transesterificación de aceite de soja (tiempo de reacción: 60 minutos, temperatura: 100 °C).

Variables: A: carga de catalizador (%) y B: relación molar metanol/aceite (mol:mol).

Para el caso de rendimiento a FAME, sólo dos términos obtuvieron valores de p menores a 0,05, indicando que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables en un intervalo de confianza de 95,0%. La Ecuación 2 muestra el modelo lineal obtenido para ajustar los datos.

$$Y_{\text{FAME}} = 8,44 + 5,89 A + 0,65 B \quad (2)$$

El valor del estadístico R^2 indica que el modelo explica el 94,04 % de la variabilidad en el Y_{FAME} . La Figura 3.6 muestra el gráfico de superficie de respuesta obtenido con la Ecuación 2. En el se puede observar que ambas variables tienen un efecto significativo en el rendimiento en el rango estudiado. El máximo rendimiento se obtuvo con el máximo valor de cada variable.

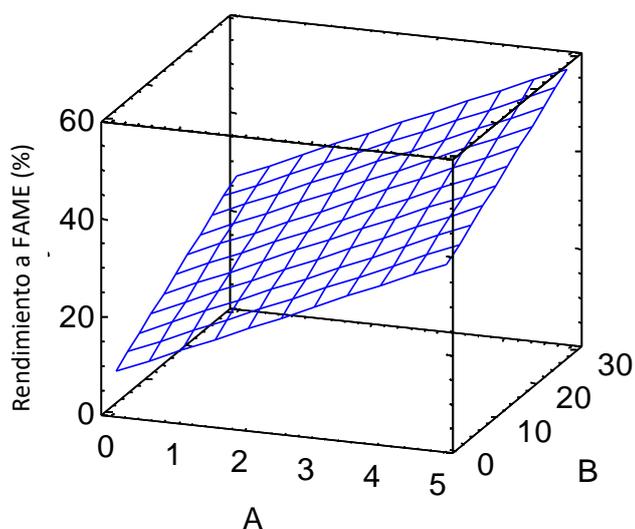


Figura 3.6. Superficie de respuesta para el rendimiento a FAME en la reacción de transesterificación de aceite de soja (tiempo de reacción: 60 minutos, temperatura: 100 °C).

Variables: A: carga de catalizador (%) y B: relación molar metanol/aceite (mol:mol).

Los valores máximos de conversión de triglicéridos y rendimiento a FAME se consiguieron con los máximos valores de cada factor. Se puede observar que un aumento en la relación

molar de los reactivos genera un efecto positivo en ambos factores de respuesta. Este comportamiento es típico de reacciones reversibles, donde un exceso de reactivos beneficia la formación de productos.

3.3.2. Velocidad inicial

Las velocidades de reacción iniciales se evaluaron como TOF, calculados como moles de triglicéridos que reaccionaron por mol de catalizador por unidad de tiempo. La Tabla 3.3 muestra los valores de TOF iniciales con diferente carga de catalizador (A) y relación molar metanol/aceite (B), siguiendo el diseño experimental presentado en el Capítulo 2.

Tabla 3.3. Velocidad de reacción inicial en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 100 °C.

Ensayos	Variables experimentales		Resultados experimentales
	Carga de catalizador (%)	Relación molar metanol/aceite (mol:mol)	TOF (s ⁻¹)
1	3	20	0,029
2	3	30	0,048
3	5	30	0,019
4	3	20	0,036
5	3	10	0,027
6	5	10	0,013
7	1	10	0,062
8	1	30	0,123

La Ecuación 3 describe la relación entre el TOF y las variables estudiadas. Se obtuvo ajustando los datos con un modelo de segundo orden que incluye sólo las variables significativas.

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = 0,065 - 0,034 A + 0,004 B + 0,005 A^2 - 0,001 A B \quad (3)$$

El valor-p obtenido para cada una de las variables con el ANOVA fue menor a 0,05, por lo tanto, existe una relación significativa entre las variables. El estadístico R^2 alcanzado fue de 98,8 %.

La Figura 3.7 muestra el gráfico de superficie de respuesta para la Ecuación 3.

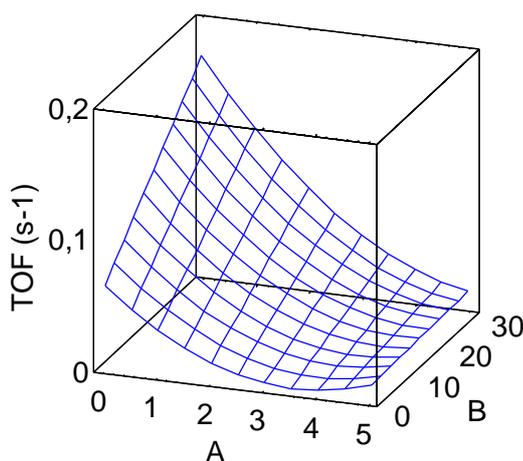


Figura 3.7. Superficie de respuesta para el TOF inicial usando un modelo cuadrático.

VARIABLES: A carga de catalizador (%) y B: relación molar metanol/aceite (mol:mol).

Temperatura: 100 °C.

De acuerdo con la Figura 3.7, cuando se utilizan altas concentraciones de catalizador en la reacción, parecería que el catalizador no está siendo utilizado adecuadamente en términos de velocidad inicial.

En la misma figura se puede observar que un aumento en la relación molar de reactantes genera una mejora en el TOF, efecto que es más notorio a baja carga de catalizador. Sin embargo, los valores de TOF disminuyen notoriamente a medida que aumenta la cantidad de catalizador a una relación molar metanol/aceite constante.

En trabajos previos [12] se demostró que el estearato de zinc está completamente disuelto en el aceite y FAME, y es insoluble en metanol y glicerol a la temperatura de reacción. De esta

manera, la reacción se llevó a cabo en dos fases líquidas inmiscibles, con el catalizador disuelto en la fase no polar. Por otro lado, también se comprobó que la conversión de triglicéridos y el rendimiento de FAME son independientes de la velocidad de agitación por encima de 500 rpm, asegurando que no existe resistencia a la transferencia de masa externa.

El comportamiento presentado en la Figura 3.7 puede explicarse por la formación de un sistema ordenado (en este caso, una macroemulsión), que bajo determinadas circunstancias impide el contacto entre los reactivos.

El estearato de zinc tiene grupos hidrófilos (el catión Zn) e hidrófobos (la larga cadena hidrocarbonada). Por lo tanto, el catalizador puede interactuar con ambas fases en el medio de reacción con el fin de evitar parcialmente la separación de fases y estabilizar los sistemas termodinámicamente inestables.

Se sabe que el medio de reacción emulsionada es favorable para la mejora de los problemas de difusión en sistemas líquidos multifásicos provocados por la presencia de reactivos en las diferentes fases [20,21]. Gao et al. [22] reportaron que la formación de un mayor número de gotas de menor tamaño puede dispersar de manera más eficiente el sustrato en la emulsión, aumentando la velocidad de reacción inicial. En este caso, la formación de la emulsión actúa de manera desfavorable en términos de velocidad inicial y esto se debe a que el aumento de la carga de catalizador origina menos gotas con mayor tamaño, como se muestra en la próxima sección.

3.4. Caracterización de las gotas

La Figura 3.8 muestra las microestructuras de 4 mezclas aceite-metanol con relación molar alcohol/aceite de 30 y carga de catalizador 0, 1, 3 y 5 % en peso (en relación al aceite). Las imágenes fueron obtenidas con el microscopio óptico (como se explicó en el Capítulo 2). Las mismas revelaron la presencia de gotas esféricas rodeadas por una fase continua. Se puede observar que el centro de las gotas presenta un color más oscuro (correspondiente al metanol

previamente coloreado), indicando que la fase dispersa es el alcohol y la continua el aceite. Este tipo de emulsiones se denominan agua en aceite (W/O) o emulsión inversa, donde las colas hidrofóbicas del catalizador están en contacto con el aceite y las cabezas hidrofílicas están en contacto con la fase dispersa (esquema de la Figura 3.10).

El tipo de emulsión que forma una mezcla de agua y aceite, ya sea W/O o O/W (aceite en agua), depende de la fracción volumétrica de ambas fases (igual en este caso) y del tipo de tensioactivo presente. Para este sistema se aplica la regla de Bancroft y la fase en la que el estearato de Zn es más soluble constituye la fase continua.

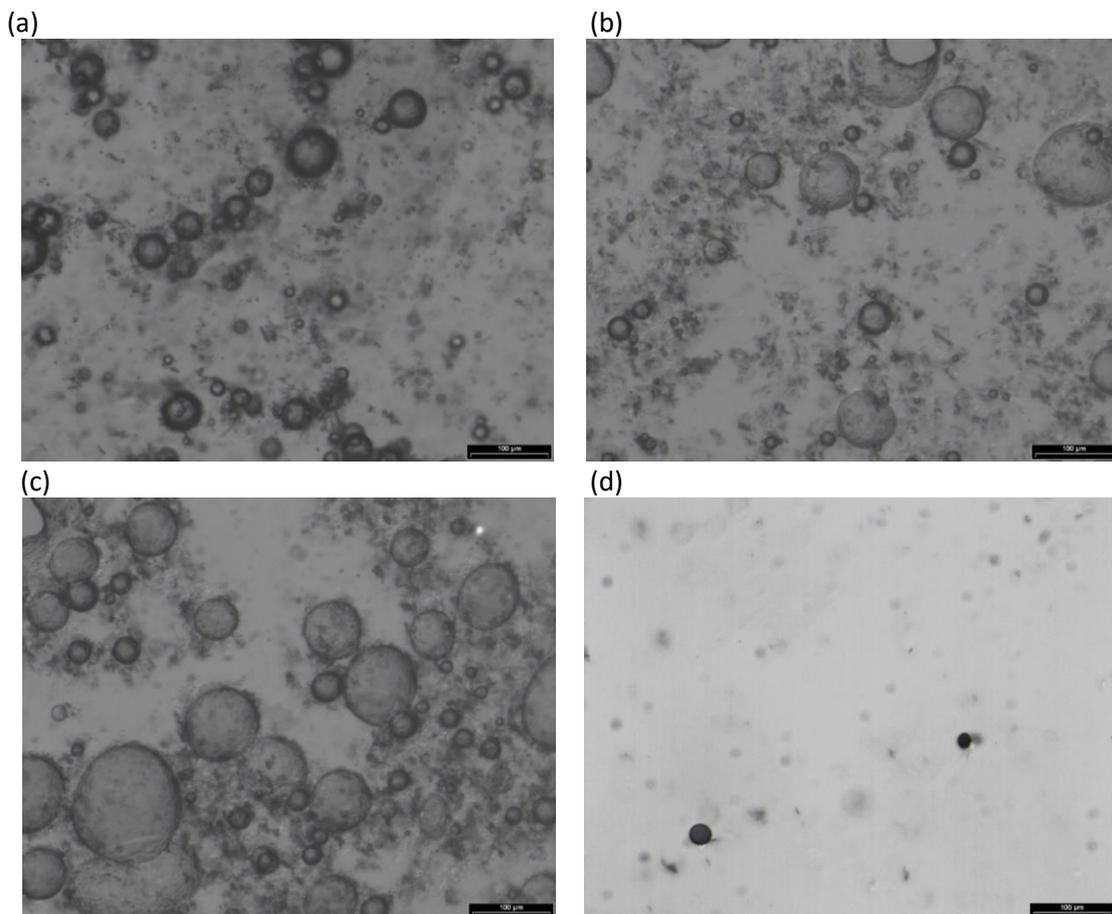


Figura 3.8. Imágenes del microscopio óptico (x160) de diferentes muestras compuestas por metanol, aceite de soja (relación molar: 30) y 1% (a), 3% (b), 5% (c), and 0% (d) de estearato de zinc. Escala = 100 µm.

En las imágenes de la Figura 3.8 se puede observar que las muestras consisten en emulsiones polidispersas con diferentes tamaños de gotas. La Tabla 3.4 muestra el diámetro medio volumétrico de las gotas (d_{32}) y el diámetro promedio aritmético que se midieron con análisis de imagen de las microestructuras. Los diámetros aritméticos de las gotas variaron entre $22,3 \pm 1,6$ y $64,1 \pm 14,1$ μm , mientras que los valores de d_{32} se encontraron entre 39,5 y 108,7 μm . Estos valores son mucho mayores porque el diámetro volumétrico le da más peso a las gotas más grandes. Se observó que el tamaño de las gotas más grandes y más pequeñas corresponden a las muestras con 5 % y 1 % de catalizador, respectivamente. Debido a los tamaños de gota observados, la emulsión puede considerarse una macroemulsión, y se mantiene estable por la presencia del carboxilato de zinc (tensioactivo aniónico) [23].

La muestra sin catalizador (Figura 3.8.d) no mostró presencia de gotas. Una vez que se detuvo la agitación, todas las gotas se unieron y se formaron dos fases continuas en lugar de una fase dispersa en una fase continua.

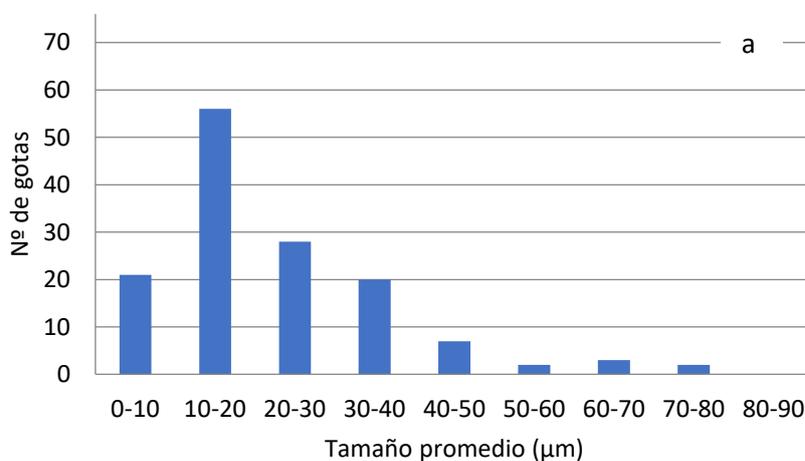
Cuando se analizó la mezcla con 0,5% de catalizador, no se formó emulsión. Por lo tanto, para el sistema metanol-aceite de soja, la concentración micelar crítica de estearato de zinc se encuentra en el rango de 3,2-6,5 mM (correspondiente a 0,5-1%), en acuerdo con los valores informados para los tensioactivos aniónicos [24].

Se encontró que, a mayor carga de catalizador, mayor es el tamaño de las gotas observadas. Este comportamiento fue informado previamente por Lucena et al. [25] para el sistema micelar formado por un surfactante nonilfenolpolietoxilado (Ultranex-50) en disolventes orgánicos (octano, decano y dodecano), empleando éter monobutílico de etilenglicol como aditivo polar. Observaron que el tamaño de micela inversa aumentaba significativamente con la concentración de surfactante para todos los disolventes utilizados.

Tabla 3.4. Diámetro de gota medio d_{32} y medio aritmético de las emulsiones metanol-aceite (relación molar: 30) estabilizadas por el estearato de zinc.

Muestra	Diámetro medio aritmético (μm)	d_{32} (μm)
1 %	$22,3 \pm 1,6$	39,5
3 %	$33,9 \pm 3,9$	58,8
5 %	$64,1 \pm 14,1$	108,7

La distribución de tamaño de gotas presentadas en la Figura 3.9, cuantifica esta observación. Para la muestra con 1 % de carga de catalizador, más del 55 % de las gotas contabilizadas presentaron un tamaño inferior a 20 μm . Cuando se aumenta la carga de catalizador a 3 %, el 54 % de las gotas presentan tamaños entre 10 y 30 μm . Por último, en el caso de 5 % de catalizador, el 42 % de las gotas observadas tienen un tamaño mayor a 60 μm .



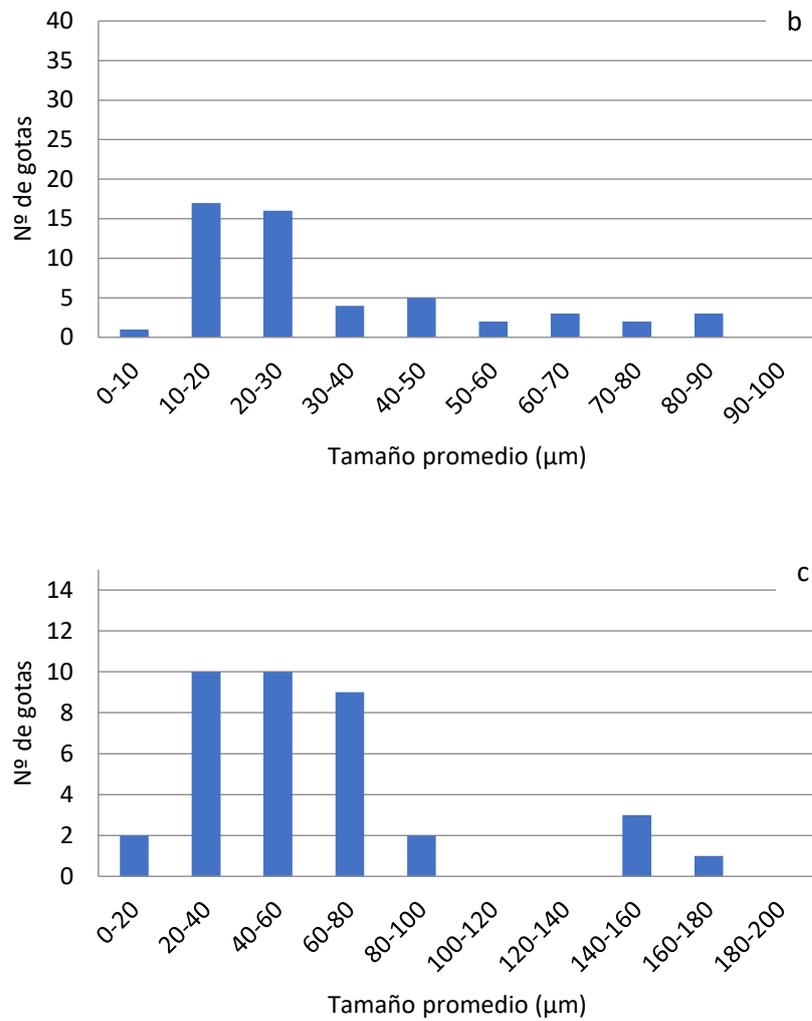


Figura 3.9. Distribución de tamaños de gotas (diámetro medio aritmético) para las mezclas metanol, aceite de soja (relación molar 30) y estearato de zinc al 1 (a), 3 (b) y 5 % (c) en peso en relación al aceite.

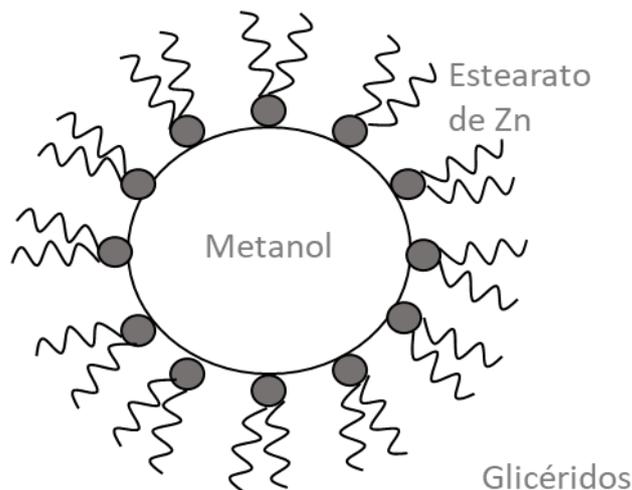


Figura 3.10. Modelo esquemático del sistema organizado presente en el medio de reacción.

Las emulsiones de agua en aceite han sido menos estudiadas que las emulsiones de aceite en agua. Por lo general, las emulsiones W/O presentan baja estabilidad debido a la alta movilidad de las gotas de agua, que pueden sedimentar, flocular o unirse fácilmente [26]. En el caso presentado en este trabajo, la macroemulsión metanol-aceite en presencia de EsZn es notablemente estable.

3.5. Estabilidad de la emulsión

Dado que el estearato de zinc presenta alta actividad y rendimiento a biodiésel, es importante estudiar el comportamiento de las mezclas metanol-FAME-catalizador a fin de evaluar el grado de dificultad que representará separar el catalizador del producto de reacción.

Se realizó una mezcla metanol-FAME (relación molar metanol/aceite: 30) con la fase polar teñida de violeta, en ausencia de catalizador. Esta mezcla se puso bajo agitación vigorosa y al finalizar la misma se tomó la imagen que se muestra en la Figura 3.11.a, en la que se pueden ver las dos fases completamente separadas.

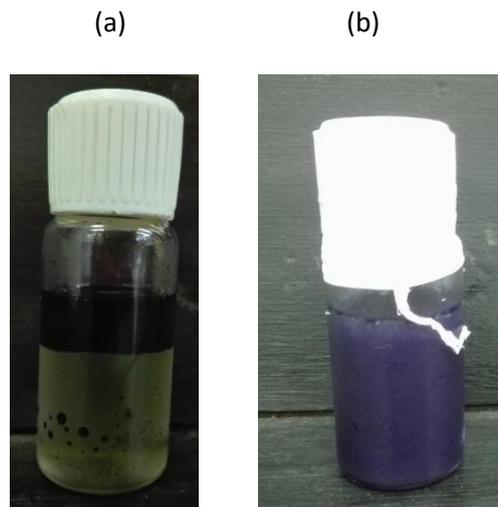


Figura 3.11. Mezcla FAME-metanol, inmediatamente después de ser mezclado vigorosamente (Relación molar metanol/aceite: 30) (a) en ausencia de catalizador, (b) con 3 % de catalizador.

Al adicionar el catalizador en una concentración de 3 % (manteniendo la relación molar metanol/aceite: 30) y mezclar muy bien, inmediatamente después de detener la agitación de la mezcla, se observó una única fase coloreada, corroborándose la presencia de una emulsión donde están presentes el FAME y el metanol (Figura 3.11.b).

Se estudió también la mezcla aceite-metanol-catalizador con una relación molar metanol/aceite de 30 y 1, 3 y 5 % de carga de catalizador con respecto al aceite a temperatura ambiente. En la Figura 3.12 se muestra el resultado de la mezcla con la fase polar teñida de violeta (a) y sin colorear (b). En ambas fotos, la carga de catalizador aumenta de izquierda a derecha. Se pueden observar las fases alcohol-emulsión-aceite.

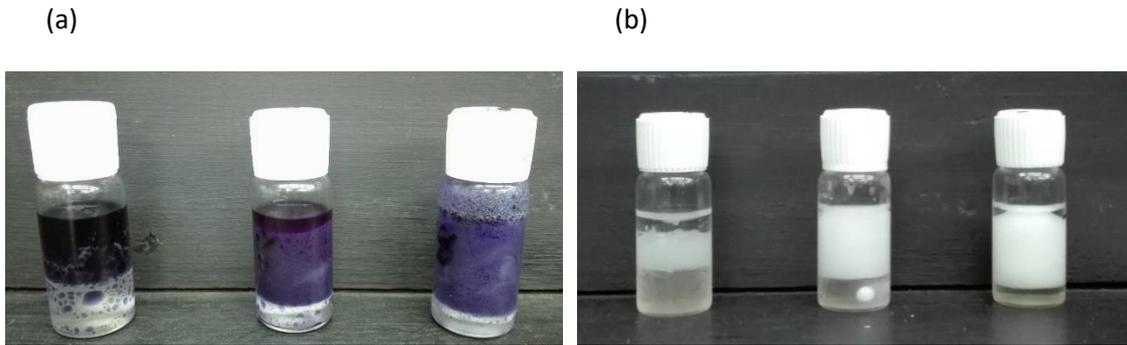


Figura 3.12. Mezcla metanol-aceite-catalizador con la fase polar teñida (a) y sin colorear (b) con una relación molar metanol/aceite de 30 y, de izquierda a derecha, 1, 3 y 5 % de catalizador.

Se encontró que la emulsión formada por metanol-FAME-catalizador es mucho más inestable que la correspondiente a la del aceite (Figuras 3.13 a 3.16). En el caso del aceite, al detener la agitación de la muestra, se ve que las tres fases (aceite-emulsión-metanol) permanecen estables, sin variaciones, durante más de un mes. Para el caso de la mezcla con FAME luego de un tiempo se rompe la emulsión, sedimentando el catalizador y haciendo que sea muy fácil la separación del mismo.

Las mezclas FAME-metanol-catalizador y aceite-metanol-catalizador con la misma relación molar (30), carga de catalizador (3 %) y con la fase polar teñida se agitaron e inmediatamente detenida la agitación se tomó la foto de la Figura 3.13 (izquierda FAME, derecha aceite), donde se observa lo previamente descrito.



Figura 3.13. Mezclas metanol-FAME-catalizador (izquierda) y metanol-aceite-catalizador (derecha) inmediatamente después de detenerse la agitación. Relación molar metanol/aceite: 30, carga de catalizador: 3 %.

En la Figura 3.14 se muestran las mezclas luego de 1 minuto (Figura 3.14.a) y 5 minutos (Figura 3.14.b) de detenida la agitación. Siempre el frasco del lado izquierdo corresponde a la mezcla con FAME y el de la derecha al aceite.

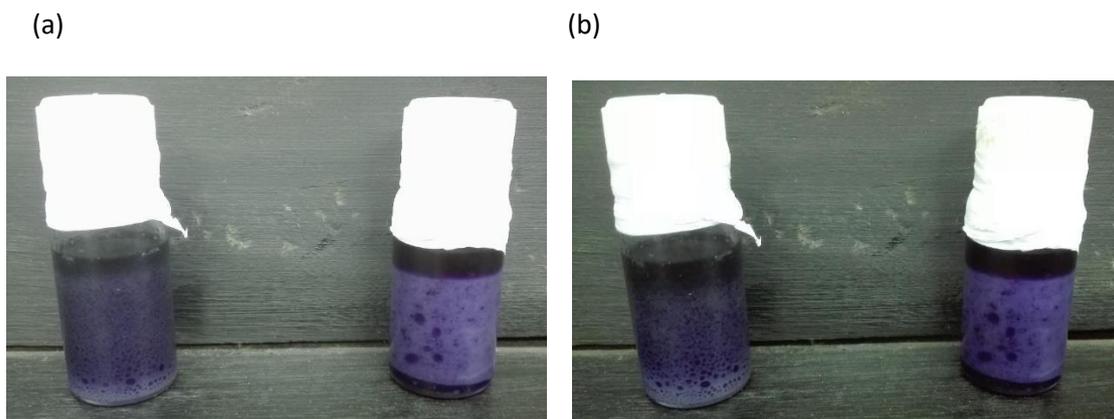


Figura 3.14. Mezclas metanol-FAME-catalizador (izquierda) y metanol-aceite-catalizador (derecha) 1 minuto después de detenida la agitación (a) y 5 minutos después (b). Relación molar metanol/aceite: 30, carga de catalizador: 3 %.

Luego de 30 minutos sin agitación se tomó la Figura 3.15. En ella se puede ver el avance en la separación de fases para el caso del FAME, mostrándose inalterada la mezcla con aceite.



Figura 3.15. Mezclas metanol-FAME-catalizador (izquierda) y metanol-aceite-catalizador (derecha) 30 minutos después de finalizar la agitación. Relación molar metanol/aceite: 30, carga de catalizador: 3 %.

Luego de una hora se observa como en la mezcla FAME-metanol-EsZn el catalizador se ubica en el fondo del recipiente (Figura 3.16.a). Para el caso de la mezcla aceite-metanol-EsZn no se ve ningún cambio, mostrando la estabilidad de la emulsión. Semanas después no se observaron mayores cambios (Figura 3.16.b).

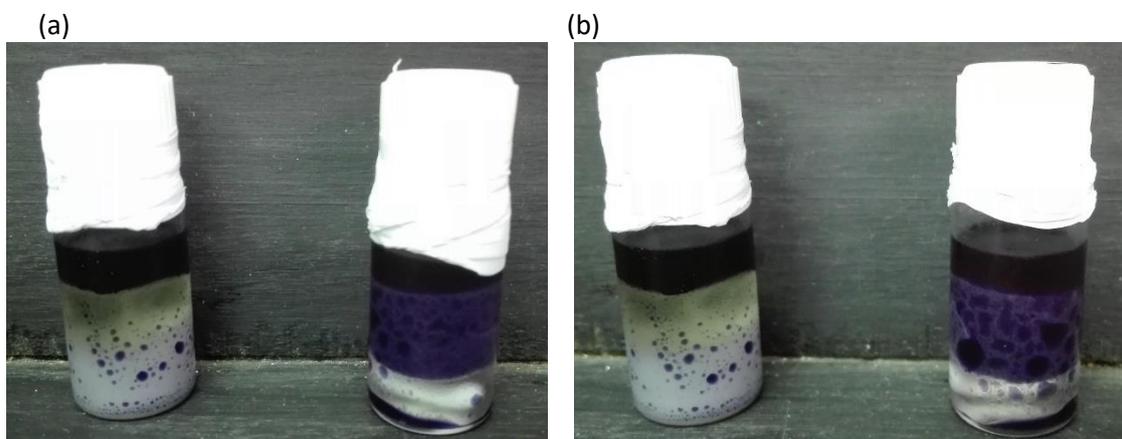


Figura 3.16. Mezclas metanol-FAME-catalizador (izquierda) y metanol-aceite-catalizador (derecha) 1 hora después de finalizar la agitación (a) y 4 semanas después (b). Relación molar metanol/aceite: 30, carga de catalizador: 3 %.

Este estudio demostró que el aceite y el metanol en presencia del catalizador forman parte de un sistema ordenado muy estable. Para el caso del FAME-metanol-EsZn, el sistema forma una emulsión inestable, que se termina separando con el tiempo. Esta característica hace que, al finalizar la reacción de síntesis y en presencia de una mayor proporción de FAME, el catalizador cristalice y sea fácil de recuperar.

Para corroborar lo visto anteriormente, se realizaron dos reacciones bajo las mismas condiciones de reacción: 2 % de catalizador, 25 de relación molar inicial metanol/aceite y a 100 °C con tiempos de reacción de 60 y 120 minutos. Al finalizar las mismas, las mezclas de reacción se enfriaron y se llevaron a ampollas de decantación. Luego de un tiempo se observó que, para la reacción de 60 minutos, el catalizador se presentó en forma de emulsión, ubicada entre las fases polar y no polar (Figura 3.17.a). La fase superior corresponde al metanol y la inferior a la mezcla de glicéridos y FAME. En la reacción a 120 minutos, el catalizador se presenta como un sólido blanco en el fondo de la ampolla (Figura 3.17.b), lo que hace que se pueda recuperar de manera fácil y sencilla.

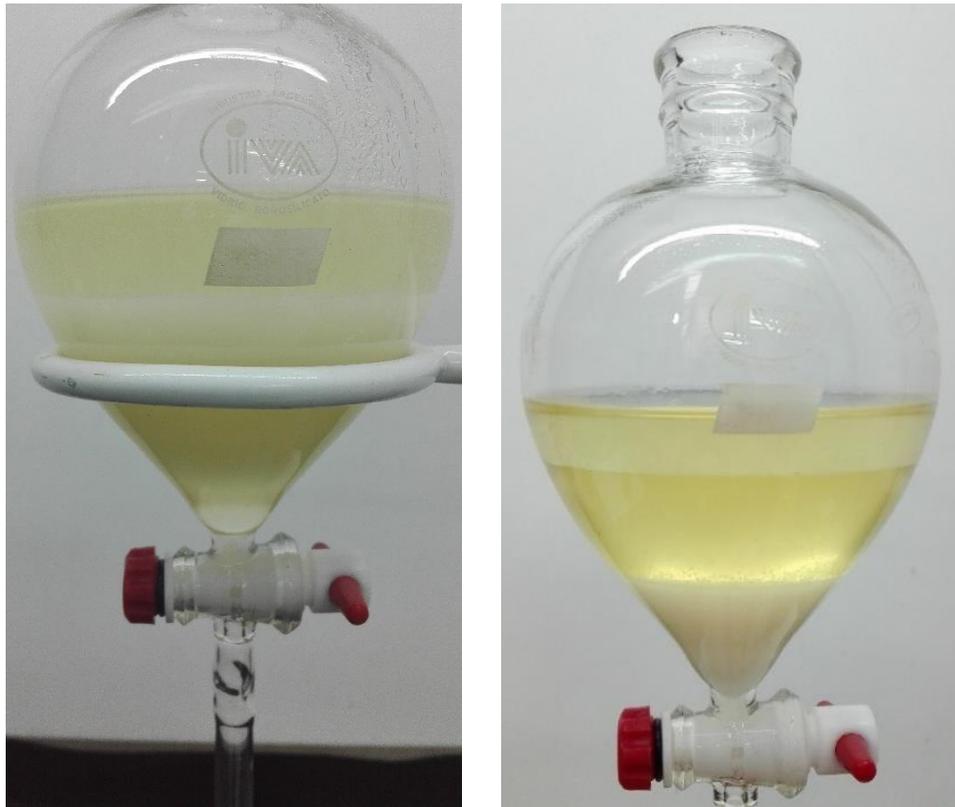
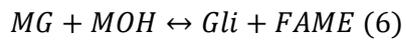


Figura 3.17. Mezcla final de reacción a 100 °C, relación molar inicial metanol/aceite: 25, carga de catalizador: 2 % a 60 min (a) y 120 min (b).

Esta diferencia se explica teniendo en cuenta la diferente concentración de FAME y aceite que se obtiene al finalizar cada reacción. Dado que a 120 minutos hay mayor concentración de FAME en el medio de reacción, luego de un tiempo corto, el catalizador se ubica en el fondo de la ampolla debido a la ruptura de la emulsión.

3.6. Modelo matemático para la metanólisis de aceite de soja catalizada por EsZn

La transesterificación de TG se lleva a cabo en tres reacciones consecutivas reversibles, formándose diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) como compuestos intermediarios y glicerol (Gli) y ésteres metílicos de ácidos grasos como productos. Las reacciones involucradas son las siguientes:



El modelo cinético presentado en este trabajo asume orden de reacción de primer orden para cada reactivo según [27]. Las expresiones de velocidad de reacción se presentan a continuación:

$$v1 = k_1 C_{TG} C_{MOH} - k_{-1} C_{DG} C_{FAME} \quad (7)$$

$$v2 = k_2 C_{DG} C_{MOH} - k_{-2} C_{MG} C_{FAME} \quad (8)$$

$$v3 = k_3 C_{MG} C_{MOH} - k_{-3} C_{Gli} C_{FAME} \quad (9)$$

donde MOH es metanol, C_i es la concentración de la correspondiente especie (mol L^{-1}), v_i es la velocidad de reacción ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), y k_i y k_{-i} son las constantes cinéticas para las reacciones directas e inversas ($\text{L}^2 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$).

3.6.1. Modelo 1

El reactor puede ser modelado como un reactor batch ideal. Las hipótesis consideradas para el modelo fueron las siguientes:

1. Mezcla perfecta de reactivos y productos en el reactor, asegurando una composición uniforme.
2. La mezcla de reacción puede ser considerada como un sistema pseudo-homogéneo.
3. El reactor es isotérmico.

4. El catalizador está disuelto en el medio de reacción y perfectamente mezclado. No hay problemas de transferencia de masa.

5. La concentración de metanol es constante durante la reacción e igual a la concentración inicial.

Experiencias anteriores mostraron alta eficiencia en el mezclado del reactor [13].

Por lo tanto, los balances de las especies son los siguientes:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -v_1 \frac{m}{V} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{MOH}}{dt} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = (v_1 - v_2) \frac{m}{V} \quad (12)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = (v_1 + v_2 + v_3) \frac{m}{V} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = (v_2 - v_3) \frac{m}{V} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = v_3 \frac{m}{V} \quad (15)$$

donde m es la masa de catalizador (g), V es el volumen del reactor (L) y t es el tiempo de reacción (min).

3.6.2. Modelo 2

Con el objetivo de mejorar el ajuste de los datos experimentales, se estudió un segundo modelo del reactor. Las hipótesis 1-3 se mantuvieron y las demás se cambiaron como se muestra a continuación:

4. El catalizador está disuelto en el medio de reacción y forma parte de un sistema organizado. Existe resistencia a la transferencia de masa en la interfase de las gotas.

5. La fase interna de las gotas está formada sólo por metanol, y su concentración no cambia durante la reacción.

6. La reacción ocurre sólo en la interfase de las gotas del sistema organizado. (Ver Figura 3.10)

Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = \kappa (C_{TG} - C_{TG}^s) \frac{m}{V} = -v_1 \frac{m}{V} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{MOH}}{dt} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = \kappa (C_{TG} - C_{DG}^s) \frac{m}{V} = (v_1 - v_2) \frac{m}{V} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = \kappa (C_{FAME} - C_{FAME}^s) \frac{m}{V} = (v_1 + v_2 + v_3) \frac{m}{V} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = \kappa (C_{MG} - C_{MG}^s) \frac{m}{V} = (v_2 - v_3) \frac{m}{V} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{Gli}}{dt} = v_3 \frac{m}{V} \quad (21)$$

donde C_i^S y C_i son las concentraciones (mol L^{-1}) de las correspondientes especies en la superficie de la gota y en el seno de reacción, respectivamente. Las velocidades de reacción se calculan con los correspondientes valores de C_i^S (Ecuaciones 7-9). κ representa al coeficiente de transferencia de masa ($\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$) para los glicéridos y el FAME en la proximidad de la superficie de la gota, y se expresa de la siguiente manera:

$$\kappa = \alpha + \beta \cdot m \quad (22)$$

donde α y β son constantes y m es la carga de catalizador (g). La ecuación 22 surge del resultado del diseño experimental para el TOF (Ecuación 3) y debe recordarse que el tamaño de la gota en el sistema de reacción depende de la carga de catalizador empleada.

Los modelos se aplicaron para correlacionar los datos experimentales obtenidos a diferentes cargas de catalizador y relación molar de los reactivos.

3.6.3. Resultados del modelado matemático

Los parámetros cinéticos obtenidos con ambos modelos matemáticos propuestos para el reactor se muestran en la Tabla 3.5. Todos resultaron significativamente distintos de cero. El coeficiente de determinación (R^2) proporciona la calidad de ajuste (es decir, el porcentaje de explicación de la variación total de datos alrededor del valor observado promedio). Este valor presentó valores de 0,92 y 0,96 para los Modelos 1 y 2, respectivamente. El criterio de selección del modelo (MSC) presentado en la Ecuación 22 de la sección 2.8.1 permite discriminar modelos con distintos números de parámetros. Como se indicó en el Capítulo 2, el modelo más significativo es el que conduce al valor más alto del MSC [28]. Este parámetro presentó valores de 2,5 y 3,1 para los Modelos 1 y 2, respectivamente.

El mejor ajuste entre los datos experimentales y las predicciones del modelo (altos valores de R^2 y MSC y límites positivos a 95 % de confianza o más) se obtuvo para el Modelo 2. En

resumen, el mejor modelo para interpretar la transesterificación de aceite vegetal catalizado por estearato de Zn es el que considera la formación de un sistema auto-organizado, debido a la naturaleza química del catalizador, con resistencia a la transferencia de masa alrededor de las gotas de la macroemulsión.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos ajustados para los Modelos 1 y 2, con el correspondiente intervalo de confianza de 95 % para la transesterificación de aceite de soja catalizada con estearato de Zn. Temperatura: 100 °C.

Parámetro	Modelo 1	Modelo 2
MSC	2,4	3,1
R ²	0,92	0,96
k ₁ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,08 10 ⁻⁴ ± 1,83 10 ⁻⁶	1,74 10 ⁻⁴ ± 1,73 10 ⁻⁶
k ₂ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,25 10 ⁻⁴ ± 2,08 10 ⁻⁶	1,57 10 ⁻⁴ ± 1,26 10 ⁻⁶
k ₃ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,63 10 ⁻⁴ ± 2,45 10 ⁻⁶	2,68 10 ⁻⁴ ± 1,69 10 ⁻⁶
k ₋₁ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	6,41 10 ⁻⁴ ± 3,85 10 ⁻⁵	3,43 10 ⁻⁴ ± 1,66 10 ⁻⁵
k ₋₂ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,67 10 ⁻⁴ ± 2,22 10 ⁻⁵	2,87 10 ⁻⁴ ± 9,23 10 ⁻⁶
k ₋₃ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	5,30 10 ⁻⁴ ± 1,27 10 ⁻⁵	1,30 10 ⁻³ ± 1,13 10 ⁻⁵
K _{eq,1}	0,169	0,508
K _{eq,2}	0,748	0,549
K _{eq,3}	0,307	0,206
α [L min ⁻¹ g ⁻¹]	-	1,18 10 ⁻²
β [L min ⁻¹ g ²]	-	-2,61 10 ⁻³

En la Tabla 3.5 se observa la siguiente relación entre las constantes cinéticas involucradas en la reacción de transesterificación a la temperatura estudiada (para el Modelo 2):

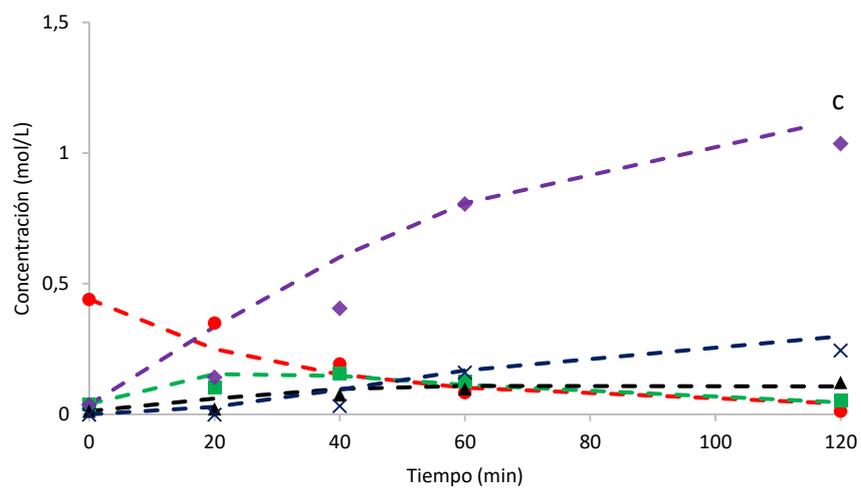
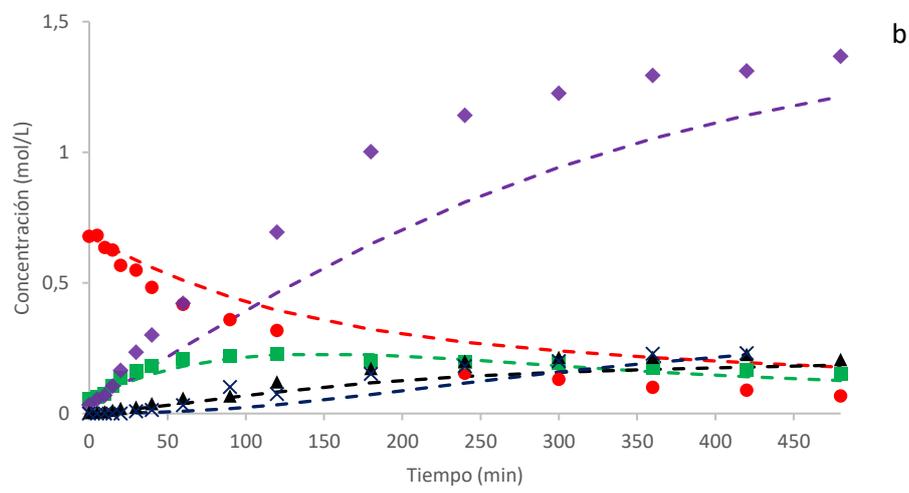
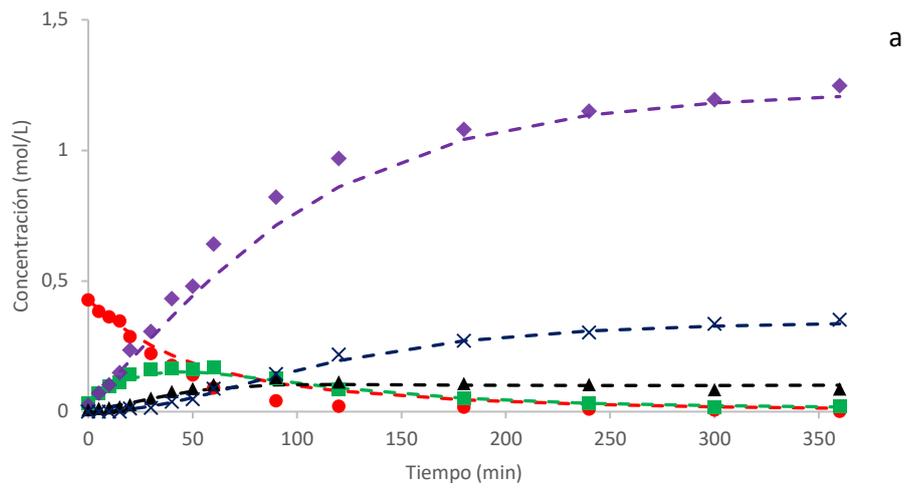
$$k_3 > k_1 > k_2 \text{ y } k_{-3} > k_{-1} > k_{-2}$$

Las constantes de equilibrio determinadas a 100 °C presentan el siguiente orden:

$$K_{eq,2} > K_{eq,1} > K_{eq,3}$$

Debido a la naturaleza del catalizador estudiado, no resultó simple comparar estos resultados con los encontrados en la literatura. Para la misma reacción catalizada con aluminato de zinc [5], se reportaron las siguientes constantes cinéticas: $k_1=3,4 \cdot 10^{-8}$, $k_2=1,4 \cdot 10^{-8}$, $k_3=1,1 \cdot 10^{-7}$, $k_{-1}=9,0 \cdot 10^{-9}$, $k_{-2}=1,7 \cdot 10^{-8}$ y $k_{-3}=9,2 \cdot 10^{-8} \text{ L}^2\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$ (a $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Estos valores son significativamente menores a los obtenidos en este trabajo, resaltando la buena actividad del carboxilato de zinc, que se encuentra disuelto en el medio de reacción y es fácilmente separado luego de su uso. Los resultados para las constantes de equilibrio resultan $K_{\text{eq},1} = 0,27$, $K_{\text{eq},2} = 1,21$ y $K_{\text{eq},3} = 0,87$. Por otro lado, Karmee et al. [29] reportaron $K_{\text{eq},1} = 0,15$, $K_{\text{eq},2} = 0,79$ y $K_{\text{eq},3} = 0,11$, también a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando KOH como catalizador. Los resultados de este trabajo están en acuerdo con estos valores.

En las Figuras 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 se muestran los resultados obtenidos para los modelos propuestos para diferentes condiciones experimentales en la transesterificación de aceite de soja con metanol catalizada por estearato de zinc. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados, mientras que los puntos representan los datos experimentales. Se observó un buen ajuste de los modelos con los datos experimentales, principalmente en el caso del Modelo 2. Este Modelo describe de manera satisfactoria la cinética de transesterificación para este catalizador. Esto se confirma en el gráfico de paridad presentado en la Figura 3.21 para todos los ensayos catalíticos.



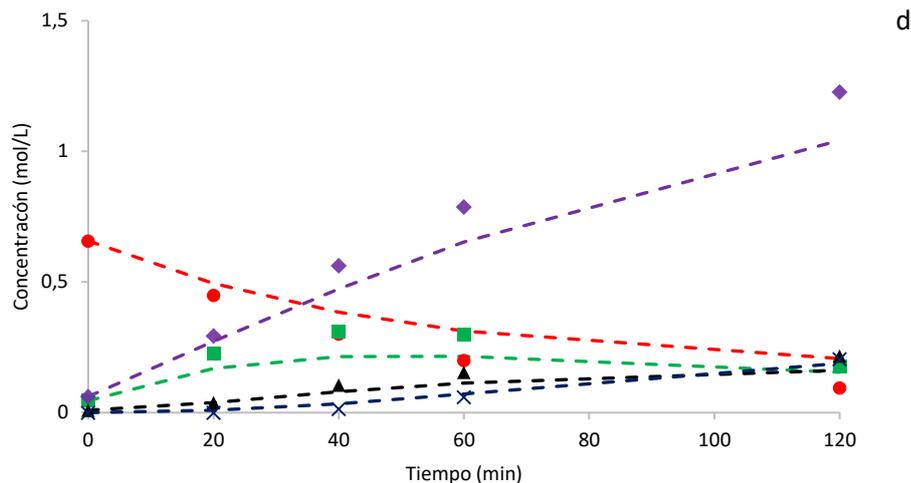


Figura 3.18. MODELO 1 – Distribución de productos y reactivos en la transesterificación de aceite de soja catalizada con estearato de zinc a 100°C. Condiciones operativas: (a) carga de catalizador = 3%, relación molar metanol/aceite = 30; (b) carga de catalizador = 1%, relación molar metanol/aceite = 10; (c) carga de catalizador = 5%, relación molar metanol/aceite = 30; (d) carga de catalizador = 3%, relación molar metanol/aceite = 10. Referencias: Curvas: simulación, Puntos: datos experimentales, ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.

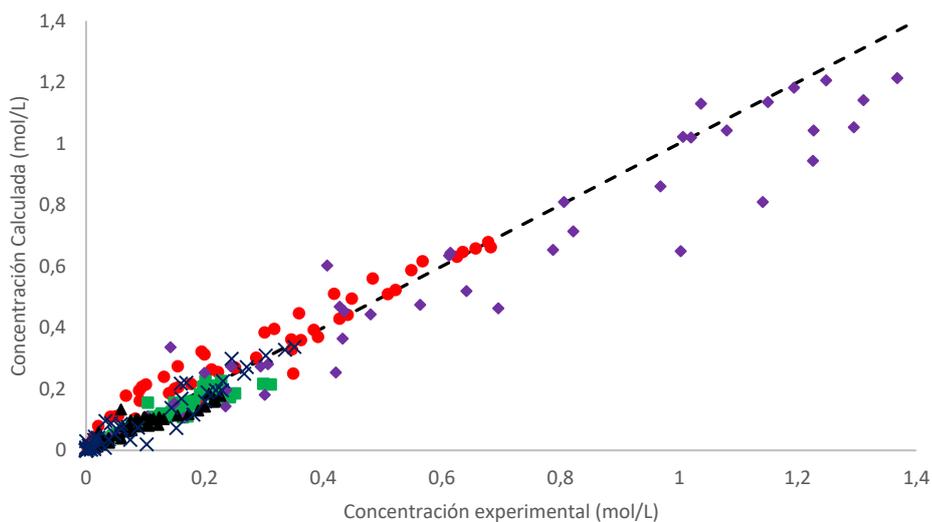
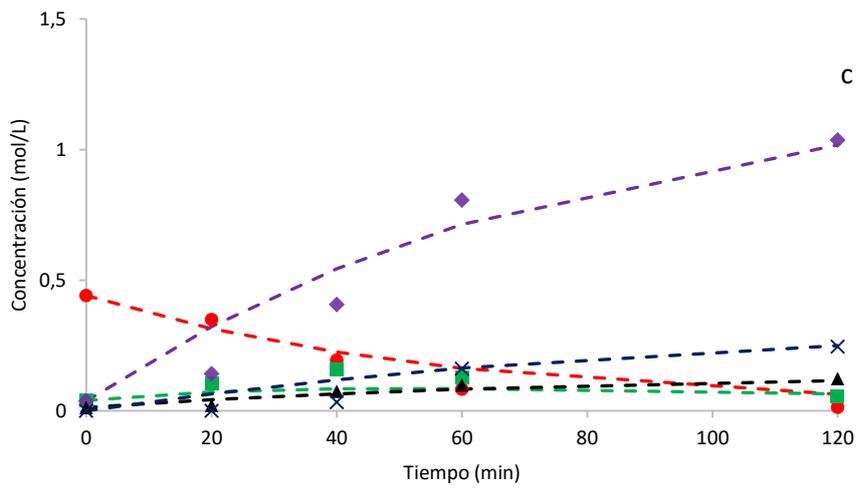
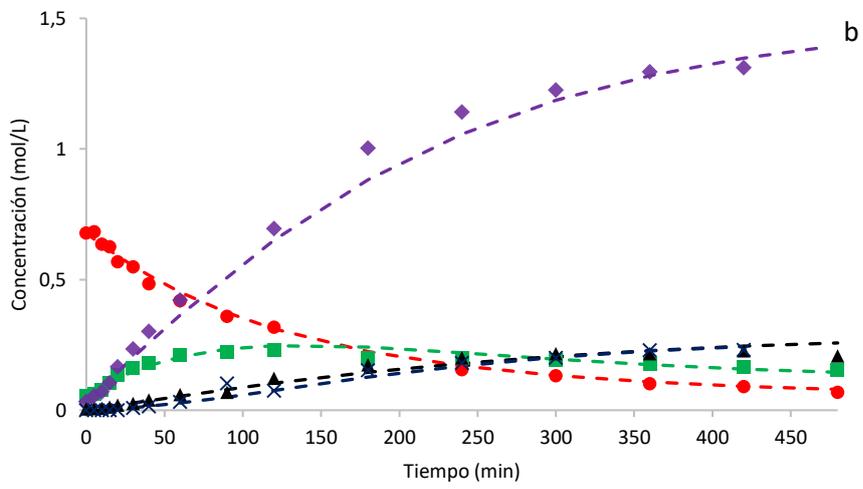
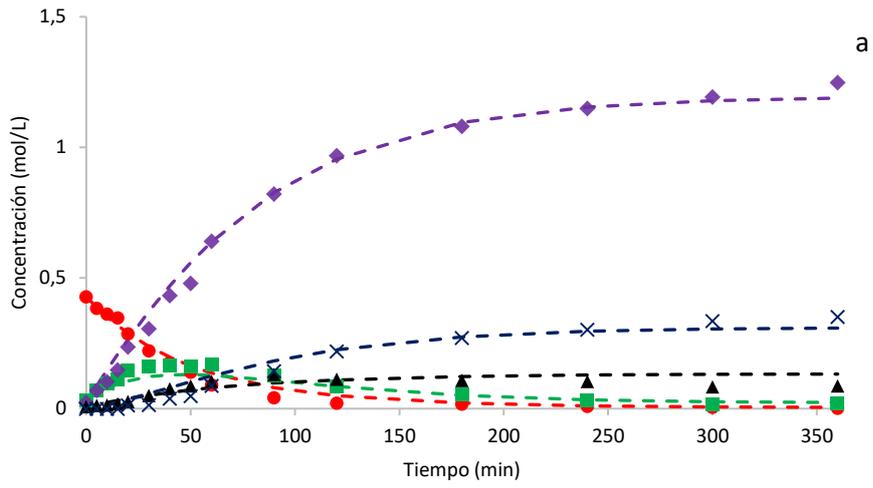


Figura 3.19. Modelo 1. Gráfico de paridad de los resultados calculados vs. concentraciones experimentales. Referencias: ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.



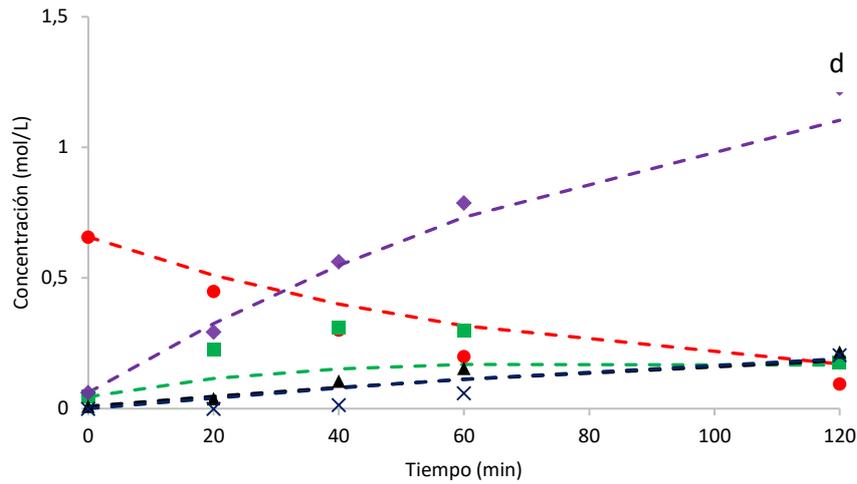


Figura 3.20. MODELO 2 – Distribución de productos y reactivos en la transesterificación de aceite de soja catalizada con estearato de zinc a 100°C. Condiciones operativas: (a) carga de catalizador = 3%, relación molar metanol/aceite = 30; (b) carga de catalizador = 1%, relación molar metanol/aceite = 10; (c) carga de catalizador = 5%, relación molar metanol/aceite = 30; (d) carga de catalizador = 3%, relación molar metanol/aceite = 10. Referencias: Curvas: simulación, Puntos: datos experimentales, ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.

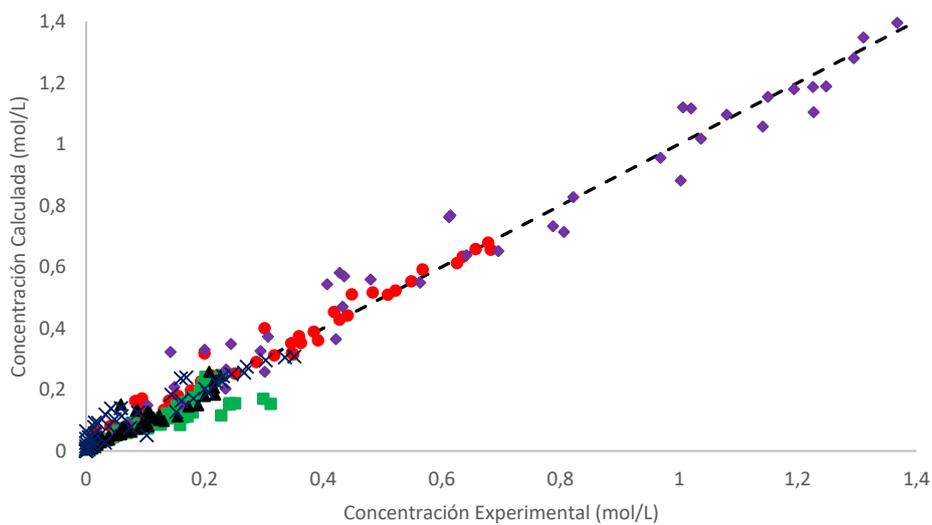


Figura 3.21. Modelo 2. Gráfico de paridad de los resultados calculados vs. concentraciones experimentales. Referencias: ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.

Con respecto al coeficiente de transferencia de masa, κ , para los glicéridos y FAME en la proximidad de la superficie de la gota, los valores de las constantes α y β (en la Ecuación 22) fueron estadísticamente significativos:

$$\kappa = 1.18 \cdot 10^{-2} - 2.61 \cdot 10^{-3} \cdot m \quad (23)$$

El valor de κ se expresa en $L \cdot min^{-1} \cdot g^{-1}$ y su valor para 1, 3 y 5 % de carga de catalizador fue de 0,01, 0,005 y 0,001, respectivamente. Se observa que κ disminuye a medida que aumenta la carga del catalizador. Esto resulta en concordancia con la observación anterior, donde el TOF disminuye con la masa del catalizador. Pero globalmente, un aumento en la carga del catalizador genera un aumento en la conversión TG y en el rendimiento FAME. En estudios anteriores, el efecto de la concentración de metanol se consideró en la Ecuación 22 del modelo, pero el cálculo matemático indicó que su efecto no era significativo para el ajuste de los parámetros.

Una de las suposiciones asumidas para el Modelo 2 fue que el coeficiente de transferencia de masa presenta el mismo valor para todas las especies. Esta hipótesis se asumió considerando que son compuestos de naturaleza similar. Este modelo podría ser mejorado evaluando diferentes parámetros κ para el FAME y los glicéridos, aunque esto aumentaría la complejidad del modelo.

3.7. Validación del modelo

Se realizó una reacción en condiciones de operación intermedias, con 2 % de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 25 con el objetivo de probar el modelo. La conversión experimental obtenida a 60 minutos fue de 69 % y el rendimiento a FAME fue de 33 %. Por otro lado, los valores calculados utilizando los parámetros obtenidos con el Modelo 2 fueron: conversión 61 % y rendimiento 29 %. El error resultó de ser un 12 %, mostrando la satisfactoria

performance del modelo obtenido. En la Figura 3.22 se muestran los resultados de las concentraciones de todas las especies calculadas vs las experimentales.

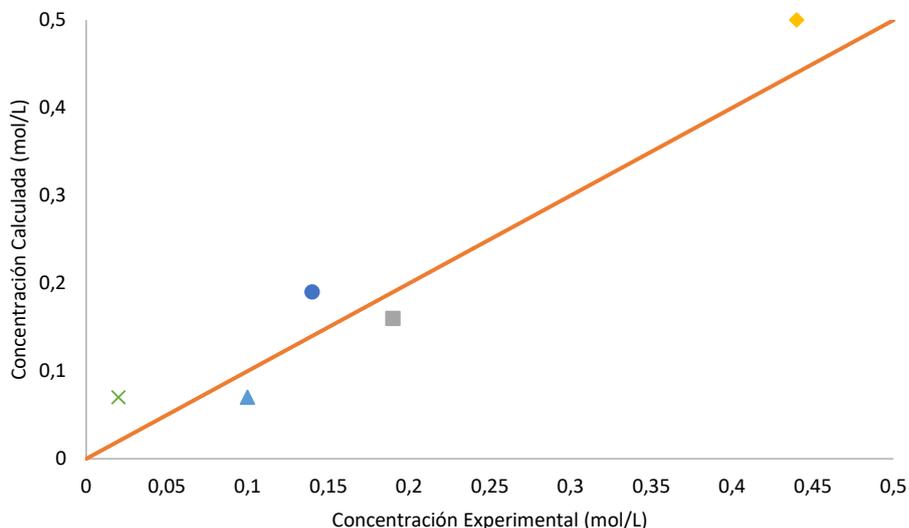


Figura 3.22. Gráfico de los resultados calculados vs. concentraciones experimentales para la reacción de validación del modelo. Referencias: ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.

3.8. Simulación

El modelo matemático es una herramienta matemática muy útil para generar estrategias operativas para el proceso de reacción. A partir de los datos reportados en este estudio, fue posible determinar que se podría obtener, a 100 °C, un rendimiento a FAME máximo del 90 % en 360 min (A = 3 %, B = 30) en una etapa. En plantas industriales de biodiésel, es deseable alcanzar una alta conversión en tiempos de reacción más cortos. Para lograr este objetivo, se utilizan frecuentemente dos etapas, cada etapa consistente en un reactor discontinuo y un depósito de sedimentación (para la separación de glicerol). En el presente caso, utilizando los parámetros obtenidos en el Modelo 2, se pudo calcular que es posible obtener un rendimiento a FAME del 90 % usando un proceso de dos etapas para un tiempo de operación más corto

(dos etapas de 120 minutos), ahorrando un periodo de tiempo de transesterificación de 2 horas de reacción a 100 °C, y el correspondiente costo energético.

La concentración de FAME requerida según la norma IRAM 6515-1 para biodiésel es de 96,5 %. Mediante 3 etapas de reacción de 120 minutos cada una, fue posible alcanzar una conversión de TG de 99 % y un rendimiento a FAME del 96 %, de acuerdo con los resultados del Modelo 2, para una reacción con carga de catalizador 3 % y relación molar 30. En la Figura 3.23 se muestra el perfil de concentraciones de las especies cuando el glicerol es retirado del medio de reacción al finalizar cada etapa. Se puede observar como la concentración de MG y DG decrece mientras que la de FAME aumenta. Esto se debe a que el equilibrio se desplaza hacia el consumo de los intermedios de reacción y, por lo tanto, el sistema tiende a maximizar la concentración de metil ésteres de ácidos grasos [30].

En este caso, las concentraciones finales en peso de MG y DG serían 1,38 y 0,73 %, respectivamente.

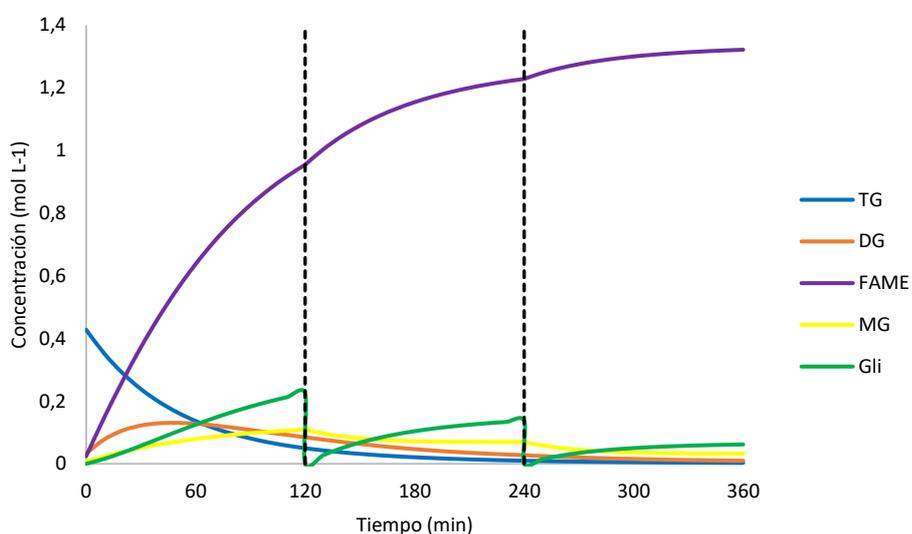


Figura 3.23. Perfil de concentraciones para la simulación de la transesterificación de aceite de soja catalizada por estearato de zinc en 3 etapas de 120 minutos con eliminación del glicerol entre etapas. Carga de catalizador: 3 %, relación molar metanol/aceite: 30, temperatura: 100 °C.

Comparando con el proceso homogéneo básico convencional, la alternativa presentada en este capítulo tiene la ventaja que no es necesario añadir catalizador extra en cada etapa reactiva, a la vez que se puede obtener glicerol de mejor calidad.

3.9. Conclusiones

El propósito de este capítulo fue obtener un mejor entendimiento del comportamiento del estearato de zinc como un catalizador amigable con el medio ambiente en la transesterificación de aceite de soja con metanol. Se hizo un estudio experimental y teórico usando la metodología de superficie de respuesta y un modelado cinético. Basándose en los datos presentados, se puede concluir:

- Un incremento en la carga de catalizador y en la relación molar de los reactivos aumenta la conversión de triglicéridos y el rendimiento a FAME.
- Los resultados obtenidos muestran que un incremento en la carga de catalizador disminuye el TOF inicial. Esto puede relacionarse con la formación de una emulsión inversa debido a las propiedades surfactantes del catalizador. Se observó que el incremento de la carga de catalizador origina menos gotas de mayor tamaño.
- Se comparó la estabilidad de la emulsión formada entre el aceite y el metanol en presencia del catalizador y la que se forma con el FAME y el metanol con el EsZn. Resultó que la emulsión del FAME-metanol-catalizador es mucho más inestable que la correspondiente al aceite, lo que hace que el catalizador sea de fácil separación del medio de reacción a tiempos finales, cuando hay concentraciones elevadas de FAME.
- La cinética de la transesterificación de aceite de soja catalizada por estearato de zinc fue modelada considerando un mecanismo de segundo orden para las reacciones directas e inversas. Se sugirieron dos modelos para el reactor y se estimaron los parámetros cinéticos. El mejor modelo para interpretar los resultados experimentales fue el que consideró la

formación de un sistema auto-organizado, debido a la naturaleza del catalizador, con resistencia a la transferencia de masa en la capa límite de las gotas.

- Finalmente, se compararon los resultados de la simulación con datos experimentales para validar el modelo. Se encontró que el modelo matemático predice satisfactoriamente la dinámica del proceso para diferentes condiciones de operación. Los parámetros cinéticos pueden ser usados para generar estrategias operativas en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 100 °C en presencia de estearato de zinc.

3.10. Referencias

- [1] Suppes, G., Dasari, M., Duskocil, E., Mankidy, P., Goff, M., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 257 (2004) 213–223.
- [2] Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P., Bunyakiat, K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Appl. Catal. A: Gen.* 341 (2008) 77-85.
- [3] Taufiq-Yap, Y.H., Lee, H.V., Hussein, M.Z., Yunus, R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 827-834.
- [4] Rubio-Caballero, J., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Appl. Catal. B: Environmental* 91 (2009) 339-346.
- [5] Pagnet, V., Maury, S., Coupard, V., Dandeu, A., Quoineaud, A., Bonneau, J., Tichit, D., Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor, *Appl. Catal. A: Gen.* 374 (2010) 71-78.
- [6] Jiang, W., Lu, H., Qi, T., Yan, S., Liang, B., Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 620-627.
- [7] Lee, H.V., Taufiq-Yap, Y.H., Hussein, M.Z., Yunus, R., Transesterification of *jatropha* oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts, *Energy* 49 (2013) 12-18.
- [8] Yan, S., Salley, S.O., Simon Ng, K.Y., Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 203-212.
- [9] Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., Santacesaria, E., Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 239 (2005) 111-115.
- [10] Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai, A., Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Catal. B: Environmental* 85 (2008) 86-91.

- [11] Hou, X., Qi, Y., Qiao, X., Wang, G., Qin, Z., Wang, J., Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 311-313.
- [12] Reinoso, D.M., Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos empleando catalizadores de zinc con propiedades ácido-base, Tesis de doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional del Sur (2013).
- [13] Reinoso, D.M., Damiani, D.E., Tonetto, G.M., Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium, *Appl. Catal. A: Gen.* 449 (2012) 88-95.
- [14] Barman, S., Vasudevan, S., Melting of saturated fatty acid zinc soaps, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22407-22414.
- [15] Reinoso, D.M., Ferreira, M.L., Tonetto, G.M., Study of the reaction mechanism of the transesterification of triglycerides catalyzed by zinc carboxylates, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 377 (2013) 29-41.
- [16] Reinoso, D.M., Damiani, D.E., Tonetto, G.M., Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters. *Appl. Catal. B* 144 (2014) 308-316.
- [17] Alvarez Serafini, M., Reinoso, D., Damiani, D., Tonetto, G., Estudio cinético de la transesterificación de triglicéridos catalizada por esteareato de zinc, XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis (2014), Universidad de Antioquia, ISBN: 978-958-8848-98-3.
- [18] Alvarez Serafini, M.S., Reinoso, D.M., Damiani, D.E., Tonetto, G.M., Síntesis de biodiesel catalizada por carboxilatos de Zn: efecto de la formación de emulsiones en la transferencia de masa, XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur (2015), Editorial de la Universidad Nacional del Sur. Ediuns, ISBN: 978-987-655-070-3.
- [19] Alvarez Serafini, M.S., Reinoso, D.M., Tonetto, G.M., Estudio cinético de la producción de biodiesel en un sistema catalítico ordenado, XX Congreso Argentino de Catálisis (2017), Universidad Tecnológica Nacional, ISBN: 978-950-42-0176-2.

- [20] Li, J., Zhang, Y., Han, D., Jia, G., Gao, J., Zhong, L., Li, C., Transfer hydrogenation of aldehydes on amphiphilic catalyst assembled at the interface of emulsion droplets, *Green Chem.* 10 (2008) 608-611.
- [21] Huang, J., Yang, H., A pH-switched pickering emulsion catalytic system: high reaction efficiency and facile catalyst recycling, *Chem. Commun.* 51 (2015) 7333-7336.
- [22] Gao, J.B., Zhang, Y.N., Jia, G.Q., Jiang, Z.X., Wang, S.G., Lu, H.Y., Song, B., Li, C., A direct imaging of amphiphilic catalysts assembled at the interface of emulsion droplets using fluorescence microscopy, *Chem. Commun.* (2008) 332-334.
- [23] Slomkowski, S., Alemán, J., Gilbert, R., Hess, M., Horie, K., Jones, R., Kubisa, P., Meisel, I., Mormann, W., Penczek, S., Stepto, R., Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 2229-2259.
- [24] Li, X., Zhang, G., Dong, J., Zhou, X., Yan, X., Luo, M., Estimation of critical micelle concentration of anionic surfactants with QSPR approach, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 710 (2004) 119-126.
- [25] Lucena, I.L., Canuto, J.D.S., Caroni, A.L.P.F., Fonseca, J.L.C., Dantas Neto, A.A., Castro Dantas, T.N., Characterization of nonionic surfactant micellar structures in organic solvents by small angle X-ray scattering (SAXS), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 408 (2012) 48-56.
- [26] Ushikubo, F.Y., Cunha, R.L., Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions, *Food Hydrocoll.* 34 (2014) 145-153.
- [27] Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., Polonara, F., A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining, *Appl. Energy* 92 (2012) 109-132.
- [28] Bertero, N.M., Apesteguía, C.R., Marchi, A.J., Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO₂ catalyst *Appl. Catal. A: Gen.* 349 (2008) 100-109.

[29] Karmee, S.K., Chandna, D., Ravi, R., Chadha, A., Kinetics of Base-Catalyzed Transesterification of Triglycerides from Pongamia Oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 83 (2006) 873-877.

[30] Richard, R., Thiebaud-Roux, S., Prat, L.E., Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. Chem. Eng. Sci. 87 (2013) 258-269.



■ CAPÍTULO 4



■ Síntesis de ésteres
metílicos de ácidos grasos
con aceite de orujo como
materia prima

4.1. Introducción

Los biocombustibles obtenidos a partir de productos alimenticios son los denominados combustibles de primera generación. Actualmente, este tipo de biodiésel corresponde al 95 % de la producción total [1]. Además de los aspectos técnicos, la viabilidad ambiental y económica también son de gran importancia para considerar al proceso factible. El uso de aceites vegetales aptos para consumo humano como materia prima en la producción de biodiésel tiene implicancias sociales y económicas. Las mismas incluyen el elevado costo de la materia prima de alta calidad, la competencia de cultivos para alimentos y combustible, con el consecuente aumento en el precio de los alimentos, y el impacto del uso de la tierra [2,3]. Apostolakou et al. [4] hicieron un análisis de costo de producción de biodiésel en función de la capacidad instalada usando un catalizador homogéneo alcalino para la transesterificación. Se determinó que, para las pequeñas plantas, un 75 % del costo total de producción correspondía al costo de la materia prima, mientras que para las grandes plantas este valor aumentaba a 90 %. De igual forma, Haas et al. [5] estudiaron la reacción usando aceite de soja desgomado como materia prima y concluyeron que el 88 % del costo de producción era atribuible al del aceite de soja. Por otro lado, Marchetti et al. [6] compararon tres tecnologías para la síntesis del biocombustible a partir de aceite con contenido de ácidos grasos del 5 %: un proceso con catalizador homogéneo alcalino con un pre-tratamiento ácido, un proceso catalizado por un ácido líquido y un proceso heterogéneo utilizando una resina ácida sólida. Todas las tecnologías resultaron adecuadas para la producción de biodiésel y, en todos los casos, entre el 76 y el 80 % del costo de operación se asoció con el de la materia prima.

Por estas razones, actualmente muchos estudios se centran en desarrollar biodiésel de segunda generación, con tecnologías alternativas capaces de utilizar materias primas de bajo costo, tales como como aceites no comestibles y desechos de la industria alimentaria, como grasas animales y aceites vegetales de baja calidad, o aceites de fritura usados [7,8,9,10,11]. La síntesis de biodiésel a partir de residuos de biomasa reduciría la contribución de la producción

de biodiésel al precio de los alimentos. Al mismo tiempo, el uso de materias primas de baja calidad ayudaría a mejorar la viabilidad económica del biodiésel [12,13].

En 2010, la producción mundial de aceite de oliva se duplicó con respecto a los años noventa debido al gran crecimiento de la demanda, fruto de las campañas de divulgación sobre los beneficios que tiene en la salud el consumo de este aceite. La producción de aceite de oliva se encuentra altamente concentrada en la Unión Europea, siendo el responsable de casi tres cuartos de la producción mundial [14]. Además, es una importante fuente de empleo, en particular en Italia, España, Portugal y Grecia. Argentina, por su parte, aunque carece de relevancia en el contexto mundial como productor de aceite de oliva, siendo el décimo productor con casi el 1 % del total mundial, ocupa el primer lugar en el continente americano y está teniendo un fuerte crecimiento [15]. Las principales provincias productoras son, en orden de superficie plantada, Catamarca, La Rioja, Mendoza, San Juan, Córdoba y Buenos Aires. El cultivo de olivos lleva a cambios positivos en el medio ambiente, lo que es un efecto relevante en zonas rurales áridas y semiáridas consideradas marginales para las producciones agrícolas tradicionales, como el sudoeste de la Provincia de Buenos Aires y Río Negro [16]. El clima en la región del sudoeste bonaerense es propicio y el suelo apto para la olivicultura, la que ha ido aumentando en los últimos años. El producto obtenido es de los mejores en cuanto a calidad de todo el país debido a su ubicación privilegiada. Son territorios fríos cercanos al mar, lo que permite que las plantas generen mayor contenido de ácido oleico y por ello el aceite producido tiene elementos altamente diferenciales por sobre los que provienen de zonas tradicionalmente elaboradoras [17]. Otras zonas del país no logran obtener los requerimientos establecidos por las normas internacionales –FAO (por sus siglas en inglés: Food and Agriculture Organization), OMS (Organización Mundial de la Salud) y COI (Consejo Oleícola Internacional), entre otras–, por problemas agroclimáticos, lo que sí cumplen los productos obtenidos en el sudoeste bonaerense. Esto hace que una parte de la producción sea vendida en el mercado interno, como mejorador de los aceites de oliva del norte del país.

La extracción de aceite de oliva tiene lugar en las denominadas “almazaras” y se puede realizar mediante dos procesos [18]:

- ✓ Proceso batch o de extracción por presión.
- ✓ Proceso de extracción continua.

El proceso tradicional o extracción por presión ha sido utilizado durante siglos, pero en la actualidad está en desuso. Este proceso consta de tres fases. La primera es la molienda, donde se rompen las aceitunas en un molino y, con el agregado de agua, se forma la pasta. Luego continúa la etapa de prensado donde la fase líquida se separa de la sólida (orujo), y, por último, la de decantación donde se separa el aceite del agua de vegetación (alpechín). A pesar de utilizar poca agua en el proceso de extracción, el agua residual obtenida durante el proceso es altamente contaminante.

El proceso de extracción continua tiene la ventaja de ser automatizado, tiene menores costos de operación y se obtienen aceites de mejor calidad [19]. El proceso comienza también con la molienda de las aceitunas y, una vez obtenida la pasta, empieza la etapa de batido con el fin de homogeneizar. En las batidoras se espera que el aceite vaya creando gotas de mayor tamaño por agregación. A continuación, se lleva a cabo el proceso de centrifugación que puede ser de tres o de dos fases.

En el proceso de tres fases se usa un decantador horizontal, el cual requiere una cantidad significativa de agua caliente para lavar el aceite y para separar el residuo sólido (orujo) de las otras dos fases líquidas en el decantador. Estos líquidos se envían al siguiente paso que consta de una centrifugación vertical donde se separa el aceite de oliva del alpechín (Figura 4.1).

El sistema de extracción continua mediante centrifugación de tres fases se ha ido sustituyendo progresivamente desde los años noventa y, en la actualidad, en casi la totalidad por el sistema continuo de dos fases, que presenta la ventaja de prácticamente eliminar el efluente líquido producido y de reducir el uso de agua en el proceso. También se comienza en un decantador horizontal al cual no se le adiciona agua y de él se obtiene una fase sólida

húmeda denominada alperujo y una fase líquida. Esta fase oleosa se lava en un decantador vertical obteniéndose el aceite de oliva virgen (Figura 4.1).

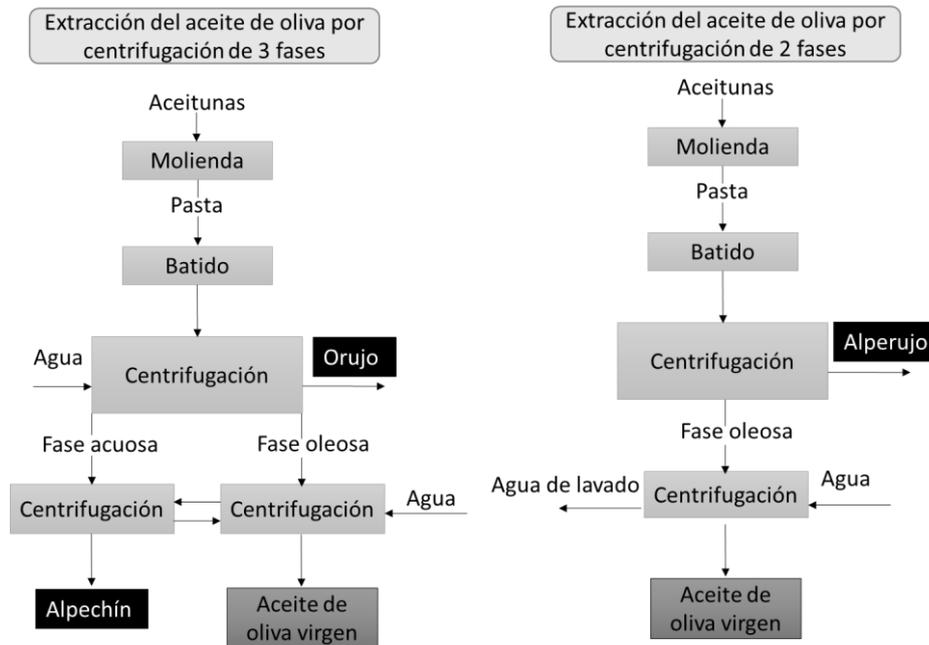


Figura 4.1. Procesos de extracción continua del aceite de oliva [18].

La parte más importante de la producción de efluentes líquidos acuosos en los sistemas de extracción por presión o por decantación de tres fases tiene lugar a la salida de la prensa en el primer caso y de la centrífuga en el segundo. Estos líquidos se denominan alpechín y su composición se muestra en la Tabla 4.1. Son efluentes muy ácidos, de naturaleza orgánica y con elevado poder contaminante.

La centrifugación de dos fases carece de salida de líquidos acuosos, siendo el único efluente líquido el correspondiente al agua de lavado del aceite.

Tabla 4.1. Composición del alpechín. Adaptado de [20].

Características	Prensas	Centrifugación de 3 fases	Centrifugación de 2 fases
Cantidad (kg/t de aceituna)	360-440	670-925	0
pH	5,0	4,9	-
Sólidos totales (g/kg)	94,3	63,9	-
Fenoles (g/kg)	1,6	1,1	-
Demanda química de oxígeno (ppm)	118700	64500	-
Demanda biológica de oxígeno (ppm)	95000	35000	-

El sistema de dos fases es llamado "ecológico" debido a los menores requerimientos de agua y energía, y a que su carga de contaminación es comparativamente reducida. Sin embargo, los problemas relacionados con la eliminación de desechos sólidos y líquidos mixtos de estos sistemas no se han resuelto por completo [18].

El alperujo está compuesto por grandes cantidades de lignina, celulosa, hemicelulosa, carbohidratos, lípidos y, en menor medida, compuestos fenólicos [19,21,22]. No puede disponerse directamente en el suelo dado que presenta efectos fitotóxicos que no permiten a las plantas germinar y, además, son capaces de inhibir el crecimiento de microorganismos debido principalmente a la presencia de sustancias como los fenoles [23,24]. Esto hace que la contaminación de suelos con alperujo sea un problema medioambiental grave.

La industria del aceite de oliva en Argentina está creciendo y, por lo tanto, el alperujo es un residuo ambiental que necesita ser tratado y valorizado. Algunas aplicaciones del alperujo son [25]:

1. Extracción del aceite residual, que puede recuperarse utilizando una extracción con disolvente. Previamente el alperujo debe ser secado hasta aproximadamente 8 % de humedad

[26]. Se calcula que se puede obtener un 8 % de aceite de alperujo (usualmente llamado aceite de orujo) con respecto al aceite de oliva virgen producido [27].

2. Producción de bioenergía y biocombustibles. El residuo sólido remanente, orujo extractado u orujillo es un buen combustible con 10-14 % de humedad y calor calorífico de 4000-4500 kcal/kg, que puede utilizarse para la generación de energía eléctrica [20,28]. A su vez, el aceite residual puede ser transformado en biocombustibles [29,30,31].

3. Aplicación en agricultura. El alperujo puede ser utilizado como fertilizante luego de ser tratado mediante biorremediación para eliminar su toxicidad [32].

4. Extracción de componentes valiosos. Los compuestos fenólicos presentes en el alperujo pueden ser aplicados en la industria farmacéutica, cosmética y alimenticia [33].

El aceite de orujo crudo, también llamado aceite de alperujo crudo, es un aceite de bajo costo [29,34,35] obtenido del alperujo por extracción con solvente, usualmente hexano.

La acidez, el color, el aroma y el sabor del aceite de orujo no lo hacen apto para el consumo humano [31,36]. El aceite de orujo crudo puede refinarse, pero aun así no es comestible. Para que el aceite de orujo refinado sea apto para el consumo (aceite de orujo de oliva), debe mezclarse con aceites de oliva vírgenes, tal como se presenta en la norma CODEX STAN 33-1981.

No sería necesario realizar un proceso de refinación del aceite de orujo crudo en las plantas de extracción para utilizarlo como materia prima para la producción de biodiésel, lo que aumentaría los márgenes de beneficio del biodiésel [31].

En la Tabla 4.2 se muestran las normas de calidad para el aceite de oliva virgen extra, de orujo crudo, refinado y de orujo de oliva. A pesar de que no existan normas de calidad con respecto al aceite de orujo crudo, la acidez presente en el aceite siempre es mayor a 0,5 %.

Tabla 4.2. Normas de calidad para distintos tipos de aceite de oliva. Adaptado de [20].

	Aceite de oliva virgen extra	Aceite de orujo de oliva crudo	Aceite de orujo de oliva refinado	Aceite de orujo de oliva
<u>1. Características organolépticas</u>				
- olor y sabor				
- mediana del defecto	Me=0		Aceptable	Bueno
- mediana del frutado	Me>0			
- color			Claro amarillo a amarillo oscuro	Claro amarillo a verde
- aspecto a 20 °C durante 24 horas			Límpido	Límpido
<u>2. Acidez libre (% m/m de ácido oleico)</u>				
	≤1,0	No limitada	≤0,3	≤1,5
<u>3. Índice de peróxidos (meq. por kg de aceite)</u>				
	≤20	No limitada	≤5	≤15

Existen estudios de producción de biodiésel a partir de aceite de orujo utilizando diversos catalizadores. Yüsel [30] reportó el uso de la lipasa *Thermomyces lanuginosus* sobre polvo de orujo de oliva como catalizador para la producción de biodiésel a partir de aceite de orujo. El máximo rendimiento obtenido fue de 93 % a 25 °C en 24 horas de reacción. Bonet-Ragel et al. [29] también usaron una lipasa inmovilizada para obtener biodiésel a partir de aceite de alperujo con alto grado de acidez. Obtuvieron un rendimiento de 29 % luego de 6 horas de reacción a 30 °C. Ambos trabajos adicionaron el metanol en tres etapas a fin de evitar la inhibición de la lipasa.

Con respecto a catálisis homogénea, Hernández et al. [21] estudiaron la reacción de transesterificación de aceite de orujo catalizada por KOH. Fue posible conseguir un rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de 95 % a 60 °C en una hora de reacción. Por otro lado, Lama-Muños et al. [31] estudiaron un proceso de dos etapas que

incluyó la esterificación ácida con H_2SO_4 seguida por una transesterificación básica usando NaOH y obtuvieron un máximo rendimiento a FAME de 95 % a 60 °C y 80 minutos de reacción.

Los impactos ambientales del biodiésel del aceite de orujo de oliva (B20 y B100) y el diésel del petróleo se compararon a través de un estudio de Análisis del Ciclo de Vida [34]. Además, se llevaron a cabo análisis energéticos y económicos de la producción de biodiésel a partir del aceite de orujo. Se estudió el efecto sobre la salud humana, la calidad del ecosistema, el cambio climático y el uso de recursos naturales, y concluyeron que el biodiésel obtenido a partir del aceite de orujo era mucho mejor que el combustible convencional para las categorías de cambio climático y utilización de recursos naturales. El análisis económico mostró la viabilidad económica de la producción de biodiésel a partir de aceite de orujo.

En el proceso de producción de biodiésel con materias primas ácidas es deseable tener un catalizador activo en las reacciones de transesterificación y esterificación, y de fácil separación del medio de reacción, que simplifica la posterior etapa de purificación del producto. En el capítulo anterior se presentó el estearato de zinc como un catalizador activo para la síntesis de biodiésel bajo condiciones de reacción moderadas utilizando aceite de soja refinado.

Este capítulo presenta la caracterización del aceite de orujo y evalúa su potencial para ser usado como materia prima para la producción de metil ésteres de ácidos grasos utilizando estearato de zinc como catalizador. Dada la composición del aceite, se analizaron las reacciones de transesterificación, esterificación e hidrólisis. Se utilizó la metodología de superficie de respuesta para conocer la relación entre las variables del proceso (temperatura, carga de catalizador y relación molar inicial de reactivos) y la conversión de triglicéridos (TG) y de ácidos grasos libres (FFA) y el rendimiento a FAME. También se estudió la estabilidad del catalizador durante la reacción. Por último, se planteó un modelo matemático para la metanólisis de aceite de orujo teniendo en cuenta las reacciones simultáneas de transesterificación y esterificación. Se estimaron los parámetros cinéticos y se compararon los resultados con valores experimentales.

4.2. Caracterización del aceite de orujo crudo

El aceite orujo presenta un color verde oscuro y un fuerte olor característico.

En la Figura 4.2 se muestra el espectro IR del aceite de orujo y como referencia se presenta el correspondiente al aceite de oliva extra virgen.

Las principales señales de IR presentes entre 3100 y 2800 cm^{-1} se deben al estiramiento C-H asimétrico y simétrico, y las que se encuentra en 1450 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión de C-H [37,38]. El pico en 1743 cm^{-1} se asigna al grupo éster carboxilo, y los picos entre 1200 y 1100 se asignan a la vibración de estiramiento del C-O. La señal a 3010 cm^{-1} corresponde al estiramiento del doble enlace *cis*, mientras que el pico a 950 cm^{-1} se asigna a olefinas *trans*. No se observaron diferencias entre los espectros obtenidos para el aceite de orujo y el aceite de oliva virgen extra, con excepción de la señal atribuida a las olefinas *trans*. Este último es consecuencia del proceso de extracción de cada aceite.

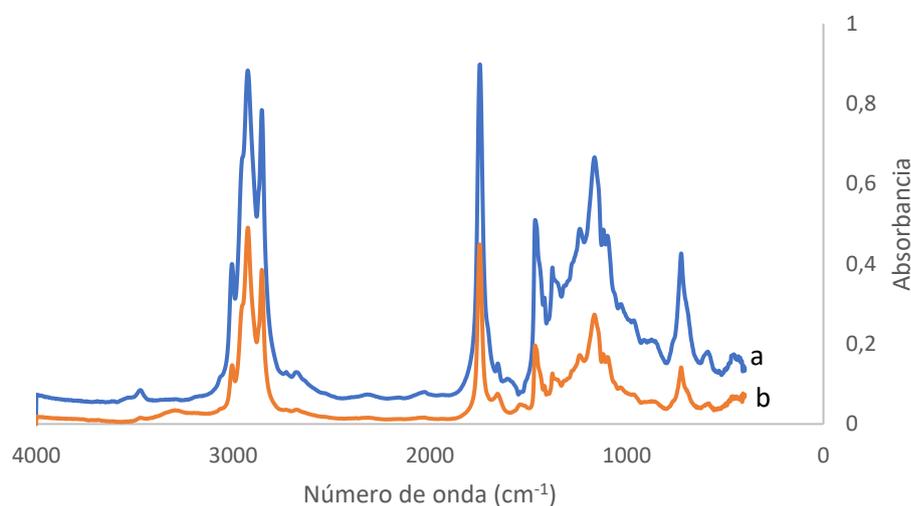


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del aceite de orujo crudo (a) y del aceite de oliva extra virgen (b).

La distribución de ácidos grasos en el aceite de orujo se muestra en la Tabla 4.3. El ácido oleico es el ácido graso predominante, seguido por ácido palmítico. El índice de iodo de la muestra fue de 75 g I/100 g aceite y concuerda con lo indicado en la norma CODEX STAN 33-1981 para los aceites de oliva y de orujo.

Tabla 4.3. Distribución de ácidos grasos del aceite de orujo crudo.

	Ácido graso	%masa
C16:0	Palmítico	20,5
C16:1C	Palmitoleico	2
C18:0	Esteárico	4,6
C18:1t	Oleico	3,6
C18:1c	Oleico	55,4
C18:2cc	Linoleico	13,8

Como se indicó en el Capítulo 1, los aceites vegetales utilizados como materia prima para la producción de biodiésel no deben contener agua ni ácidos grasos libres, ya que la presencia de ambos tiene efectos negativos sobre la reacción de transesterificación cuando es catalizada por una base homogénea [39]. El contenido de agua medido en el aceite de alperujo crudo fue 0,07 % y su índice de acidez fue de 2,3 mgKOH/g de aceite (1,16 % de ácido oleico). Ambos valores son superiores a los recomendados por Ma et. al [40], que concluyeron que el contenido de agua y FFA del aceite, que se utilizará en la reacción de transesterificación utilizando un catalizador álcali homogéneo, debería ser menor que 0,06 % p/p y 0,5 % p/p, respectivamente.

El valor de peróxido determinado en la muestra cruda fue de 8,7 meq/kg de aceite. Como es inferior a 10 meq/kg de aceite, se puede indicar que no hay evidencia de rancidez inicial en el aceite insaturado.

El aceite de alperujo crudo no es estable a la oxidación debido al alto contenido de clorofila. La concentración de pigmentos de clorofila determinado fue de 77 mg de feofitina/kg de

aceite. El valor medido para un aceite de oliva extra virgen comercial fue de 9 mg de feofitina/kg de aceite y cercano a cero para el aceite de soja. En la Figura 4.3 se presentan los espectros UV obtenidos para el aceite de orujo crudo (a) y el de oliva virgen extra (b), donde se observa a 670 nm la banda de absorción característica de la clorofila.

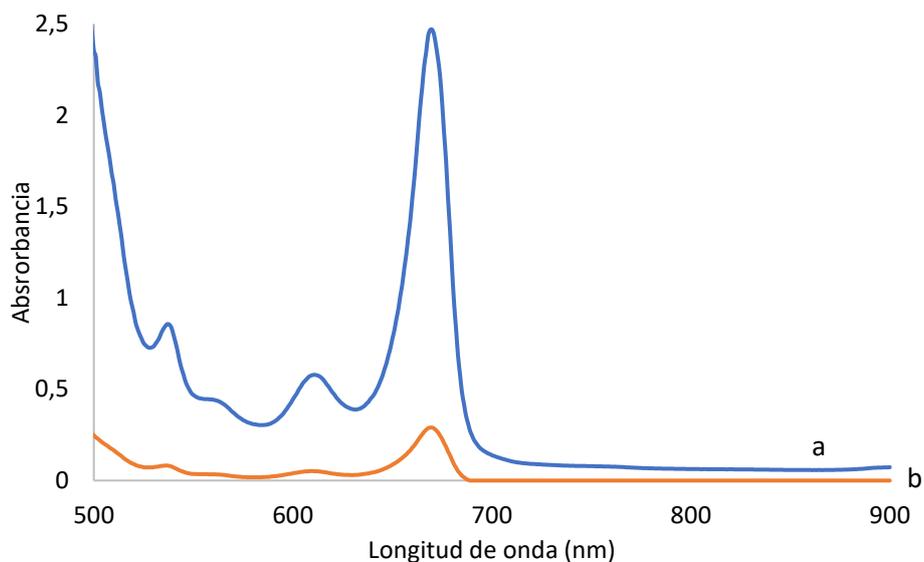


Figura 4.3. Espectro UV para el aceite de oliva virgen (b) y el aceite de orujo crudo (a).

El contenido de fósforo en el aceite fue de 0,66 mg/kg. Dado que es un aceite crudo, este valor corresponde al fósforo orgánico e inorgánico.

4.3. Pretratamiento del aceite de orujo crudo

Se realizó una reacción de síntesis de biodiésel a partir del aceite de orujo crudo y metanol durante 6 horas, utilizando las condiciones operacionales óptimas encontradas en el capítulo anterior para estearato de zinc. La mezcla de reacción final no fue analizada por cromatografía gaseosa debido al contenido de pigmentos que presentaba el líquido (ambas fases, alcohólica y glicéridos), como se puede observar en la imagen de la Figura 4.4. Altas cantidades de clorofila en el biodiésel hacen que éste sea más propenso a la oxidación.



Figura 4.4. Biodiésel obtenido a partir de la reacción entre el aceite de orujo crudo y metanol.

Con el fin de reducir el contenido de clorofila en el aceite de orujo y producir biodiésel más estable, el líquido se puso en contacto con una arcilla modificada (Tonsil Supreme 167). La Tabla 4.4 presenta los 13 ensayos experimentales realizados variando el tiempo de contacto, la temperatura y la concentración de arcilla utilizada. Las variables de respuesta analizadas fueron la concentración final de pigmento en el aceite y la fracción de aceite recuperado.

Tabla 4.4. Diseño experimental 3 2² llevado a cabo para el pretratamiento del aceite de alperujo.

Temperatura (°C)	Arcilla (%)	Tiempo (min)	Pigmentos de clorofila (mg feofitina/kg aceite)	Aceite recuperado (%)
90	3	15	52,8	93
70	7	15	4,9	83
80	3	15	37,4	93
80	7	45	0,8	86
90	7	45	0,4	90
70	7	45	1,6	90
80	7	15	2,0	86
90	7	15	0,5	90
80	3	45	19,2	96
80	5	30	1,1	93
90	3	45	18,3	96
70	3	15	65,3	96
70	3	45	26,4	93

En la Tabla 4.4 puede observarse que la menor concentración de pigmento obtenida en el aceite tratado fue de 0,4-0,5 mg feofitina/kg aceite operando a 90 °C con 7 % de arcilla y tiempos de contacto de 15-45 minutos. Por otra parte, la mayor fracción de aceite recuperado fue de 96 % y se halló con 3 % de arcilla.

El contenido final de clorofila puede expresarse mediante el modelo cuadrático presentado en la Ecuación 1. Este modelo se ajustó mediante el test de Fisher. Como el valor de p para la variable de temperatura en el ANOVA fue superior a 0,05, no hubo un efecto estadísticamente significativo de esta variable en el proceso, en el rango de trabajo seleccionado (con un 95,0 % de confianza). El coeficiente de determinación R² indica que el modelo puede explicar el 94,5 % de la variabilidad en la concentración final de clorofila en el aceite de orujo tratado.

Contenido de clorofila (mg feofitina/kg aceite)

$$= 209,74 - 61,08 A - 1,74 B + 0,24 A B + 4,51 A^2 \quad (1)$$

donde A es el contenido de arcilla (%) y la variable B es el tiempo de contacto (min).

Dado que valores negativos de concentración de clorofila no tienen significado físico, la ecuación anterior se modificó dando lugar a la Ecuación 2.

Contenido de clorofila =

$$\begin{cases} f = 209,74 - 61,08 A - 1,74 B + 0,24 A B + 4,51148 A^2 & \text{si } f > 0 \\ f = 0 & \text{si } f \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

El gráfico de superficie de respuesta presentado en la Figura 4.5 representa la Ecuación 2 y muestra el efecto del tiempo y del contenido de arcilla en la concentración final de pigmento de clorofila en el aceite tratado. Puede observarse que los valores más altos de tiempo y contenido de arcilla generaron los mejores resultados para la eliminación de clorofila. En función de estos resultados, a futuro se investigará realizar el proceso a temperaturas menores.

Respecto a la fracción de aceite recuperado, en la Tabla 4.4 puede verse que la principal variable que afecta a esta respuesta estudiada es el contenido de arcilla (la única variable estudiada con valor p menor que 0,05 en ANOVA). Cuando este último aumenta, el aceite recuperado disminuye, siguiendo el modelo lineal presentado en la Ecuación 3:

$$\text{Aceite recuperado (\%)} = 99,9 - 1,75 A \quad (3)$$

Como resultado de este estudio experimental, se seleccionaron las siguientes condiciones para el proceso de tratamiento del aceite de orujo crudo: tiempo de contacto: 35 minutos, temperatura: 70 °C, contenido de arcilla: 5 %.

Fue posible reducir el contenido de clorofila a niveles no detectados por el método utilizado (Método AOCS Cc 13i-96).

En la Figura 4.6 se muestra una fotografía del aceite de orujo antes y después de la extracción de los pigmentos. En el fondo del recipiente se puede observar la arcilla depositada luego del proceso de centrifugación.

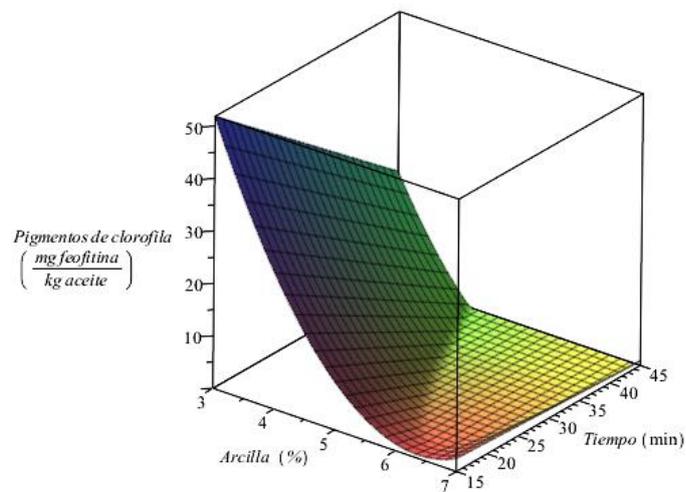


Figura 4.5. Gráfico de superficie para la concentración final de clorofila. Factores: efecto del contenido de arcilla y tiempo de contacto (temperatura: 70°C).



Figura 4.6. Aceite de orujo antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con Tonsil Supreme 167.

El contenido de fósforo después del pretratamiento fue 0,11 mg/kg, un 17 % del valor original. Según la norma EN-14107, el contenido de fósforo para el biodiésel debe ser inferior a 10 mg/kg.

¿Y la arcilla usada?

En la industria del aceite, el color es un criterio de calidad que sin duda es uno de los más importantes para el valor comercial del producto. El refinamiento de un aceite comestible crudo incluye cuatro operaciones: desgomado, neutralización, blanqueo y desodorización. La etapa de blanqueo se realiza mediante el uso de arcilla activada por ácido y este proceso produce grandes cantidades de desechos sólidos. El costo de la tierra blanqueadora es un aspecto importante a tener en cuenta y, por otro lado, su eliminación puede causar problemas de contaminación ambiental, además de ser una fuente de malos olores y de peligro de incendio. En la actualidad, hay muchos reportes destinados a minimizar estos riesgos y a agregar valor a estos desechos. Foletto et al. [41] reciclaron una arcilla ácido-activada agotada

en la industria del aceite de soja mediante un proceso de extracción utilizando disolventes orgánicos para eliminar el aceite residual, seguido de una reactivación, lograda a través de un tratamiento térmico. Las muestras de arcilla regenerada presentaron una eficacia en la decoloración del aceite de soja similar a la obtenida utilizando una arcilla comercial virgen. También se reportó la eficacia de un proceso térmico seguido de lavado con ácido clorhídrico para una tierra decolorante usada [42].

Alhamed y Al-Zahrani [43] estudiaron un proceso para la recuperación del aceite de la tierra agotada mediante extracción con disolvente seguido de la reactivación de la arcilla desaceitada por tratamiento con ácido. Los autores también estudiaron el análisis del costo y concluyeron que el proceso sugerido es económicamente viable.

También se ha estudiado la extracción del aceite residual de las arcillas utilizando diferentes disolventes (metanol, etanol, éter de petróleo y hexano), para luego utilizar el aceite recuperado en la reacción de transesterificación con un alcohol. Lim et al. [44] estudiaron la producción de biodiésel a partir de los aceites recuperados de la arcilla generada en las refinerías. Obtuvieron un 98,6 % de FAME utilizando CaO como catalizador. Huang y Chang [45] obtuvieron en la transesterificación del aceite obtenido de la arcilla residual rendimientos de más del 85 % utilizando NaOH como catalizador. Además, trabajaron en un análisis económico que mostró que el costo de producción de biodiésel en estas condiciones era más bajo que el obtenido a partir de aceites vegetales refinados o aceites de cocina de desecho.

Park et al. [46] investigaron una mezcla de reacción que consistía en tierra blanqueadora activada residual, disolvente (querosene) y metanol, usando la lipasa *Candida cylindracea* como catalizador. Después de la reacción, la mezcla de disolvente orgánico y FAME se filtró usando un filtro de prensa. El contenido final de FAME fue 97 % después de 12 horas a 25 °C cuando se usó 1 % de lipasa.

4.4. Estabilidad del catalizador

Como se mencionó en el Capítulo 3, el estearato de zinc permanece inalterado luego de ser utilizado en reacción de transesterificación de un aceite refinado por 2 horas a 100 °C, no siendo así cuando la reacción se lleva a cabo a 140 °C por ese lapso de tiempo. En este último caso, el catalizador se transforma lentamente en glicerolato de Zn (en forma parcial).

Es muy importante para el desarrollo de este trabajo, conocer la estabilidad del catalizador en el transcurso de la reacción, porque esto definirá la forma en que se plantea luego el modelo matemático del reactor. A diferencia del Capítulo 3, en este capítulo no sólo se cambia la materia prima, sino que se plantean reacciones a mayor temperatura y menores tiempo. El contenido de acidez del aceite favorece el reuso del catalizador, bajo esta metodología de trabajo. Si una fracción del sólido catalítico se transformara en glicerolato de zinc, durante el siguiente ciclo reactivo, y en contacto con los ácidos grasos de la materia prima, vuelve a convertirse en carboxilato, tal como se mostró en la Figura 3.1 del capítulo anterior.

Para conocer el estado del catalizador luego de utilizarse en reacción con aceite de orujo y metanol, se realizaron dos ensayos a 30 minutos a 100 y 140 °C, con 3 % de catalizador y relación molar metanol/aceite de 30. De esta manera se corroboró por difracción de rayos X que el catalizador al final de la reacción correspondía a estearato de zinc, asegurando que no sufrió ninguna modificación.

4.5. Metanólisis del aceite de orujo

La reacción de metanólisis del aceite de orujo implica la transesterificación de triglicéridos y la esterificación de ácidos grasos libres en simultáneo. La Figura 4.7 muestra el cromatograma obtenido para la muestra de reacción inicial (azul) y final (negra) correspondiente al segundo ensayo de la Tabla 4.5. Puede observarse cómo disminuye la señal correspondiente a TG y crecen las de FAME, monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG).

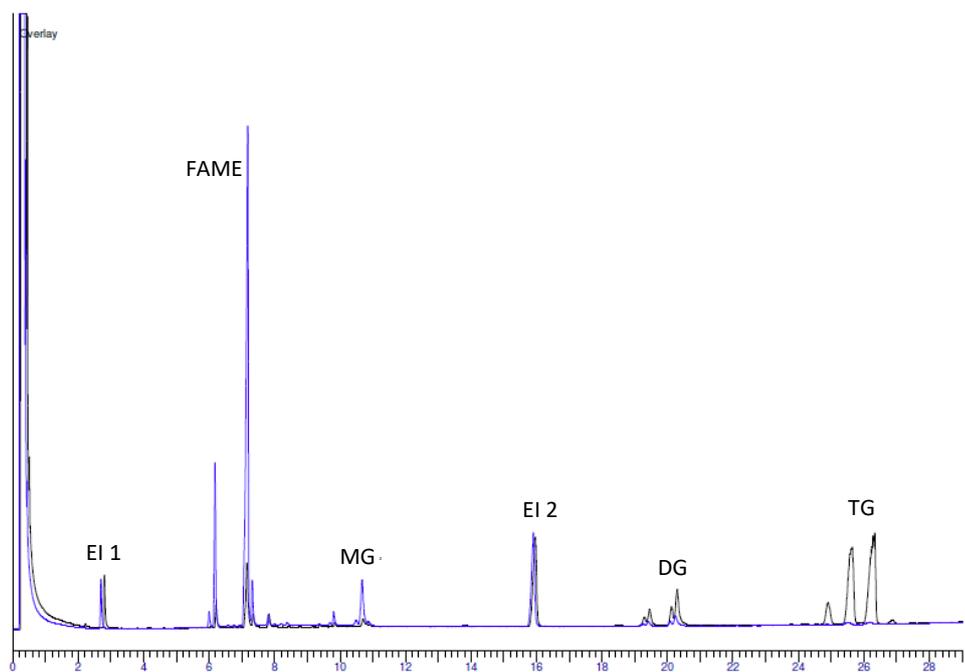


Figura 4.7. Cromatograma obtenido para la transesterificación de aceite de orujo a 140 °C, relación molar 30 y 3 % de catalizador. Línea azul: muestra inicial; línea negra: muestra tiempo final.

4.5.1. Diseño experimental

La Tabla 4.5 presenta los resultados experimentales para la reacción entre el aceite de orujo y el metanol catalizado por estearato de Zn durante 30 minutos de reacción, siguiendo el diseño experimental presentado anteriormente (Capítulo 2, sección 2.8.2.3).

Tabla 4.5. Diseño experimental 3×2^2 para la reacción del aceite de alperujo con metanol catalizado por estearato de zinc (tiempo de reacción 30 min).

Ensayo	Temperatura (°C)	Carga de catalizador (%)	Relación molar (mol:mol)	Conversión de TG (%)	Conversión de FFA (%)	Rendimiento a FAME (%)
1	100	1	10	20,6	33,3	8,3
2	140	3	30	98,1	67,3	84,1
3	140	1	30	90,5	60,6	64,4
4	120	2	20	67,6	57,7	33,8
5	120	3	10	62,6	58,2	32,3
6	120	1	30	56,7	49,2	26,5
7	120	3	30	79,9	61,8	46,8
8	100	3	10	29,2	24,4	11,6
9	140	3	10	80,2	61,8	53,7
10	120	2	20	70,0	57,6	36,2
11	120	1	10	43,5	41,8	19,4
12	100	3	30	33,8	54,6	13,0
13	100	1	30	16,3	31,2	6,5
14	140	1	10	72,9	53,2	43,9

La conversión de FFA presentó valores entre 24 y 67 % bajo las condiciones estudiadas (Tabla 4.5). De acuerdo con el resultado de la prueba ANOVA, la temperatura (valor $p = 0,0023$) y la carga de catalizador (valor $p = 0,0496$) fueron los parámetros más importantes que afectaron la conversión de FFA. En las condiciones de operación seleccionadas, la relación molar metanol/aceite no afectó a la reacción de esterificación.

La Tabla 4.6 enumera todas las ecuaciones que describen la relación entre las variables de respuesta y los factores experimentales obtenidas después de la regresión múltiple usando el software Statgraphics Centurion XV.2 y el coeficiente de determinación R^2 . Fueron refinados mediante la aplicación de la prueba F, también llamada prueba Fisher-Snedecor [47], considerando sólo las variables operativas significativas (valor p menor a 0,05).

Tabla 4.6. Resultados del ajuste de datos con el software STATGRAPHICS Centurion.

Referencia: A: temperatura, B: carga de catalizador, C: relación molar.

Respuesta	Ecuación	R ² (%)
X _{FFA}	$-248,36 + 4,27 A + 0,23 C B - 0,02 A^2$ (4)	85,9
X _{TG}	$-425,27 + 6,44 A + 0,29 B C - 0,02 A^2$ (5)	95,1
Y _{FAME}	$-56,03 + 0,01 A^2 + 0,29 C B$ (6)	93,2

La Ecuación 4 representó el 85,9 % de los cambios observados en la conversión de FFA. El gráfico de superficie de respuesta presentado en la Figura 4.8 muestra el efecto de las variables en la conversión de ácidos grasos, para una relación molar inicial de 20. Se puede observar que la conversión más alta se obtuvo con los mayores valores de temperatura y carga del catalizador.

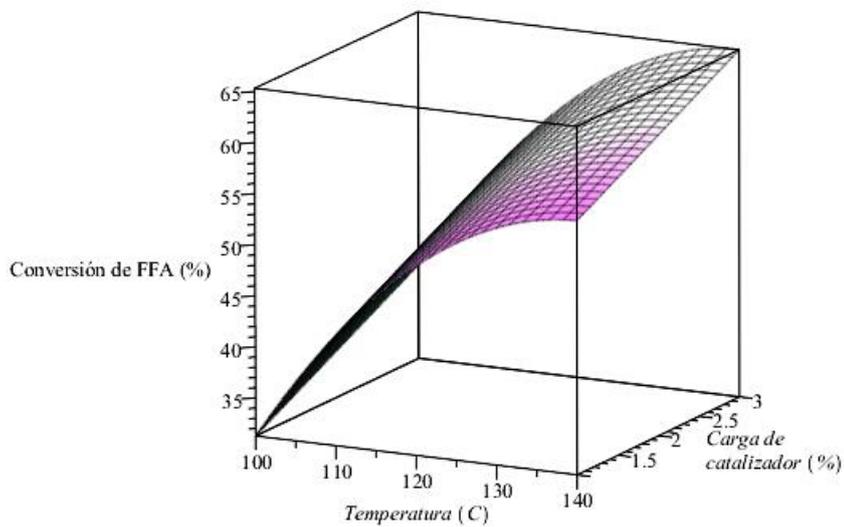


Figura 4.8. Esterificación de FFA en el aceite de orujo: efecto de la temperatura y la carga de catalizador en la conversión de ácidos grasos (relación molar metanol:aceite = 20:1).

La conversión de TG presentó valores entre 16 y 98 % bajo las condiciones estudiadas. Según el test ANOVA, todas las variables estudiadas afectaron a X_{TG} (valores de p inferiores a 0,05). La Figura 4.9 muestra gráficas de superficie para esta respuesta obtenida a partir de la Ecuación 5, que correlaciona X_{TG} con los factores evaluados con un $R^2 = 95,1$ %. El aumento de la carga de catalizador y la relación metanol/aceite favorecieron la conversión de triglicéridos (Figura 4.9.a) en acuerdo con lo presentado en el capítulo anterior. De la misma manera, el aumento de temperatura afectó positivamente esta respuesta (Fig. 4.9.b).

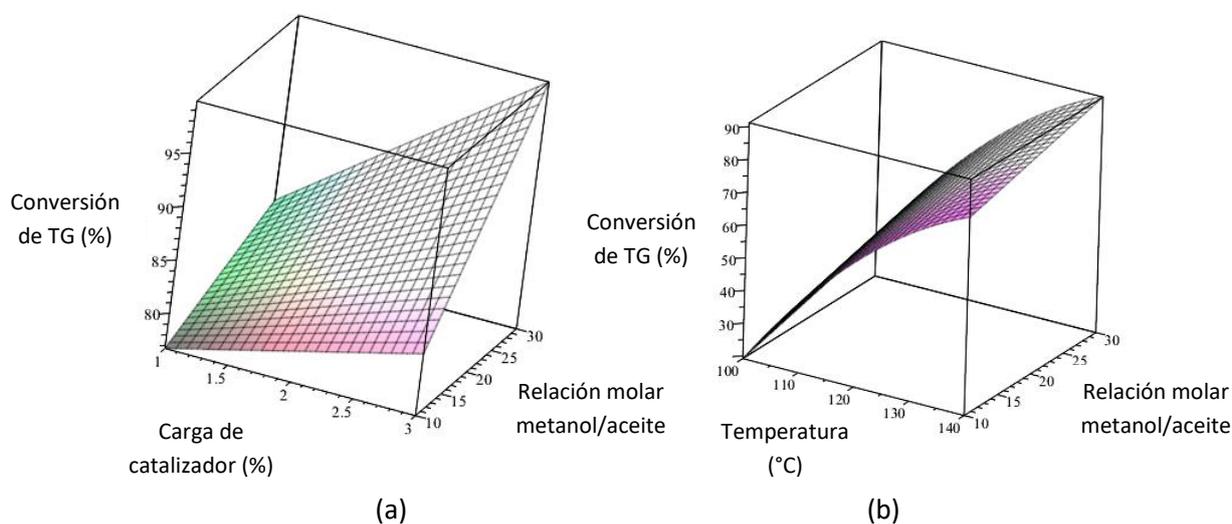


Figura 4.9. Conversión de TG en la transesterificación de aceite de orujo. Variables: (a) carga de catalizador y relación molar inicial MOH:aceite (a 140 °C), (b) temperatura y relación molar inicial MOH:aceite (carga de catalizador: 2 %).

El rendimiento a FAME es consecuencia de las reacciones simultáneas de transesterificación de TG y esterificación de FFA. Este parámetro mostró valores entre 6,5 y 84 % después de 30 minutos de tiempo de reacción, en las condiciones estudiadas.

La relación entre el rendimiento a FAME y los factores estudiados viene dada por un modelo simple representado por la Ecuación 6. El coeficiente de determinación (R^2) para este

modelo fue del 93,2%. Los gráficos de superficie de respuesta presentadas en la Figura 4.10 se generaron usando esta ecuación.

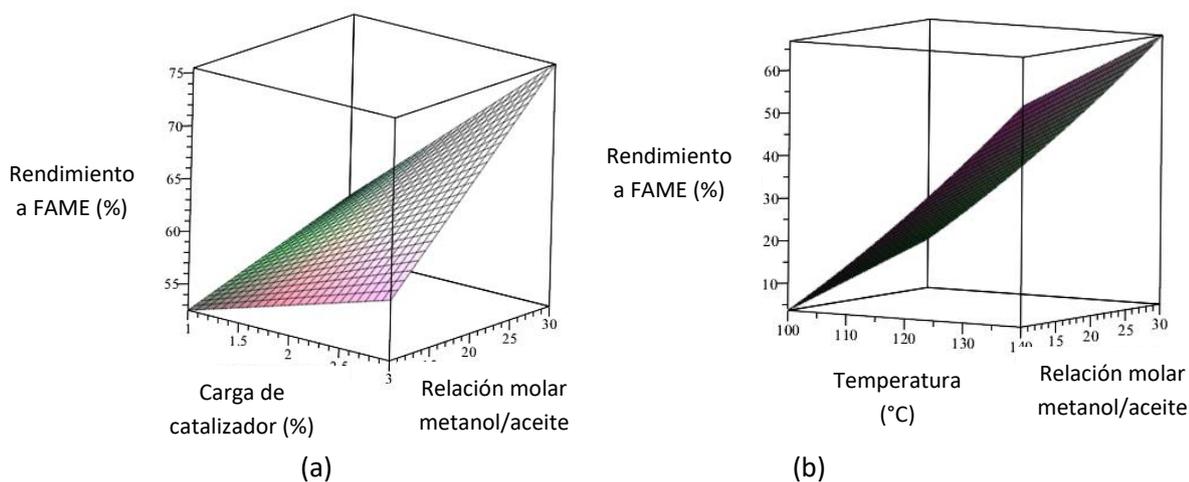


Figura 4.10. Rendimiento a FAME en las simultáneas reacciones de transesterificación de TG y esterificación de FFA del aceite de alperujo. Variables: (a) carga de catalizador y relación molar inicial MOH:aceite (a 140 °C), (b) temperatura y relación molar inicial MOH:aceite (carga de catalizador: 2 %).

4.5.2. Ensayos catalíticos: distribución de productos

La evolución a lo largo del tiempo de la transesterificación de TG y esterificación de FFA para el aceite de orujo catalizado por el estearato de Zn a 100 y 140 °C se muestra en las figuras 4.11 y 4.12, respectivamente. Se utilizaron tiempos de reacción más largos (360 min) para determinar la concentración de equilibrio.

La Figura 4.11 muestra la evolución de los productos y reactivos cuando se realizó la reacción a 100 °C. Se puede observar el comportamiento típico de una reacción en serie, donde la concentración de TG disminuye para formar DG, que alcanza un máximo después de 50 minutos de reacción (0,18 mol/L). MG alcanza su concentración máxima después de 120

min (0,15 mol/L). El equilibrio químico se alcanza a los 250 min y la concentración final de FAME es de 1,18 mol/L.

Cuando la reacción se realizó a 140 °C (Fig. 4.12), el producto y la distribución de los reactivos siguieron un patrón similar al presentado a 100 °C, donde las mayores concentraciones de DG y MG fueron de 0,18 y 0,11 mol/L a los 5 y 10 min, respectivamente. Se puede observar que el equilibrio químico se logró después de 60 min. A este tiempo de reacción, la concentración final de FAME es 1,24 mol/L.

Con respecto a la reacción de esterificación, mostrada en la Figura 4.13, a 100 °C la concentración de equilibrio se alcanzó después de 30 minutos y fue de ~0,015 mol/L de ácido oleico. Por otra parte, a 140 °C la concentración de equilibrio de FFA fue 0,012 mol/L a los 30 min. Las correspondientes conversiones finales de ácidos grasos fueron 71,2 % y 81,5 %, mostrando también una mayor actividad para esta reacción a mayor temperatura.

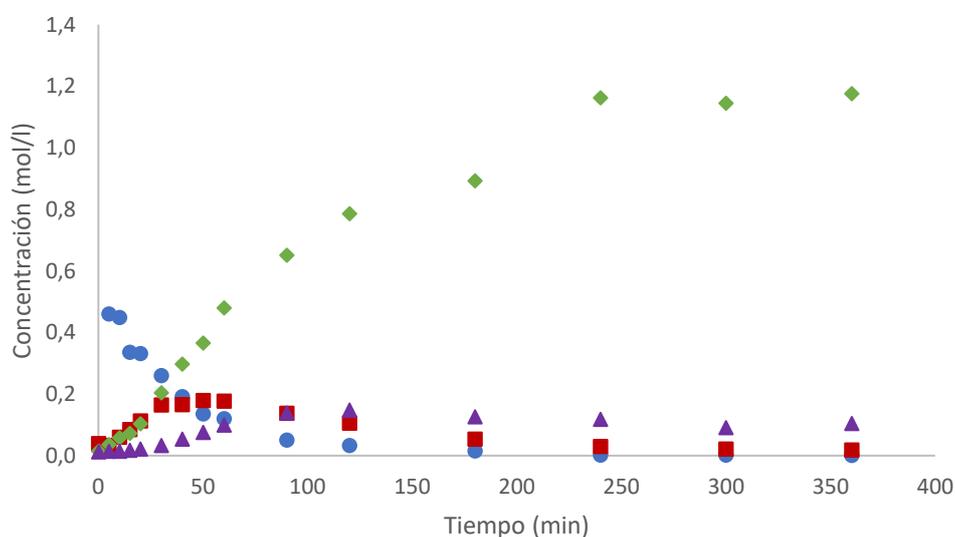


Figura 4.11. Transesterificación del aceite de orujo a 100 °C: evolución de productos y reactivos en el tiempo (carga de catalizador: 3%, relación molar inicial MOH:aceite: 30).

Referencias: ● Triglicéridos, ■ Diglicéridos, ◆ FAME ▲ Monoglicéridos.

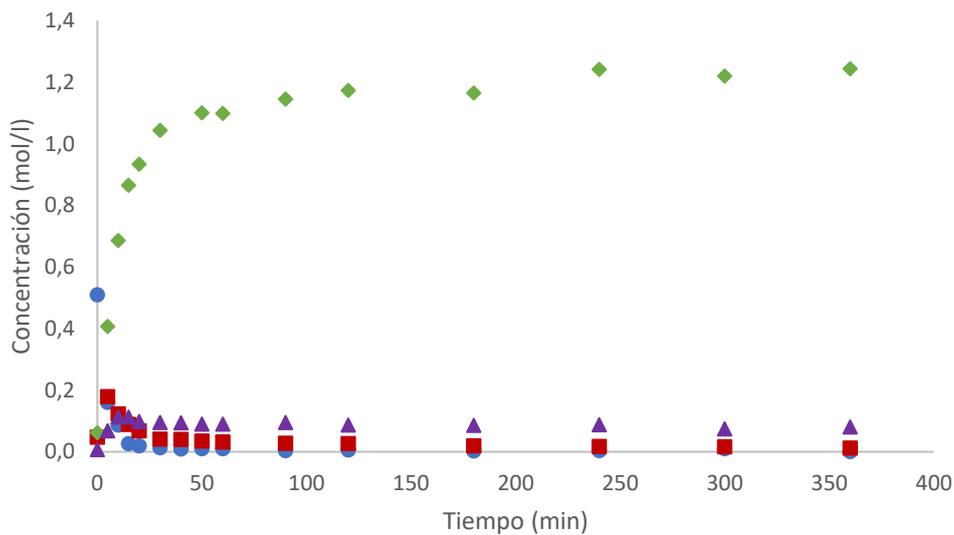


Figura 4.12. Transesterificación del aceite de orujo a 140 °C: evolución de productos y reactivos en el tiempo (carga de catalizador: 3%, relación molar inicial MOH:aceite: 30).

Referencias: ● Triglicéridos, ■ Diglicéridos, ◆ FAME ▲ Monoglicéridos.

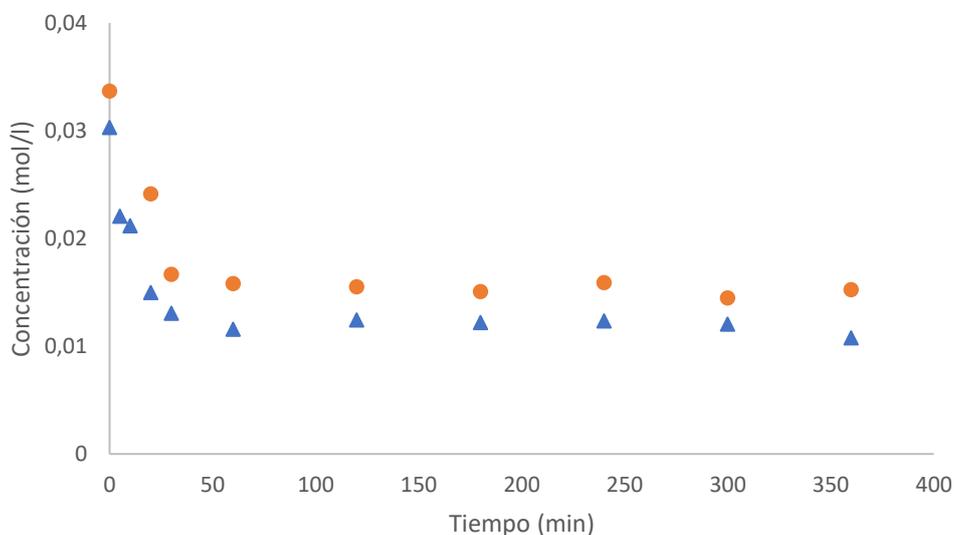


Figura 4.13. Esterificación de FFA en aceite de orujo a 140°C (▲) y 100°C (●). Condiciones de operación: carga de catalizador 3%, relación molar inicial MOH:aceite 30.

La fase no polar se separó del medio de reacción y se analizó por cromatografía gaseosa. Las concentraciones finales (cuando la reacción se realizó a 140 °C) fueron: TG: 0,3; DG: 1,9; MG: 7,1; FAME: 90,1 y FFA: 0,60 % p/p.

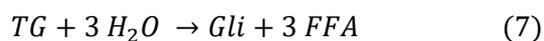
Las concentraciones máximas admitidas en biodiésel por las normas internacionales (EN 14241) son: TG<0,2; DG<0,2; MG<0,8; FAME>96,5 % (p/p), y en el caso de FFA, valores menores a 0,5 mg KOH/g. Dado que la reacción de transesterificación ocurre en tres etapas que están controladas por el equilibrio químico, se aconseja el uso de más de un reactor con separaciones intermedias de glicerol. Además, la reacción de esterificación se vería afectada positivamente porque el agua se eliminaría con el glicerol.

Lo antes mencionado muestra la importancia de obtener un modelo matemático para la metanólisis de aceite de orujo catalizado por estearato de zinc que contemple las dos reacciones simultáneas. El modelo permitirá plantear una estrategia de operación que permita alcanzar las concentraciones finales que dictan las normas de calidad de biodiésel.

4.6. Hidrólisis de aceite de orujo y FAME

Antes de plantear el modelo matemático que describa la metanólisis de aceite de orujo catalizada por estearato de zinc, se deben conocer todas las reacciones que tienen lugar en el reactor.

En el medio de reacción hay agua presente, que se forma al esterificarse los ácidos grasos del aceite de orujo. El agua podría reaccionar con los TG o con FAME, hidrolizándolos según las siguientes ecuaciones:



donde MOH es metanol y Gli es glicerol.

Se realizaron ensayos para verificar si las reacciones de hidrólisis ocurrían con el catalizador elegido y bajo las condiciones operativas seleccionadas. Para eso, se midió la acidez inicial del aceite de soja y la correspondiente al FAME. Considerando la concentración de ácido oleico contenido en el aceite de orujo, se calculó cuál sería la cantidad de agua formada si el mismo se esterificara totalmente.

Para el análisis de la hidrólisis de TG, en el test catalítico se utilizó aceite de soja refinado, la cantidad de agua calculada como se indicó y el catalizador en una concentración de 3 % (con respecto al aceite). La temperatura de reacción fue 140 °C, por un tiempo de 30 minutos.

Para el caso de la hidrólisis de FAME, se consideró la misma cantidad de agua y catalizador que en el ensayo con TG, y la masa de FAME fue determinada considerando que todo el TG se consumiera dando FAME (resultados conservativos). La temperatura y el tiempo de reacción fueron iguales que para el caso anterior.

Los productos de reacción se cuantificaron mediante titulación ácido-base de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 2.

La Figura 4.14 muestra los resultados en términos de concentración de ácido oleico presente al finalizar la reacción. Se observa que el cambio de acidez en las muestras luego de 30 minutos es insignificante y puede ser desestimado. Por lo tanto, las reacciones de hidrólisis no son tenidas en cuenta para el posterior modelado del sistema.

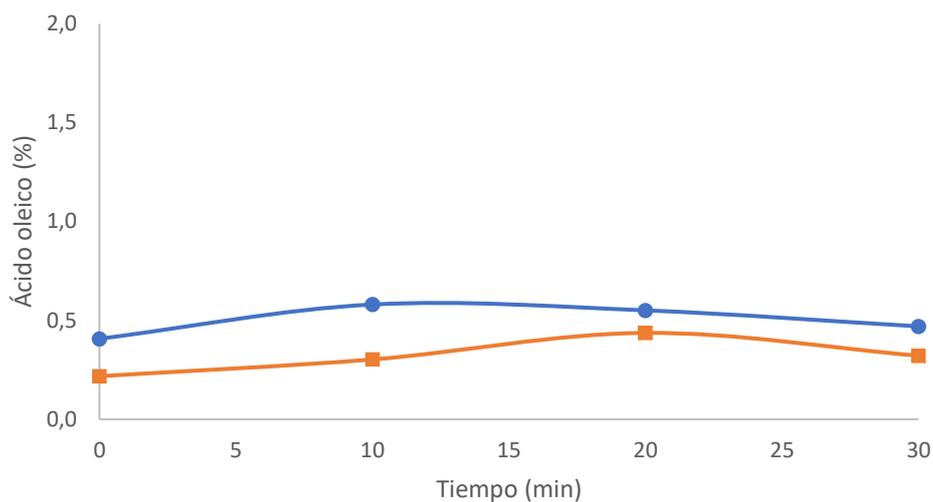
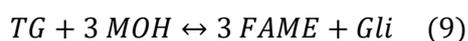


Figura 4.14. Concentración de ácido oleico para la reacción de hidrólisis de TG (●) y de FAME (■) en el tiempo en presencia de carboxilato de zinc a 140 °C.

4.7. Modelo cinético

4.7.1. Modelo cinético simplificado

La reacción global de transesterificación puede ser representada por la siguiente ecuación:



Por otro lado, la reacción de esterificación puede ser expresada como sigue:



Se utilizó, en primer lugar, un modelo cinético simple para modelar el proceso. La mezcla de reacción se asumió como pseudo-homogénea, perfectamente mezclada, sin problemas de transferencia de masa externa [48] y las reacciones se asumieron de segundo orden e irreversibles en el período inicial, de acuerdo a la bibliografía [49,50]. Según estas suposiciones, la velocidad de la reacción es:

$$-r_{TG} = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k C_{TG}^2 \quad (11)$$

donde C_{TG} es la concentración de triglicéridos, que puede ser expresada en términos de conversión:

$$C_{TG} = C_{TG0} (1 - X_{TG}) \quad (12)$$

donde C_{TG0} es la concentración inicial de TG. De la combinación de las ecuaciones 11 y 12 se obtiene:

$$-\frac{dX_{TG}}{dt} = k C_{TG0} (1 - X_{TG})^2 \quad (13)$$

Luego de integrarse:

$$\frac{X_{TG}}{1-X_{TG}} = k C_{TG0} t \quad (14)$$

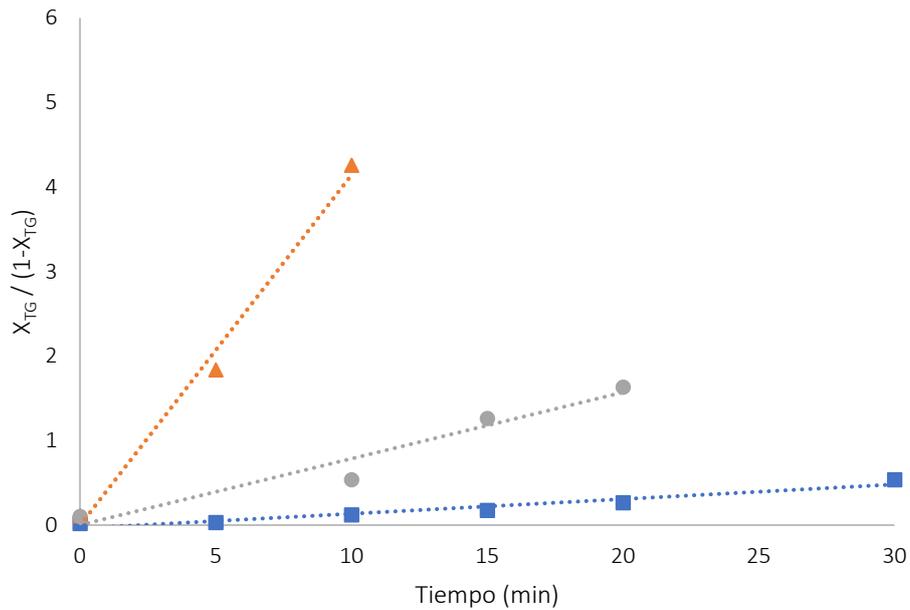
Lo mismo puede obtenerse para la reacción de esterificación:

$$\frac{X_{FFA}}{1-X_{FFA}} = k C_{FFA0} t \quad (15)$$

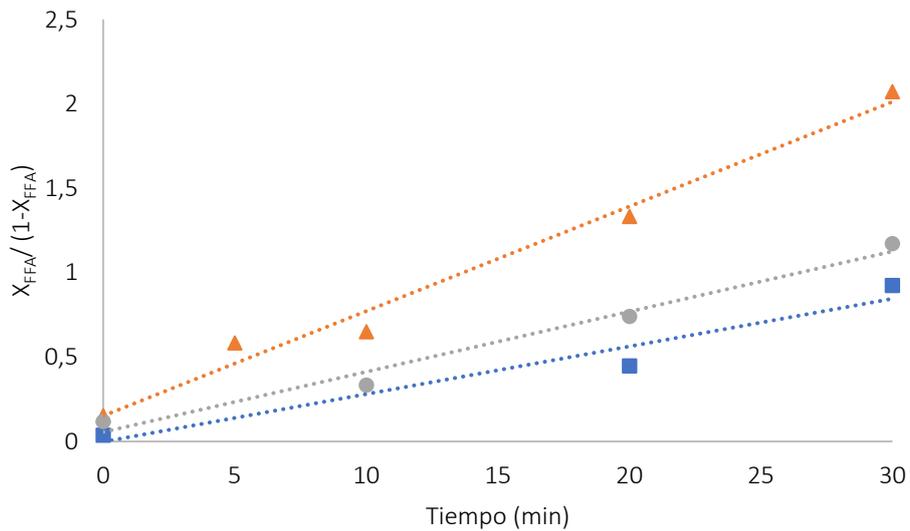
Las constantes de reacción k pueden ser obtenidas de la pendiente de las ecuaciones 14 y 15.

La Figura 4.15 muestra la dependencia de $\frac{X_{TG}}{1-X_{TG}}$ con el tiempo para la reacción de transesterificación global (Figura 4.15.a) y la de $\frac{X_{FFA}}{1-X_{FFA}}$ para la reacción de esterificación (Figura 4.15.b) a tres temperaturas diferentes (140, 120 y 100 °C). Se utilizaron para el análisis

las reacciones con carga de catalizador de 3 % y una relación molar inicial de reactivos de 30. La variación lineal que presentan confirma que la reacción es de segundo orden e irreversible en el período inicial. Las constantes de reacción se calcularon a partir de la pendiente de las líneas de la Figura 4.15 y se muestran en la Tabla 4.7.



(a)



(b)

Figura 4.15. Modelo irreversible de segundo orden para la transesterificación (a) y esterificación (b) en la metanólisis de aceite de orujo. Referencias: ▲ 140 °C, ● 120 °C, ■ 100 °C.

Tabla 4.7. Constantes de velocidad para el modelo irreversible de segundo orden en las reacciones de transesterificación y esterificación a diferentes temperaturas.

	Temperatura (°C)	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)
Transesterificación	100	0,04
	120	0,17
	140	0,90
Esterificación	100	0,81
	120	1,03
	140	1,78

La Figura 4.16 muestra la dependencia de $\ln(k)$ con $1/T$. La dependencia lineal prueba que la ecuación de Arrhenius (Ecuación 16) puede ser aplicada para determinar la energía de activación de ambas reacciones.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

donde A es el factor pre-exponencial (L mol⁻¹ min⁻¹), E_a es la energía de activación (kJ mol⁻¹), T es la temperatura (K) y R es la constante de gases ideales (0,0083 kJ mol⁻¹ K⁻¹). Las energías de activación dieron como resultado 101,5 y 25,0 kJ/mol con el modelo planteado para la reacción de transesterificación y esterificación, respectivamente. Estos valores serán utilizados en el próximo modelo como valores iniciales en el proceso de estimación de parámetros.

Se observa que la energía de activación calculada para la reacción de esterificación es considerablemente menor que la hallada para la transesterificación. Esto concuerda con lo encontrado en la literatura [51].

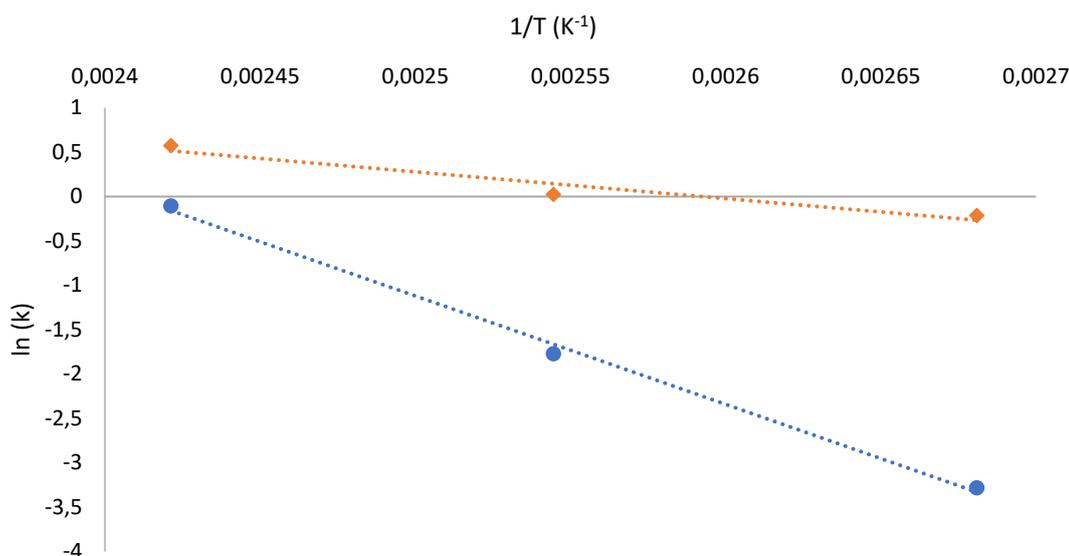


Figura 4.16. Gráfico de Arrhenius para el modelo irreversible de segundo orden en las reacciones de transesterificación y esterificación. Referencias: ● transesterificación, ◆ esterificación.

Liu et al. [52] estudiaron la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol catalizada por etóxido de calcio como catalizador heterogéneo y determinaron una energía de activación de 54,2 kJ/mol. Por otro lado, Li et al. [53] calcularon la energía de activación para la reacción de transesterificación a partir de aceite de *Camptotheca acuminata* (originario del Tíbet) catalizado por un líquido iónico ácido de Brønsted-Lewis entre los 40 y 60 °C. Plantearon un modelo de una reacción global irreversible y determinaron una energía de activación de 37,7 kJ/mol. La energía de activación para EsZn es algo mayor, lo que podría deberse a la naturaleza del sitio activo.

En cuanto a la reacción de esterificación, se reportó un valor de energía de activación de 46,7 kJ/mol en la etanólisis de ácido oleico utilizando un ácido de Lewis como catalizador (SnCl_2) [54]. En este caso, la naturaleza química del catalizador es similar al estudiado en esta tesis, el valor levemente mayor reportado puede ser atribuido al alcohol empleado.

4.7.2. Modelo cinético completo

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la transesterificación de triglicéridos con metanol se lleva a cabo en tres reacciones consecutivas reversibles, formándose diglicéridos y monoglicéridos como compuestos intermediarios y glicerol y ésteres metílicos de ácidos grasos como productos. Las reacciones involucradas son las siguientes:



La esterificación de ácidos grasos con metanol es una reacción reversible donde los productos son FAME y agua (Ecuación 10 de la sección 4.7.1)

El modelo cinético presentado asume que las reacciones son de primer orden para cada reactivo. Las expresiones de velocidad de reacción se presentan a continuación:

$$v_1 = k_1 C_{TG} C_{MOH} - k_{-1} C_{DG} C_{FAME} \quad (20)$$

$$v_2 = k_2 C_{DG} C_{MOH} - k_{-2} C_{MG} C_{FAME} \quad (21)$$

$$v_3 = k_3 C_{MG} C_{MOH} - k_{-3} C_{Gli} C_{FAME} \quad (22)$$

$$v_4 = k_4 C_{FFA} C_{MOH} - k_{-4} C_{H_2O} C_{FAME} \quad (23)$$

donde C_i es la concentración de la correspondiente especie (mol L^{-1}), v_i es la velocidad de reacción ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) y k_i y k_{-i} son las constantes cinéticas para las reacciones directas e inversas ($\text{L}^2 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$). Las constantes cinéticas dependen de la temperatura siguiendo una funcionalidad del tipo Arrhenius de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$k_i = k_{0i} e^{\left(-\frac{E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)} \quad (24)$$

$$k_{-i} = k_{0-i} e^{\left(-\frac{E_{a-i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)} \quad (25)$$

con $i=1,2,3,4$ y donde k_{0i} y k_{0-i} son los factores pre-exponenciales de las reacciones directas e inversas ($L^2 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$), E_{ai} y E_{a-i} son las energías de activación de las reacciones directas e inversas (KJ mol^{-1}), T es la temperatura en K, R es la constante de los gases ideales ($0,0083 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Dado que el perfil de ácidos grasos del aceite de orujo y el de soja es similar, se utilizaron las constantes cinéticas obtenidas en el Capítulo 3 para el Modelo 1 a 100°C en este estudio y, por lo tanto, se eligió como temperatura de referencia 373 K . Se estimaron las energías de activación de todas las reacciones y los parámetros cinéticos de la reacción de esterificación de ácidos grasos libres. Las ecuaciones resultantes son las siguientes:

$$k_1 = 1,08 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (26)$$

$$k_2 = 1,25 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (27)$$

$$k_3 = 1,63 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a3}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (28)$$

$$k_4 = k_{04} e^{\left(-\frac{E_{a4}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (29)$$

$$k_{-1} = 6,41 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a-1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (30)$$

$$k_{-2} = 1,67 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a-2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (31)$$

$$k_{-3} = 5,30 \cdot 10^{-4} e^{\left(-\frac{E_{a-3}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (32)$$

$$k_{-4} = k_{0-4} e^{\left(-\frac{E_{a-4}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)\right)} \quad (33)$$

Las hipótesis consideradas para el modelo fueron las mismas que las consideradas para el Modelo 1 del Capítulo 3:

1. Mezcla perfecta de reactivos y productos en el reactor.
2. La mezcla de reacción puede ser considerada como un sistema pseudo-homogéneo.
3. El reactor es isotérmico.
4. El catalizador está disuelto en el medio de reacción y perfectamente mezclado. No hay problemas de transferencia de masa.
5. La concentración de metanol es constante durante la reacción e igual a la concentración inicial.

Por lo tanto, los balances de las especies son los siguientes:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -v_1 \frac{m}{V} \quad (34)$$

$$\frac{dC_{MOH}}{dt} = 0 \quad (35)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = (v_1 - v_2) \frac{m}{V} \quad (36)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = (v_1 + v_2 + v_3 + v_4) \frac{m}{V} \quad (37)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = (v_2 - v_3) \frac{m}{V} \quad (38)$$

$$\frac{dC_{GI}}{dt} = v_3 \frac{m}{V} \quad (39)$$

$$\frac{dC_{FFA}}{dt} = -v_4 \frac{m}{V} \quad (40)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = v_4 \frac{m}{V} \quad (41)$$

donde m es la masa de catalizador (g), V es el volumen del reactor (L) y t es el tiempo de reacción (min).

En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros estimados con Gproms según lo indicado en el Capítulo 2. El modelo de varianza seleccionado fue de varianza constante.

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos estimados para las reacciones de transesterificación y esterificación en la metanólisis de aceite de orujo catalizada con estearato de Zn.

Parámetro	Valor
R ²	0,91
k ₀₄ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,34 10 ⁻⁴ ± 1,20 10 ⁻⁵
k ₀₋₄ (L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ g ⁻¹)	1,66 10 ⁻⁴ ± 1,19 10 ⁻⁴
E _{a1} (kJ mol ⁻¹)	71,0 ± 1,90
E _{a2} (kJ mol ⁻¹)	80,4 ± 5,49
E _{a3} (kJ mol ⁻¹)	49,1 ± 2,49
E _{a4} (kJ mol ⁻¹)	34,1 ± 3,98
E _{a-1} (kJ mol ⁻¹)	107 ± 5,21
E _{a-2} (kJ mol ⁻¹)	101 ± 3,78
E _{a-3} (kJ mol ⁻¹)	62,0 ± 3,09
E _{a-4} (kJ mol ⁻¹)	83,3 ± 24,2

En la Tabla 4.9 se muestran las constantes cinéticas y las de equilibrio obtenidas a partir de los parámetros estimados a 100 y 140 °C. Se puede observar que, dentro del rango de temperaturas estudiado, las constantes de equilibrio se pueden considerar invariables con la temperatura. Para la misma reacción, Pugnet et al. [55] encontraron que las constantes de equilibrio eran independientes de la temperatura para el rango 180-210 °C.

Tabla 4.9. Constantes cinéticas directas e inversas y de equilibrio para las reacciones de transesterificación y esterificación en la metanólisis de aceite de orujo catalizada con estearato de zinc.

Parámetro	100 °C	140 °C
k_1 ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
k_2 ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$
k_3 ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$
k_4 ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
k_{-1} ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$6,41 \cdot 10^{-4}$	$6,59 \cdot 10^{-4}$
k_{-2} ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$
k_{-3} ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$5,30 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$
k_{-4} ($l^2mol^{-1}min^{-1}g^{-1}$)	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
K_{eq1}	0,169	0,167
K_{eq2}	0,748	0,745
K_{eq3}	0,307	0,307
K_{eq4}	0,808	0,798

No resultó simple comparar estos resultados con la literatura debido a la naturaleza química del EsZn y a la variedad de expresiones matemáticas reportadas. Se encontraron estudios que utilizaban diferentes modelos, generalmente de reacciones globales. Se hallaron pocos reportes cinéticos de reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación y una gran diversidad de resultados.

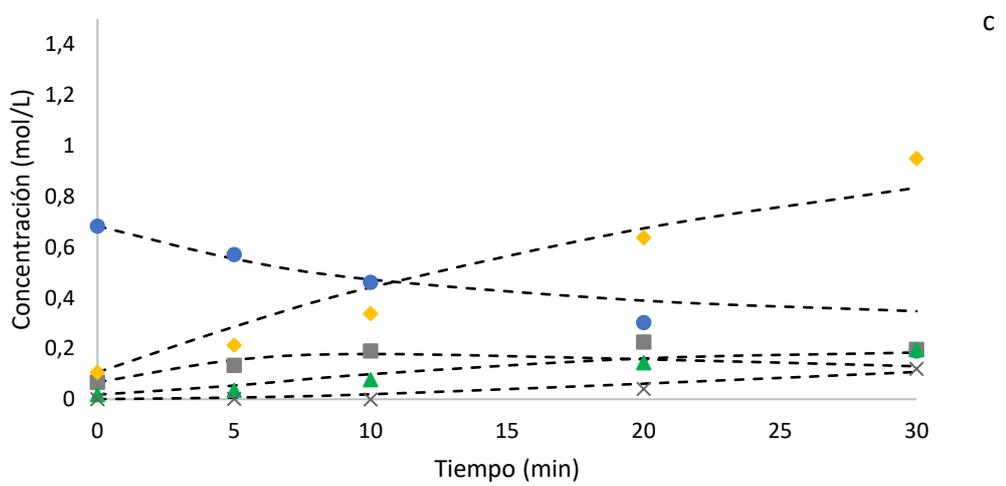
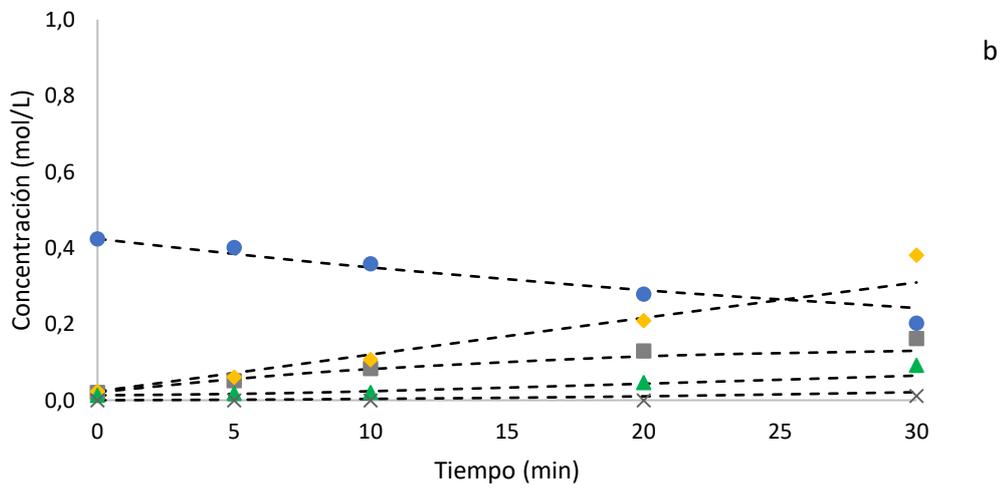
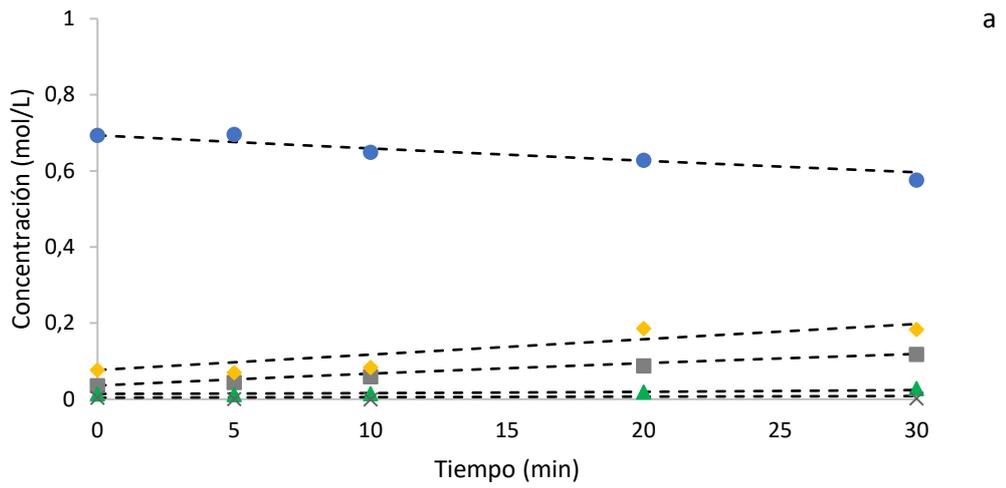
Las energías de activación de las constantes de equilibrio fueron 82, 103 y 88 kJ/mol para las tres reacciones consecutivas en la transesterificación del aceite de colza con metanol catalizada por aluminato de zinc [55].

A su vez, Konwar et al. [51] determinaron las energías de activación para las reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación utilizando carbono mesoporoso sulfonado como catalizador. Las energías de activación para las reacciones directas de transesterificación

fueron 66,4, 67,9 y 109 kJ/mol y la correspondiente a la reacción de esterificación fue 71,5 kJ/mol.

En cuanto a la reacción de esterificación de ácidos grasos libres, Zubir et al. [50] estudiaron la cinética de la reacción de esterificación de FFA con etanol catalizada heterogéneamente con zirconia dopada con tungsteno con un modelo de segundo orden reversible en el rango de temperaturas de 30 a 50 °C. Obtuvieron como energía de activación 51,9 KJ/mol para la directa y 87,6 KJ/mol para la constante de equilibrio. Nuevamente, se encontraron valores de energía de activación menores para esta reacción que las correspondientes a la transesterificación.

En la Figura 4.17 se muestran los gráficos correspondientes a los resultados obtenidos con el modelo propuesto para la metanólisis de aceite de orujo catalizada por estearato de zinc en diferentes condiciones experimentales. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados, mientras que los puntos representan los datos experimentales.



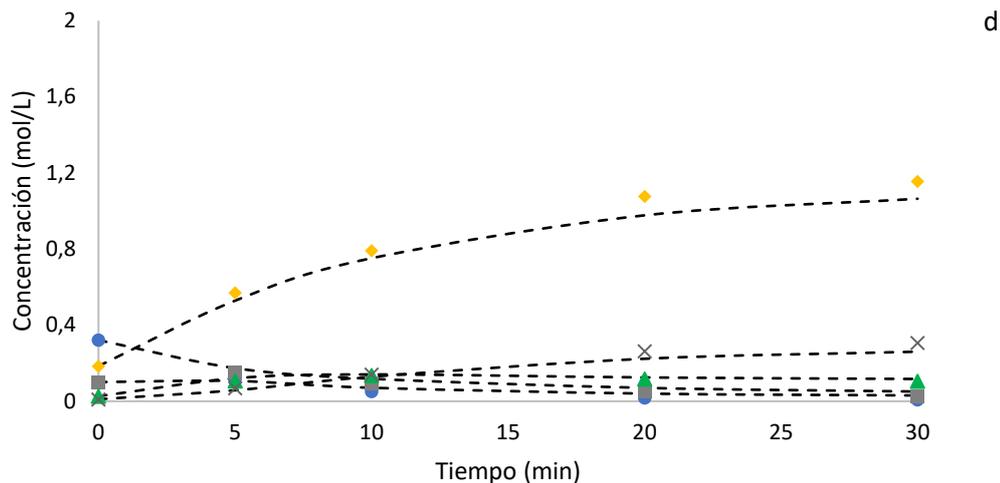
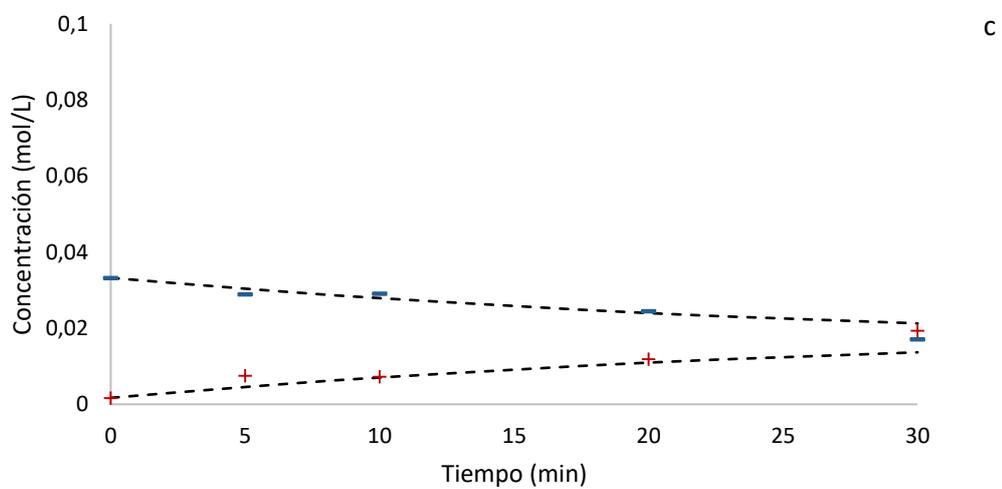
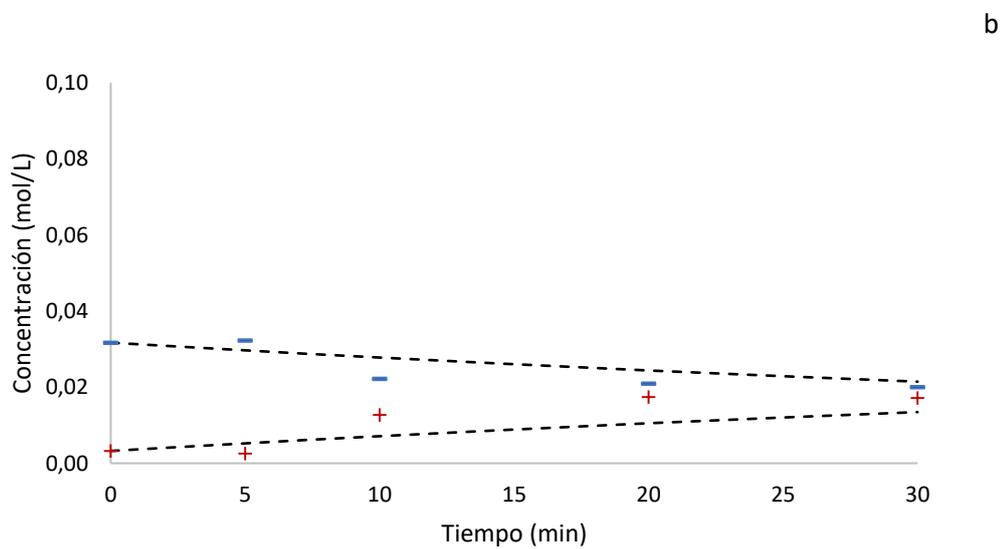
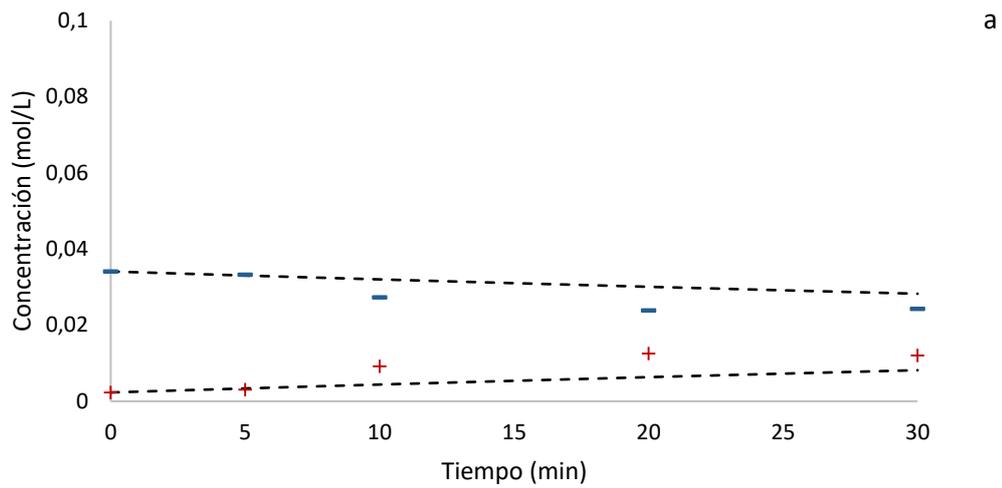


Figura 4.17. Distribución de productos y reactivos en la transesterificación de aceite de orujo catalizada con estearato de zinc. Condiciones operativas: (a) temperatura = 100 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 10; (b) temperatura = 120 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 30; (c) temperatura = 140 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 10; (d) temperatura = 140 °C; carga de catalizador = 3 %, relación molar metanol/aceite = 30. Referencias: curvas: simulación, puntos: datos experimentales, ● TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli.

Se observó un buen ajuste de los valores estimados con el modelo y los datos experimentales.

Los resultados obtenidos con el modelo para el caso de la reacción de esterificación de ácidos grasos libres en el aceite de orujo se muestran en la Figura 4.18 en las mismas condiciones operativas que las que se seleccionaron para la figura anterior. Las líneas punteadas corresponden a los valores obtenidos con el modelo, mientras que los puntos son los datos experimentales. Se observó también un buen ajuste de los datos del modelo con los valores experimentales.



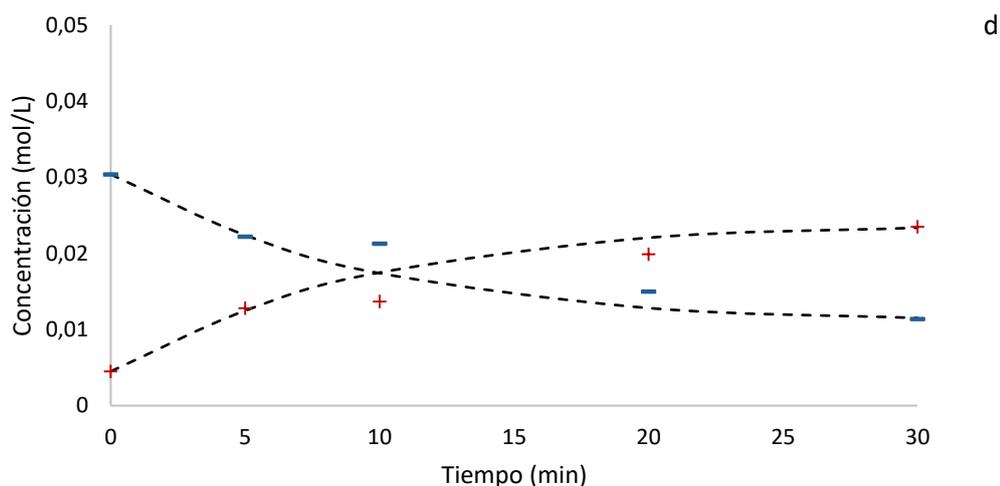


Figura 4.18. Distribución de productos y reactivos en la esterificación de aceite de orujo catalizada con estearato de zinc. Condiciones operativas: (a) temperatura = 100 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 10; (b) temperatura = 120 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 30; (c) temperatura = 140 °C; carga de catalizador = 1 %, relación molar metanol/aceite = 10; (d) temperatura = 140 °C; carga de catalizador = 3 %, relación molar metanol/aceite = 30. Referencias: curvas: simulación, puntos: datos experimentales, - FFA; + H₂O.

En la Figura 4.19 se muestran todos los datos resultantes de los ensayos catalíticos. Se puede observar un buen ajuste entre los datos calculados y los experimentales para todos los tests realizados bajo diferentes condiciones operacionales.

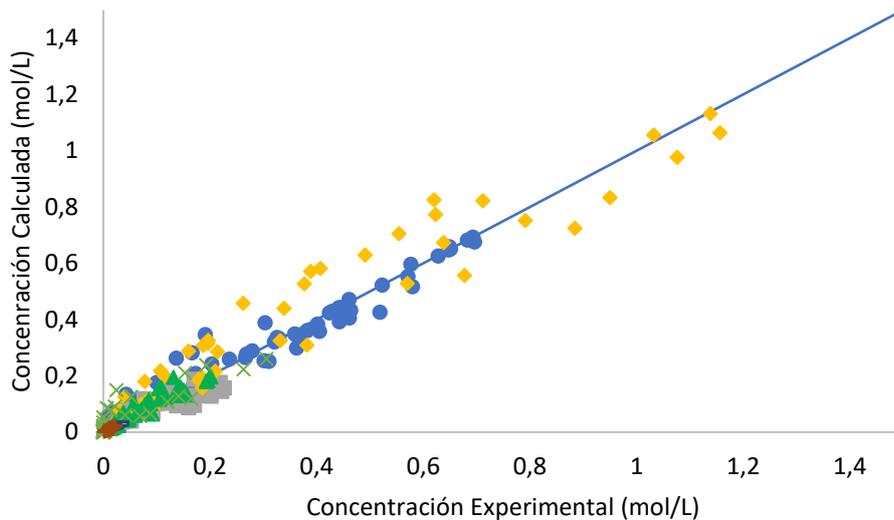


Figura 4.19. Gráfico de paridad de los resultados calculados vs. concentraciones experimentales. Referencias: ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli; - FFA; + H₂O.

4.8. Validación del modelo

Una reacción a 120 °C, 2 % de catalizador y relación molar 30, que no fue utilizada para el modelo cinético, fue simulada utilizando los parámetros obtenidos. La conversión de triglicéridos experimental obtenida a 30 minutos de reacción fue de 62 %, la correspondiente a los ácidos grasos libres fue de 58 % y el rendimiento a FAME resultó 38 %. Los valores calculados utilizando los parámetros obtenidos con el modelo fueron: $X_{TG}= 64 \%$, $X_{FFA}= 53 \%$, $Y_{FAME}= 39 \%$. Los errores correspondientes para este caso fueron de 8 % para las conversiones y 2 % para el rendimiento a FAME, mostrando un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. La Figura 4.20 muestra los resultados de las concentraciones de todas las especies calculadas vs las experimentales para un tiempo de reacción de 30 minutos.

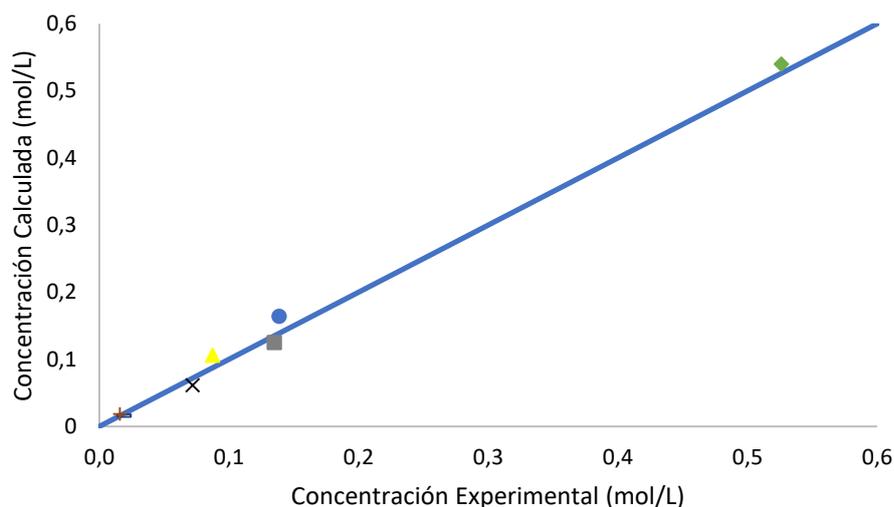


Figura 4.20. Gráfico de los resultados calculados vs. concentraciones experimentales para la reacción de validación del modelo. Referencias: ●TG; ■ DG; ◆ FAME; ▲ MG; x Gli; - FFA; + H₂O.

4.9. Simulación

El modelo matemático es de gran utilidad para generar estrategias operativas para el proceso de reacción que permitan obtener biodiésel que cumpla las normas de calidad en cuanto a composición del producto. Se simularon diferentes formas de operación para reacciones batch en serie a 140 °C, con carga de catalizador de 3 % y relación molar metanol/aceite de 30 (condiciones óptimas en el rango operativo investigado en esta tesis). Las simulaciones seleccionadas (I al VI) se pueden observar en la Tabla 4.10, en donde se muestran las etapas con diferentes tiempos de reacción y con separación de glicerol y agua entre ellas. Además, se muestran los resultados de conversión de TG y FFA, concentraciones de FAME, MG y DG e índice de acidez obtenido en cada caso al finalizar el proceso. En la Tabla también se muestran las especificaciones de calidad del biodiésel según la norma IRAM 6515-1 para esos compuestos.

Se observa que la cantidad de etapas de remoción de agua y glicerol es determinante en rendimiento del reactor, tal como se espera en reacciones reversibles. Se obtuvieron

concentraciones de FAME y subproductos dentro de la norma de calidad en tiempos cortos, de 135 minutos, en 4 etapas de reacción. Los tiempos de las etapas fueron seleccionados teniendo en cuenta que el catalizador a 30 minutos no se transforma, pero sí lo hace en 120 min. Sin embargo, al tratarse de un aceite ácido, la transformación que pueda sufrir a glicerolato de zinc puede ser revertida, tal como se lo explicó con anterioridad, en la Figura 3.1 del Capítulo 3.

Para la Simulación VI, se muestra en la Figura 4.21.a el perfil de concentraciones de las especies cuando el glicerol y el agua son retirados del medio de reacción al finalizar cada etapa. La Figura 4.21.b muestra de manera ampliada lo que sucede con los MG, DG y FFA.

Tabla 4.10. Estrategias de operación para la metanólisis de aceite de orujo a 140 °C, relación molar metanol/aceite de 30 y 3 % de carga de catalizador.

	Simulación						Norma IRAM 6515-1
	I	II	III	IV	V	VI	
Tiempo de operación							
total (min)	90	120	180	120	180	135	
Etapas							
Etapas 1 (min)	30	60	60	30	60	45	
Etapas 2 (min)	30	30	60	30	60	30	
Etapas 3 (min)	30	30	60	30	30	30	
Etapas 4 (min)	-	-	-	30	30	30	
X_{TG}	0,97	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	
X_{FFA}	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,97	
Concentración de FAME (% p/p)	95	95	96	98	98	98	96,5
Concentración de MG (% p/p)	1,03	0,90	0,84	0,50	0,47	0,45	0,8
Concentración de DG (% p/p)	0,51	0,44	0,37	0,26	0,25	0,23	0,2
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,11	0,11	0,09	0,04	0,04	0,04	0,5

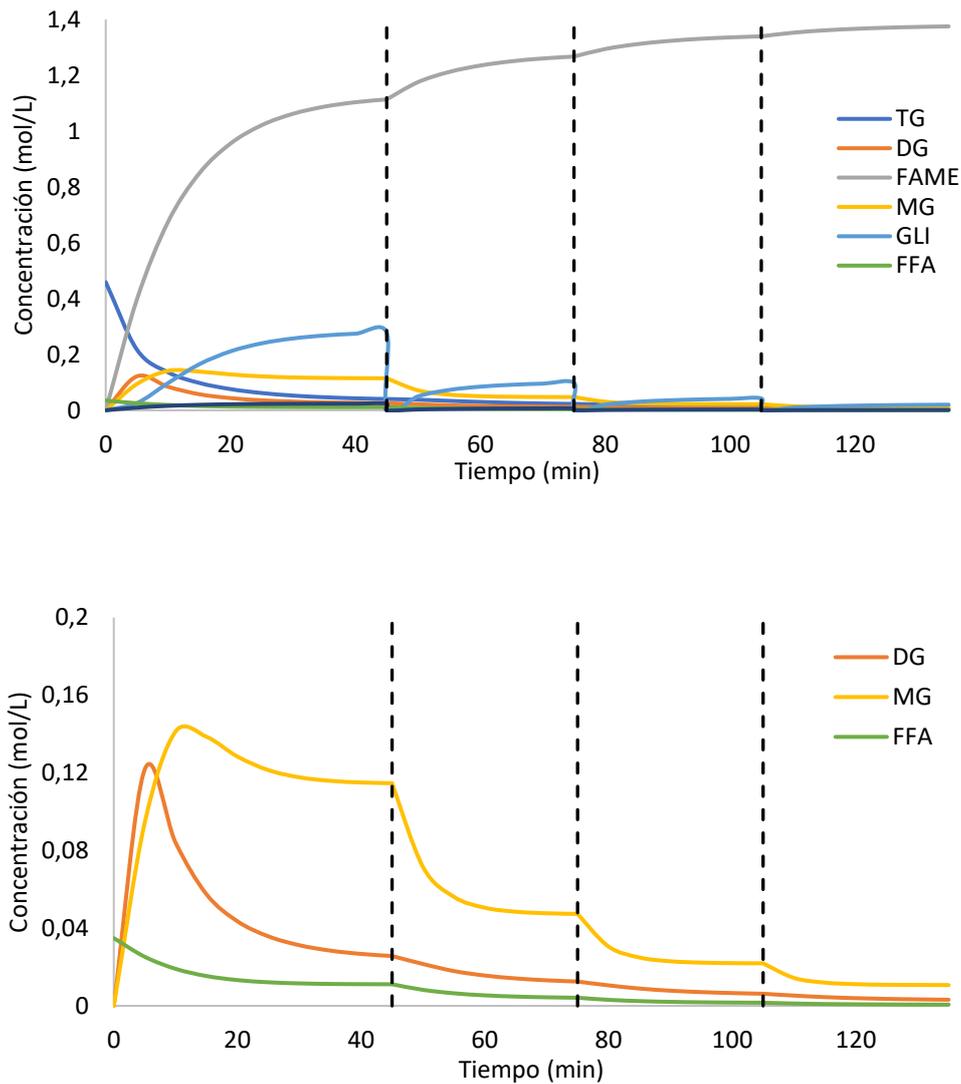


Figura 4.21. Perfil de concentraciones obtenidos en la simulación de la metanolisis de aceite de orujo catalizada por estearato de zinc en 4 etapas con eliminación de glicerol y agua entre etapas. Temperatura: 140 °C, carga de catalizador: 3 %, relación molar metanol/aceite:

30.

4.10. Conclusiones

Este capítulo muestra los resultados de las reacciones de transesterificación de los triglicéridos y esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite de orujo de oliva con metanol utilizando estearato de zinc como catalizador.

El aceite crudo de alperujo presenta un color verde muy oscuro con un olor fuerte característico, siendo el ácido oleico el ácido graso predominante (55 %) seguido del palmítico (20 %). El índice de iodo de la muestra fue 75, el índice de acidez 2,3 mg KOH/g aceite, el índice de peróxidos 8,7 meq/kg aceite y el contenido acuoso 0,07 %.

En el aceite crudo, la concentración de pigmentos era de 77 mg feofitina/kg aceite y el contenido de fósforo 0,66 mg/kg. Luego de encontrar las condiciones óptimas de pretratamiento del aceite utilizando una arcilla modificada (tiempo de contacto: 35 min, temperatura: 70 °C, contenido de arcilla: 5 % p/p) fue posible remover los pigmentos a valores no detectados y el contenido de fósforo bajó a 0,11 mg/kg.

Del estudio realizado a partir de la metodología de superficie de respuesta, se determinó que las mejores condiciones de reacción (en el rango estudiado) eran: temperatura de 140 °C, con carga de catalizador de 3 % y relación molar inicial de reactivos de 30. Bajo estas condiciones se obtuvo una conversión de TG y FFA de 98 y 67 %, respectivamente, con rendimiento a FAME del 84 % para un tiempo de reacción corto de 30 minutos.

A partir de los datos obtenidos en el diseño experimental, se estimaron los parámetros cinéticos. En primer lugar, se consideró un modelo simple de las reacciones globales e irreversibles a tiempos cortos. Luego, se calcularon todos los parámetros con un modelo completo, considerando las tres reacciones en serie correspondientes a la transesterificación de triglicéridos y la de esterificación de FFA, todas reversibles. Se pudo corroborar la bondad del ajuste del último modelo por medio de la simulación del resultado de una reacción obtenida utilizando otras condiciones operativas.

Los parámetros obtenidos pudieron ser utilizados para seleccionar condiciones de operación que permiten obtener biodiésel que cumple con la norma de calidad.

Resumiendo, la producción de biodiésel descrita en este capítulo puede ser considerada un proceso más verde que el industrial dado que el aceite de orujo crudo es un subproducto barato, no comestible y el catalizador es amigable con el medio ambiente y puede operar en

condiciones moderadas, catalizando simultáneamente las reacciones de transesterificación de TG y esterificación de FFA.

4.11. Referencias

- [1] Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Ghanavati, H., A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 72 (2017) 445-464.
- [2] Kumar, D., Singh, B., Korstad, J., Utilization of lignocellulosic biomass by oleaginous yeast and bacteria for production of biodiesel and renewable diesel, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 73 (2017) 654-667.
- [3] Tomei, J., Uphamb, P., Argentinean soy-based biodiesel: an introduction to production and impacts, *Energ. Policy* 37 (2009) 3890-3898.
- [4] Apostolakou, A.A., Kookos, I.K., Marazioti, C., Angelopoulos, K.C., Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1023-1031.
- [5] Haas, M.J., McAloon, A.J., Yee, W.C., Foglia, T.A., A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 671-678.
- [6] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 740-748.
- [7] Chhetri, A.B., Watts, K.C., Islam, M.R., Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production, *Energies* 1 (2008) 3-18.
- [8] Nunes, A.A., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 1786-1792.
- [9] Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K., Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 578-597.
- [10] Jefferson, M., Sustainable energy development: performance and prospects, *Renew. Energ.* 31 (2006) 571-582.

- [11] McKendry, P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37-46.
- [12] Abu-Jrai, A.M., Jamil, F., Al-Muhtaseb, A.H., Baawain, M., Al-Haj, L., Al-Hinai, M., Al-Abri, M., Rafiq, S., Valorization of waste Date pits biomass for biodiesel production in presence of green carbon catalyst, *Energ. Convers. Manage.* 135 (2017) 236-243.
- [13] Vicente, G., Bautista, L.F., Rodríguez, R., Gutiérrez, F.J., Sádaba, I., Ruiz-Vázquez, R.M., Torres-Martínez, S., Garre, V., Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus, *Biochem. Eng. J.* 48 (2009) 22-27.
- [14] Rousseaux, M.C., Benedetti, J.P., Searles, P., Leaf-level responses of olive trees (*Olea europaea*) to the suspension of irrigation during the winter in an arid region of Argentina, *Sci. Hort.* 115 (2008) 135-141.
- [15] Bocchetto, R., Ghezan, G., Vitale, J., Porta, F., Grabois, M., Tapia, C., Trayectoria y prospectiva de la agroindustria alimentaria argentina: Agenda estratégica de innovación, Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (2013).
- [16] Cáceres, R., Novello, R., Robert, M., Análisis de la cadena del olivo en Argentina, Proyecto Específico 2742: Economía de las Cadenas Agroalimentarias y Agroindustriales, Estudios socioeconomicos de los sistemas agroalimentarios y agroindustriales, ISSN 1852-4605 nº2
- [17] Picardi, M.S., Obiol, L., Desarrollo territorial sostenible: la ovicultura en el sudoeste de Buenos Aires, Argentina (2011), ISSN 2007-1205.
Disponibile en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=60722782005>.
- [18] Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A., A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 34 (2004) 209-247.
- [19] Albuquerque, J.A., González, J., García, D., Cegarra, J., Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction, *Biores. Technol.* 91 (2004) 195-200.
- [20] López-Villalta, L.C., Obtención del aceite de oliva virgen, Editorial Agrícola Española (1992).

- [21] Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C., Biodiesel production from an industrial residue: alperujo, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 495-498.
- [22] Barbaro, B., Toietta, G., Maggio, R., Arciello, M., Tarocchi, M., Galli, A., Balsano, C., Effects of the olive-derived polyphenol oleuropein on human health, *Int. J. Mol. Sci.*, 15, (2014) 18508-18524.
- [23] Martín, J., Sampedro, I., García-Romera, I., García-Garrido, J.M., Ocampo, J.A., Arbuscular mycorrhizal colonization and growth of soybean (*Glycine max*) and lettuce (*Lactuca sativa*) and phytotoxic effects of olive mill residues, *Soil Biol. Biochem.* 34 (2002) 1769-1775.
- [24] Sampedro, I., D'Annibale, A., Ocampo, J.A., Stazi, S.R., García-Romera, I., Bioconversion of olive-mill dry residue by *Fusarium lateritium* and subsequent impact on its phytotoxicity, *Chemosphere* 60 (2005) 1393-1400.
- [25] Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Manag.* 26 (2006) 960-969.
- [26] Sánchez Moral, P., Ruiz Méndez, M., Production of pomace olive oil, *Grasas Aceites* 57 (2006) 47-55.
- [27] Romero-García, J.M., Niño, L., Martínez-Patiño, C., Álvarez, C., Castro, E., Negro, M.J., Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends, *Bioresour. Technol.* 159 (2014) 421-432.
- [28] Jurado, F., Cano, A., Carpio, J., Modelling of combined cycle power plants using biomass, *Renew. Energ.* 28 (2003) 743-753.
- [29] Bonet-Ragel, K., Canet, A., Benaiges, M.D., Valero, F., Synthesis of biodiesel from high FFA alperujo oil catalyzed by immobilised lipase, *Fuel* 161 (2015) 12-17.
- [30] Yüsel, Y., Biodiesel production from pomace oil by using lipase immobilized onto olive pomace, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3977-3980.

- [31] Lama-Muñoz, A., Alvarez-Mateos, P., Rodríguez-Gutierrez, G., Montaña Durán-Barrantes, M.M., Fernandez-Bolaños, J., Biodiesel production from olive pomace oil of steam-treated alperujo, *Biomass Bioenergy* 67 (2014) 443-450.
- [32] Chowdhury, A.K.M.M.B., Akratos, C.S., Vayenas, D.V., Pavlou, S., Olive mill waste composting: A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85 (2013) 108-119.
- [33] Kalderis, D., Diamadopoulos, E., Valorization of solid waste residues from olive oil mills: A review, *Terr. Aquat. Environ. Toxicol.* 4 (2010) 7-20.
- [34] Rajaeifar, M.A., Akram, A., Ghobadian, B., Rafiee, S., Heijungs, R., Tabatabaei, M., Environmental impact assessment of olive pomace oil biodiesel production and consumption: A comparative lifecycle assessment, *Energy* 106 (2016) 87-102.
- [35] Ouachab, N., Tsoutsos, T., Study of the acid pretreatment and biodiesel production from olive pomace oil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1175-1181.
- [36] Che, F., Sarantopoulos, I., Tsoutsos, T., Gekas, V., Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil, *Biomass Bioenergy* 36 (2012) 427-431.
- [37] Roman, A., Che Man, Y.B., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil, *Food Res. Int.* 43 (2010) 886-892.
- [38] Lerma-Garcia, M., Ramis-Ramos, G., Herrero-Martinez, J., Simo-Alfonso, E., Authentication of extra virgin olive oils by Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chem.* 118 (2010) 78-83.
- [39] Komers, K., Machek, J., Stloukal, R., Biodiesel from rapeseed oil and KOH. 2. Composition of solution of KOH in methanol as reaction partner of oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103 (2001) 359-362.
- [40] Ma, F., Clements, L., Hanna, M., The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow, *Trans. ASAE* 41 (1998) 1261-1264.

- [41] Foletto, E.L., Alves, C.C.A., Sganzerla L.R., Porto, L.M., Regeneration and utilization of spent bleaching clay, *Lat. Am. Appl. Res.* 32 (2002) 205-208.
- [42] Boukerroui, A., Ouali, M., Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 773-776.
- [43] Alhamed, Y.A.S., Al-Zahrani, A.A., Techno-economical Evaluation of Oil Recovery and Regeneration of Spent Bleaching Clay, *Eng. Sci.* 11 (1999) 115-126.
- [44] Lim, B.P., Maniam, G.P., Hamid, S.A., Biodiesel from Adsorbed Waste Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst, *Eur. J. Sci. Res.* 33 (2009) 347-357.
- [45] Huang, Y., Chang, J.I., Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth, *Renew. Energ.* 35 (2010) 269-274.
- [46] Park, E.Y., Sato, M., Kohima, S., Lipase-catalyzed biodiesel production from waste activated bleaching earth as raw material in a pilot plant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3130-3135.
- [47] Besset, D., Object-oriented implementation of numerical methods: an introduction with Java and Smalltalk, Morgan Kaufmann (2001).
- [48] Reinoso, D.M., Damiani, D.E., Tonetto, G.M., Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium, *Appl. Catal. A: Gen.* 449 (2012) 88-95.
- [49] Marjanovic, A.V., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 89 (2010) 665-671.
- [50] Zubir, M.I., Chin, Z.Y., Kinetics of Modified Zirconia-catalyzed Heterogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production, *J. Applied Sci.* 10 (2010) 2584-2589.
- [51] Konwar, L.J., Wärnå, J., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Mikkola, J.P., Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst, *Fuel* 166 (2016) 1-11.

- [52] Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel, *Energy Fuels* 22 (2008) 1313-1317.
- [53] Li, J., Peng, X., Luo, M., Zhao, C.J., Gu, C B., Zu, Y.G., Fu, Y.J., Biodiesel production from *Camptotheca acuminata* seed oil catalyzed by novel Brønsted–Lewis acidic ionic liquid, *Applied Energy* 115 (2014) 438-444.
- [54] Cardoso, A.L., Gonzaga Neves S.C., Da Silva, M.J., Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation, *Energies* 1 (2008) 79-92.
- [55] Pugnet, V., Maury, S., Coupard, V., Dandeu, A., Quoineaud, A.A., Bonneau, J.L., Tichit, D., Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor. *Applied Catalysis A: General* 374 (2010) 71-78.



CAPÍTULO 5

Síntesis de
monoglicéridos de
ácidos grasos

5.1. Introducción

En la última década, las materias primas renovables se han vuelto muy importantes en la búsqueda de una química sostenible. Los aceites y grasas vegetales son la mayor fuente de materias primas renovables utilizadas en la industria química. Los beneficios más importantes de los productos oleoquímicos son su mayor biodegradabilidad y menor toxicidad. Dentro de los oleoquímicos más comunes se incluyen los ácidos grasos, los ésteres etílicos y metílicos de ácidos grasos, los alcoholes grasos y las aminas grasas, entre otros, y se utilizan en la elaboración de jabones, fármacos, detergentes, cosméticos, barnices, etc. [1].

La producción mundial de biodiésel está en aumento y va acompañada de la generación de una gran cantidad de glicerina como subproducto [2], lo que genera la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías dedicadas a la transformación de dicho subproducto en compuestos de mayor interés comercial. Una opción es la producción de emulsionantes. La producción de monoglicéridos de ácidos grasos constituye una de las posibles rutas para el consumo de glicerol (Gli). Más específicamente, las mezclas de monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG) son compuestos valiosos con amplias aplicaciones como emulsionantes debido a que su estructura molecular está compuesta por una parte lipofílica y otra hidrofílica. Esta característica le permite actuar como tensioactivo, modificando las propiedades interfaciales de mezclas y la estabilidad de las emulsiones en las que se encuentren. Esto da lugar a que sean utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética y textil [1,3] para la elaboración de diversos productos [4,5,6]. En la industria alimenticia cubren el 75 % de la producción anual de emulsionantes [7,8].

Estos compuestos se pueden fabricar por diversas vías, las principales son la esterificación directa de glicerol con ácidos grasos y la transesterificación de glicerol con grasas y aceites o ésteres metílicos de ácidos grasos. Ambos procesos producen aproximadamente la misma distribución de equilibrio de mono-, di- y triglicéridos (TG). Sin embargo, el procedimiento de

glicerólisis de TG es más económico porque la materia prima es más barata que los ácidos grasos y ésteres metílicos.

Tanto en la industria como en escala laboratorio, los catalizadores más utilizados son los básicos homogéneos, como KOH, NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y altas temperaturas (220-260°C) [9]. Estos procesos industriales conducen a una mezcla de mono-, di- y tri-ésteres con un contenido de monoglicéridos entre 40 y 60 %, y es necesaria una etapa posterior que implica destilación molecular para obtener una mayor concentración de monoglicéridos [10]. Estos catalizadores presentan serias desventajas, como el alto costo que presentan las etapas de purificación y separación del catalizador y los productos, los bajos rendimientos de producción y la generación de grandes cantidades de efluentes contaminantes para el medio ambiente. Además, presentan la necesidad de una etapa de neutralización con la formación de jabones, un proceso de decoloración seguida de una costosa destilación molecular. Estos problemas se eliminarían empleando catalizadores heterogéneos, consiguiendo un proceso más limpio y obteniendo productos más puros. La bibliografía disponible hasta el momento en este tipo de tecnología es limitada, siendo la más reportada el uso de catalizadores básicos en las reacciones de transesterificación de TG o FAME para la obtención de monoglicéridos.

Ferretti et al. [11] estudiaron la síntesis de monoglicéridos por glicerólisis de oleato de metilo en un sistema semicontinuo, utilizando como catalizadores una serie de óxidos con propiedades ácidas y básicas como MgO, Y_2O_3 , CeO_2 , ZnO, ZrO_2 , Al_2O_3 y Nb_2O_5 . Los autores reportaron rendimientos a MG del ~73-77 % utilizando MgO, con temperaturas de reacción en el rango de 220-250 °C y relaciones molares de glicerol:oleato de metilo de 2 o superiores. Cuando MgO se dopa con litio [12], se encontró que la velocidad inicial de formación de MG aumentó linealmente con el contenido de Li. Aunque las conversiones finales fueron ~100% para todos los catalizadores, la selectividad de MG disminuyó ligeramente con la carga de Li, probablemente como consecuencia de la menor afinidad del glicerol con los sitios superficiales que facilita la reabsorción y transformación de MG a DG. Se indica que la reacción de

glicerólisis en MgO tiene lugar en sitios superficiales O^- de baja coordinación fuertemente básicos, donde el glicerol es adsorbido más fuertemente que FAME. La quimisorción disociativa de Gli seguida por la abstracción de protones de los grupos OH tendría lugar en aniones de oxígeno insaturados y los glicéridos resultantes reaccionarían con moléculas de FAME débilmente adsorbidas [13].

Corma et al. [10] reportaron que las hidrotalcitas (HT) de Al-Mg rehidratadas (que exhiben sitios básicos de Bronsted) son catalizadores eficaces para la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol, presentando una excelente selectividad a MG ($Y_{MG}=80\%$, $X_{FAME}=98\%$, en 8 h). Esta selectividad es más alta que la obtenida con una gran variedad de catalizadores sólidos con sitios básicos de Lewis. Por otro lado, la HT de Al-Li que es un catalizador con sitios básicos de Lewis resultó activo y con un mejor rendimiento a MG que MgO y que la hidrotalcita Al-Mg no hidratada ($Y_{MG}=70\%$, $X_{FAME}=98\%$, en 4 h).

El mismo grupo de investigación [14] estudió la obtención monoglicéridos por glicerólisis de triglicéridos, usando como materia prima trioleína y aceite de colza, en presencia de catalizadores básicos tales como Cs-MCM-41, Cs-Sepiolita, MgO e hidrotalcitas con diferentes proporciones de Al/Al+Mg. En condiciones de reacción óptimas: a 240 °C, con relación molar glicerol/TG de 12 y 4 % de catalizador, obtuvieron rendimientos a MG cercanos al 65 %, al utilizar como catalizadores MgO e HTs. Estos sólidos son lo suficientemente básicos como para extraer un protón del glicerol.

En trabajos anteriores [15] se utilizó glicerolato de zinc como catalizador con propiedades ácido-base para la reacción de transesterificación de triglicéridos en la síntesis de biodiésel. Este catalizador heterogéneo fue capaz de convertir el aceite de soja en ésteres metílicos de ácidos grasos con rendimientos a FAME de 66-76 % y hasta un 95-97 % de conversión de triglicéridos en el rango de temperatura estudiado, entre 100 y 140 °C. El catalizador pudo ser reutilizado y se corroboró por DRX que no sufrió cambios en su estructura cristalina.

El glicerolato de zinc se clasifica como no irritante, y puede utilizarse en productos cosméticos ya que se demostró que presenta baja irritación a la dermis, tiene propiedades protectoras del sol, bactericidas y fungistáticas y es capaz de complementar la piel con nutrientes de zinc cuando se usa la emulsión aceite en agua como excipiente [16]. También se utiliza ampliamente en formulaciones farmacéuticas con propiedades terapéuticas [17,18,19]. Además, la síntesis de glicerolato de zinc es un procedimiento económico y simple [20].

El objetivo de este capítulo es evaluar el potencial del glicerolato de zinc para ser utilizado como catalizador para la producción de monoglicéridos a partir de la transesterificación de metil oleato y triglicéridos con glicerol.

Se estudiaron los efectos de las variables de operación: temperatura, carga de catalizador y relación molar inicial de reactivos sobre la conversión de los reactivos y el rendimiento a monoglicéridos. También se analizó la estabilidad del catalizador.

5.2. Materias primas y catalizador

En las reacciones de transesterificación de TG y de FAME se utilizó como materia prima glicerol (99 %) marca Anedra. La fuente de triglicéridos utilizada fue el aceite de soja comercial caracterizado y utilizado en el Capítulo 3. Para la reacción con FAME se utilizó metil oleato (70 %) de marca Sigma Aldrich, el cual fue caracterizado y los resultados se muestran a continuación.

El espectro infrarrojo del metil oleato se muestra en la Figura 5.1 y se corresponde con el típico de ésteres de ácidos grasos [21]. Las bandas de absorción situada entre 2850 y 3000 cm^{-1} corresponden al enlace C-H. La gran señal ubicada en 1744 cm^{-1} corresponde a la presencia del grupo C=O del éster y la ubicada en 1250 cm^{-1} corresponde al enlace C-O del éster. Por otro lado, las señales en 1467 y 1370 cm^{-1} corresponden al balanceo simétrico del grupo C-H. Por último, la banda ubicada en 725 cm^{-1} corresponde al balanceo simétrico del grupo CH_n cuando n es mayor a 4.

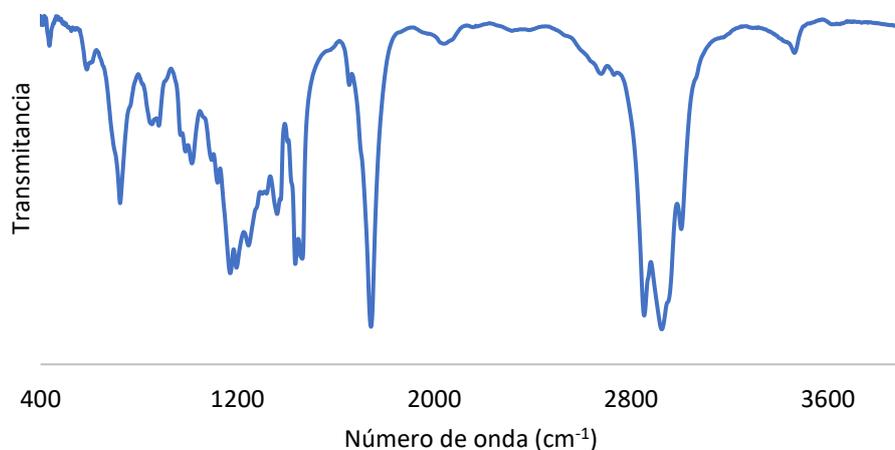


Figura 5.1. Espectro IR del metil oleato (Sigma Aldrich) usado en este estudio.

Dado que el FAME utilizado tiene una concentración de 70 % de metil oleato, la mezcla fue analizada por cromatografía gaseosa siguiendo la norma detallada en el Capítulo 2, sección 2.4.1 y el cromatograma obtenido se muestra en la Figura 5.2. El compuesto con el menor tiempo de elución fue el Estándar Interno 1 (aprox. 3,5 minutos). A continuación, a partir de los 5 minutos, se observa una mezcla de ésteres de ácidos grasos, siendo el pico predominante el correspondiente al metil oleato, a un tiempo de retención de 8 minutos. Se observa a los 18 minutos el pico correspondiente al Estándar Interno 2. No se observa presencia de mono, di o triglicéridos ni ácidos grasos en el FAME utilizado en el estudio.

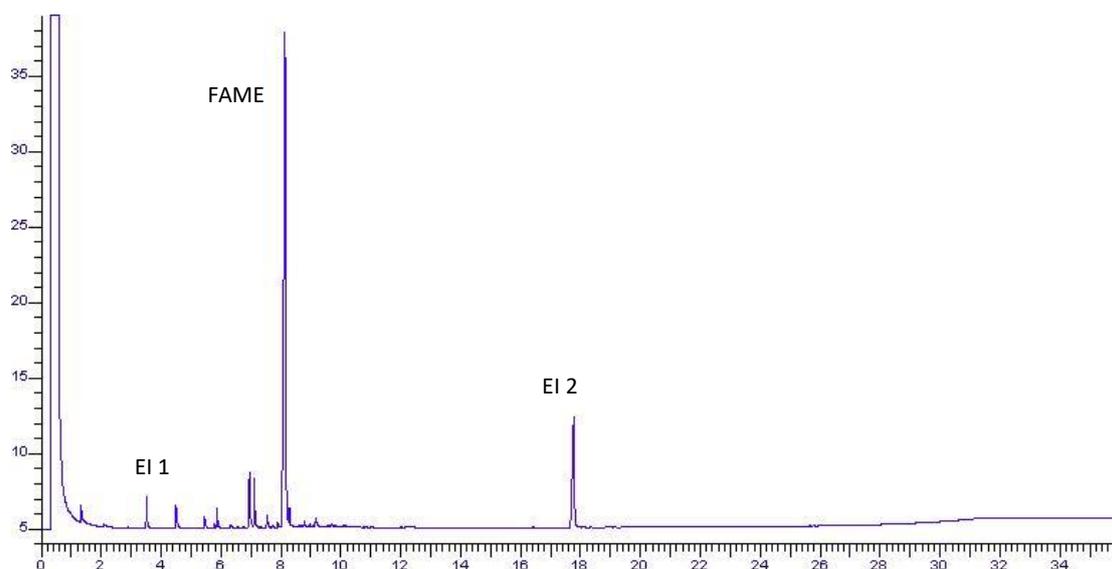


Figura 5.2. Cromatograma correspondiente al metil oleato (70 %).

Por otro lado, también se caracterizó el catalizador para corroborar su correcta síntesis. En la Figura 5.3 se muestra el espectro FT-IR de la sal sintetizada. La fuerte banda de absorción localizada en 3460 cm^{-1} y las ubicadas en 1470 y 1600 cm^{-1} son las que corresponden a las vibraciones y estiramientos simétricos y anti simétricos del enlace O-H y a los grupos hidroxilos libres provenientes del agua absorbida sobre la superficie del sólido. Las tres señales que se encuentran en el rango $2870\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de estiramiento del enlace C-H de la cadena carbonada. La banda ubicada en 1043 cm^{-1} corresponde a los modos vibracionales del enlace C-O, con el oxígeno involucrado en un enlace puente de hidrógeno. Por otro lado, las señales entre 1060 y 1120 cm^{-1} pertenecen a los modos de estiramiento del enlace alcohólico C-O. El enlace Zn-O se confirma en la señal ubicada a 550 cm^{-1} [15].

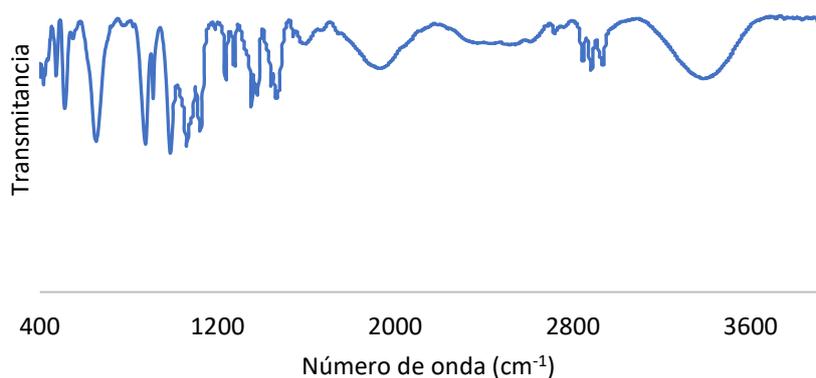


Figura 5.3. Espectro infrarrojo para el glicerolato de zinc.

En la Figura 5.4 se muestra el patrón de DRX correspondiente al glicerolato de zinc. Los picos de máxima intensidad que pueden ser usadas para identificar a esta sal son las correspondientes a $2\theta=10,88$; $17,12$; $20,67$ y $27,53$ °.

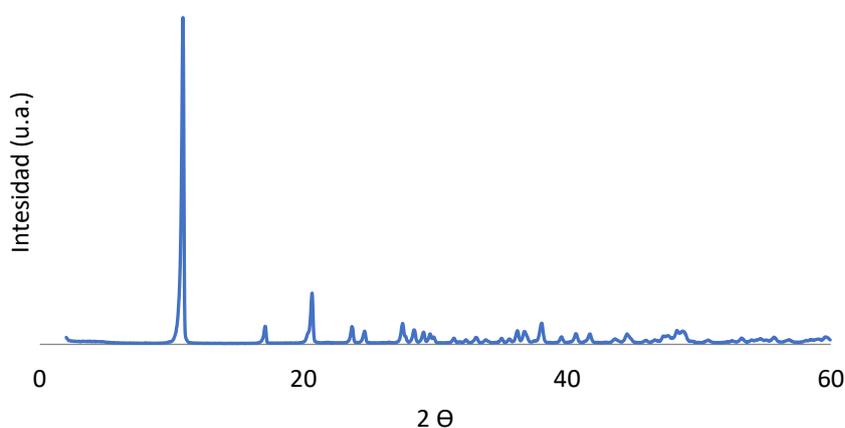


Figura 5.4. Difractograma de rayos X para el glicerolato de zinc.

En trabajos anteriores [22] se determinaron las propiedades morfológicas del sólido mediante la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . El área superficial del glicerolato de zinc fue de $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ con un radio de poro de $21,7 \text{ nm}$ y tamaño de partículas de $26,7 \text{ }\mu\text{m}$. Por otro

lado, se obtuvo la acidez del sólido catalítico por titulación potenciométrica. Se determinó que la máxima fuerza ácida del glicerolato de zinc fue de -97,7 mV, el cual corresponde a sitios muy débiles. En cuanto a la basicidad del sólido, por titulación con ácido benzoico se encontró que la densidad superficial de sitios básicos débiles era 0,08 mmol/g catalizador, y no se detectaron sitios básicos fuertes.

5.3. Glicerólisis de metil oleato

La reacción de glicerólisis de FAME (Ecuación 1) catalizada por glicerolato de zinc es una reacción que ocurre en cuatro fases, como se muestra en el esquema de la Figura 5.5. En el reactor se encuentra el catalizador en estado sólido, una fase líquida polar en el fondo, en donde se encuentra el glicerol, una fase líquida no polar (FAME y glicéridos) y la fase gaseosa que contiene el N₂ y el subproducto metanol (MOH).

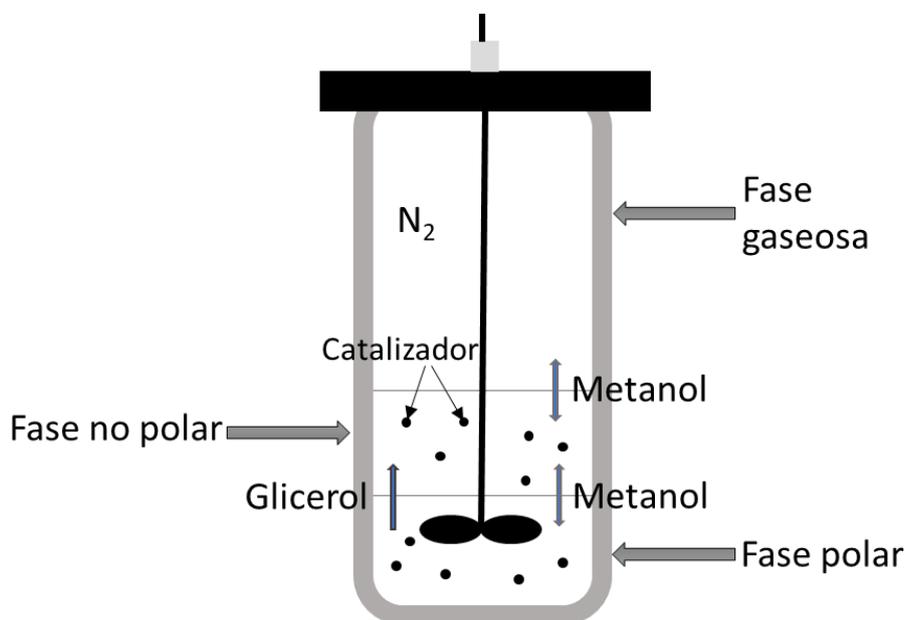


Figura 5.5. Esquema de las cuatro fases del reactor en la glicerólisis de FAME catalizada por glicerolato de zinc.

El FAME no es soluble en glicerol y éste es apenas soluble en la fase no polar [11]. Por lo tanto, la reacción se produce cuando el glicerol se transfiere de la fase hidrofílica a la más hidrofóbica donde pueden coexistir ambos reactivos y el mismo se consume inmediatamente. A medida que aumenta la concentración de glicéridos (mono-, di- y triglicéridos) con propiedades tensioactivas, se mejora la solubilidad del glicerol y aumenta su concentración en la fase hidrofóbica. Por otro lado, el metanol se forma en la fase de FAME y glicéridos, pero es más soluble en la fase hidrofílica. Sin embargo, dadas las condiciones de reacción, el mismo se encuentra principalmente en la fase gaseosa.

5.3.1. Estudio de los problemas difusionales

Para evaluar las limitaciones a la transferencia de masa externa, se realizaron dos reacciones a 250 °C con 6 % de carga de catalizador y una relación molar glicerol/metil oleato de 1 durante 5 horas, operando a distintas revoluciones por minuto. La primera velocidad de agitación seleccionada fue la utilizada en los capítulos anteriores para las reacciones de transesterificación (500 rpm) y la segunda reacción se realizó a 700 rpm. Los resultados se muestran en la Figura 5.6 y se puede observar que por encima de los 500 rpm tanto la conversión de metil oleato (ME) como el rendimiento a MG son independientes a la velocidad de agitación. Todos los ensayos de reacción fueron realizados a 500 rpm.

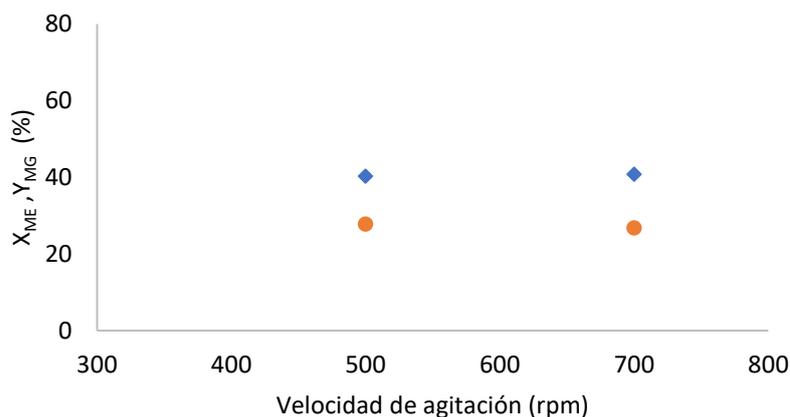


Figura 5.6. Conversión de ME (X_{ME} , ◆) y rendimiento a MG (Y_{MG} , ●) para distintas velocidades de agitación en la reacción de glicerólisis de metil oleato a 250 °C por 5 horas, relación molar 1 y 6 % de carga de catalizador.

Las limitaciones difusionales de la molécula de metil oleato en el interior del catalizador se evaluaron usando la expresión del Weisz-Prater [23] expresada en la Ecuación 2, que es aplicable a reacciones de primer orden y partículas de catalizador esféricas.

$$\Phi_{ME} = \frac{(-r_{obs,ME})\rho_c D_p^2}{36 D_{eff,ME} C_{ME}} \quad (2)$$

donde: $-r_{obs,ME}$ es la velocidad de reacción aparente inicial observada a 250 °C ($2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}_{cat}^{-1}$), ρ_c es la densidad aparente del catalizador (kg/m^3), D_p es el diámetro de la partícula de catalizador ($2,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), C_{ME} es la concentración de metil oleato ($2384,5 \text{ mol/m}^3$) y $D_{eff,ME}$ es el coeficiente de difusividad efectiva del ME en glicerol (m^2/s) que viene dado por la siguiente expresión:

$$D_{eff,ME} = \frac{D_{ME,Gli} \varepsilon}{\xi} \quad (3)$$

En la Ecuación 3, ξ es el factor de tortuosidad, que de acuerdo a la literatura [23] puede asumirse 4, y ε es la porosidad que se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \rho_c V_p \quad (4)$$

donde V_p es el volumen de poro ($2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ [22]).

El coeficiente de difusión del ME-glicerol se asumió $5,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, valor obtenido en la bibliografía [24].

Por lo tanto, el módulo de Weisz-Prater calculado para el metil oleato usando la Ecuación 2 es igual a $4,55 \cdot 10^{-4}$. Dado que el valor es inferior a 0,03, el módulo indica que la limitación a la transferencia de masa interna de la reacción de cinética desconocida es insignificante [25].

5.3.2. Estudio de los efectos de las variables de reacción

Se estudió el efecto de las variables de operación: temperatura, carga de catalizador y relación molar inicial glicerol/metil oleato en la conversión de ME y en el rendimiento a monoglicéridos utilizando la metodología de superficie de respuesta, siguiendo el diseño experimental presentado en el Capítulo 2.

También se realizaron ensayos en ausencia de catalizador por 300 minutos, con relación molar glicerol/ME de 3 a diferentes temperaturas (230, 240 y 250 °C). En la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos para estas 3 reacciones. Por otro lado, en la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos para el diseño experimental para la reacción de transesterificación de metil oleato con glicerol para un tiempo de reacción de 300 minutos. Se observaron conversiones de ME de 8 a 40 % con rendimientos a MG de 6 a 28 %. En función de los resultados de los ensayos sin catalizador, puede indicarse que en las reacciones realizadas a 230 y 240 °C no hay actividad catalítica y a 250 °C el catalizador si es activo.

Tabla 5.1. Conversión de ME y rendimiento a MG para la transesterificación de metil oleato con glicerol a 300 minutos, con relación molar Gli/ME de 3 y en ausencia de catalizador.

Temperatura (°C)	Conversión ME (%)	Rendimiento MG (%)
230	8	7
240	14	10
250	21	17

Tabla 5.2. Diseño experimental 2³ para la reacción de metil oleato con glicerol catalizada por glicerolato de zinc a 300 min.

Ensayo	Temperatura (°C)	Carga de catalizador (%)	Relación molar Gli:ME	Conversión ME (%)	Rendimiento MG (%)	Selectividad MG (%)
1	250	2	3	28,6	19,7	68,7
2	230	2	3	9,6	6,8	70,5
3	250	6	3	33,8	23,4	69,3
4	240	4	2	12,5	10,1	80,8
5	230	6	1	9,2	7,5	81,8
6	230	6	3	8,0	6,6	83,1
7	240	4	2	10,1	8,1	80,1
8	250	6	1	40,4	27,9	69,1
9	230	2	1	7,8	6,5	82,2
10	250	2	1	30,2	22,5	74,5

En la Figura 5.7 se muestra el cromatograma a tiempo final obtenido para el ensayo 3. Antes del Estándar Interno 1, se observa el pico correspondiente al glicerol. Alrededor de los 8 minutos se encuentra el FAME seguido por MG, el Estándar Interno 2 y, por último, los picos ubicados en 22 minutos, corresponden a los diglicéridos.

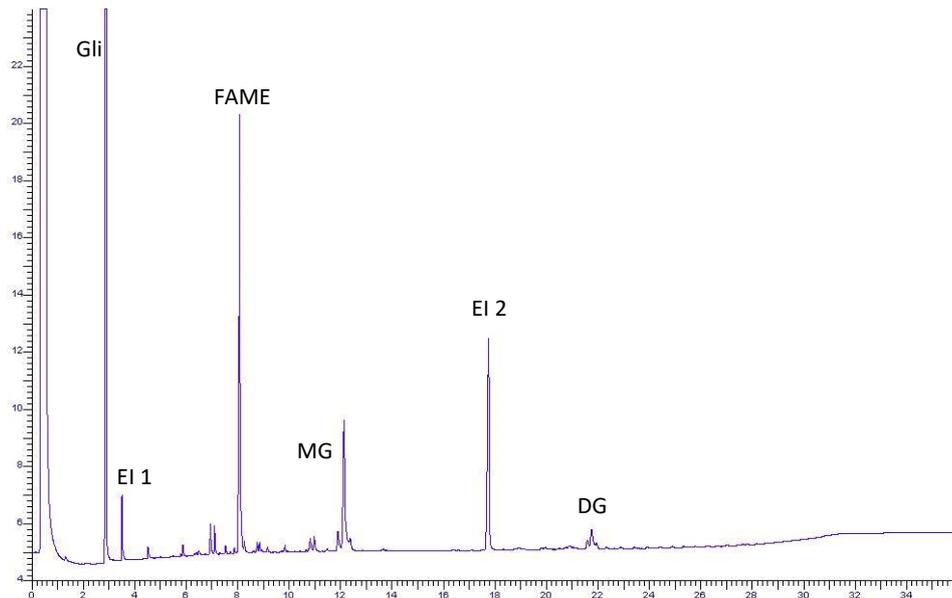


Figura 5.7. Cromatograma obtenido para la reacción de transesterificación de metil oleato con glicerol a 250 °C, con 6 % de catalizador, relación molar inicial Gli/ME de 3 y tiempo de reacción 300 minutos.

A partir de los datos experimentales presentados en la Tabla 5.2, se obtuvieron las ecuaciones de regresión múltiple que se muestran en la Tabla 5.3, utilizando el software Statgraphics Centurion XV.2. También se presenta el estadístico R^2 . Con modelos de segundo orden se obtuvo un buen ajuste de los datos.

En la Figura 5.8 se muestran los gráficos de superficie de respuesta obtenidos a partir de las ecuaciones de la Tabla 5.2, donde se observa el efecto de la temperatura y de la relación molar de reactivos en la conversión de ME y rendimiento a MG, en ambos casos se dejó constante la carga de catalizador en un valor de 6 %.

Tabla 5.3. Resultados del ajuste de los datos obtenidos con el software STATGRAPHICS

Centurion. Referencia: A: temperatura, B: carga de catalizador, C: relación molar.

Variable de respuesta	Ecuación	R ² (%)
Conversión ME	$5323,64 - 21,4888 B + 26,8975 C - 45,3733 A + 0,096725 A^2 - 0,10775 A C - 0,49875 B C + 0,097625 A B \quad (5)$	99,8
Rendimiento a MG	$3290,05 - 11,34 B + 19,705 C - 28,145 A + 0,060275 A^2 + 0,051375 A B - 0,17875 B C - 0,08325 A B \quad (6)$	99,7

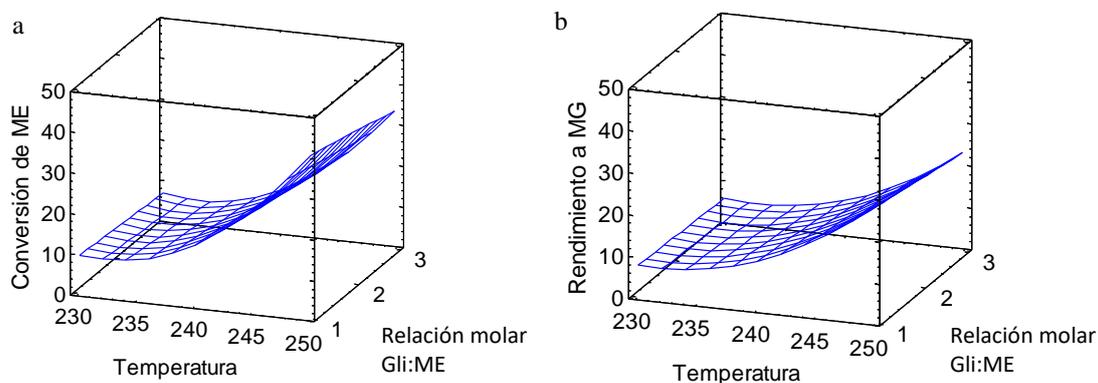


Figura 5.8. Glicerólisis de metil oleato. Efecto de la temperatura y la relación molar en la conversión de ME (a) y en el rendimiento a MG (b). Carga de catalizador = 6 %, tiempo de reacción = 300 minutos.

La máxima conversión de ME y selectividad a MG alcanzada fue de 40 y 28 %, respectivamente, y se obtuvo operando a la máxima temperatura (250 °C) y carga de catalizador (6 %), pero la menor relación molar inicial de reactivos, que corresponde con la relación estequiométrica.

Dejando fija la temperatura en 250 °C, se realizaron las Figuras 5.9 a y b y se observó que para cualquier relación molar glicerol/metil oleato, tanto la conversión de ME como el rendimiento a MG aumentan al aumentar la carga de catalizador. Sin embargo, para una

misma carga de catalizador se puede ver que el aumento en la relación molar influye de manera negativa en la conversión y en el rendimiento.

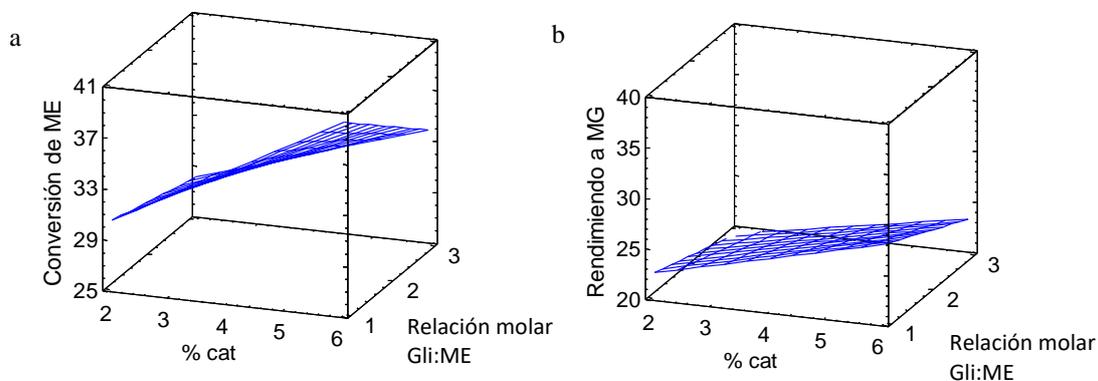


Figura 5.9. Glicerólisis de metil oleato. Efecto de la carga de catalizador y de la relación molar en la conversión de ME (a) y en el rendimiento a MG (b). Temperatura de reacción = 250 °C, tiempo de reacción = 300 minutos.

Termodinámicamente la conversión de ME aumenta con el incremento de la relación molar Gli:ME a las temperaturas estudiadas [24]. Sin embargo, este mismo comportamiento fue observado por Schulz et al. [26] quienes estudiaron la síntesis de monoglicérido por glicerólisis de FAME catalizada por CaO. Cuando la carga de catalizador fue de 5 % y relación molar de reactivos de 5 y obtuvieron un 72 % de conversión con rendimiento a MG de 39 % luego de 6 h de reacción. Sin embargo, en las mismas condiciones aumentando la relación molar a 6, la conversión cayó a 17 % y el rendimiento a 14 %. Los autores no presentaron ninguna hipótesis sobre las razones por las cuales ocurre este efecto. Este comportamiento se seguirá discutiendo en las próximas secciones.

5.3.3. Estabilidad del catalizador

Se realizó un análisis de difracción de rayos X del catalizador recuperado por filtración de la mezcla de reacción (sin lavado previo). Las muestras de catalizador investigadas corresponden a las reacciones que se listan en la Tabla 5.4, todas con carga de catalizador de 6 %.

Tabla 5.4. Muestras de catalizador analizadas por XRD.

Nombre de la muestra	Temperatura de reacción	Relación molar en la reacción
M1	-	Glicerolato de Zinc
M2	250	3
M3	250	1
M4	230	3

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.10. El patrón correspondiente al glicerolato de zinc se presenta con fines comparativos, y los principales picos del óxido de zinc se muestran con un punto (en el Anexo se presenta la correspondiente ficha de DRX). Los difractogramas de los catalizadores usados muestran las señales características del glicerolato de zinc, y aparece una leve señal en $2\theta = 31,8^\circ$ debido a la posible transformación parcial del GliZn a óxido de zinc en los casos donde la reacción se efectuó a mayor temperatura (M2 y M3, especialmente en la última).

Previamente se encontró [15] que el proceso de descomposición térmica del GliZn se encuentra en el rango de temperatura de 380-450 °C a través de la oxidación de la matriz orgánica, formando el óxido del metal. La transformación del catalizador sería consecuencia de su interacción química con algún reactivo o producto de reacción. Sin embargo, cabe destacar que los difractogramas corresponden básicamente al GliZn.

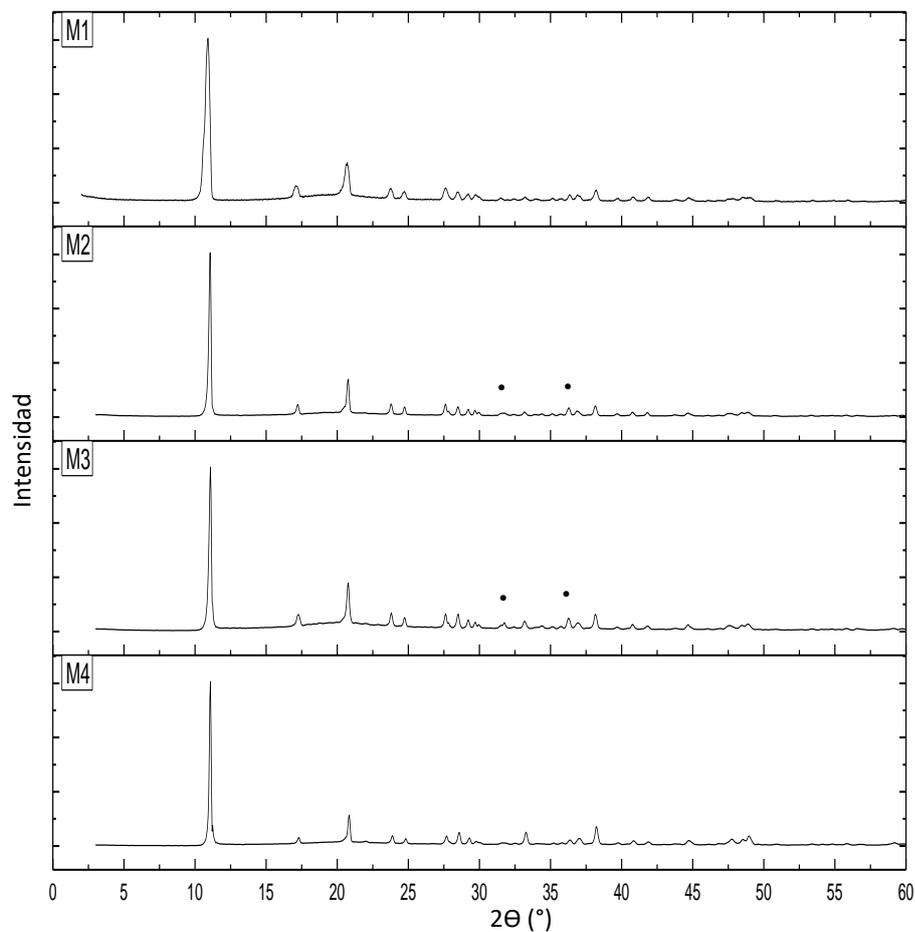


Figura 5.10. Patrones de DRX de los catalizadores recuperados, M1-M4 se listan en la Tabla

5.4. Ref.: ● ZnO.

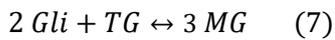
Los resultados obtenidos en esta reacción no cumplieron con las expectativas en cuanto a conversión y rendimiento, siendo menores que los encontrados en la literatura con el uso de catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, Schulz et al. [26] obtuvieron para la reacción catalizada con CaO una máxima conversión de 71 % y rendimiento de 39 % operando a 130 °C por 4 horas. Por otro lado, Ferretti et al. [27] obtuvieron rendimientos de hasta 77 % utilizando MgO como catalizador heterogéneo, a una temperatura de 250 °C en dos horas de reacción.

Por lo tanto, se planteó el uso de triglicéridos como materia prima para la obtención de monoglicéridos a partir de la reacción de transesterificación con glicerol. El aceite de soja

presenta la ventaja de ser mucho más económico que el metil oleato. Utilizar esta materia prima haría que el proceso sea económicamente más atractivo.

5.4. Glicerólisis de triglicéridos

La reacción de glicerólisis de TG catalizada por glicerolato de zinc puede representarse en forma global por la siguiente ecuación:



Es una reacción que ocurre en 3 fases, como se muestra en el esquema de la Figura 5.11. En el reactor se encuentra el catalizador en estado sólido, y dos fases líquidas: una polar en el fondo, en donde se encuentra el glicerol y una fase superior donde están los glicéridos [28].

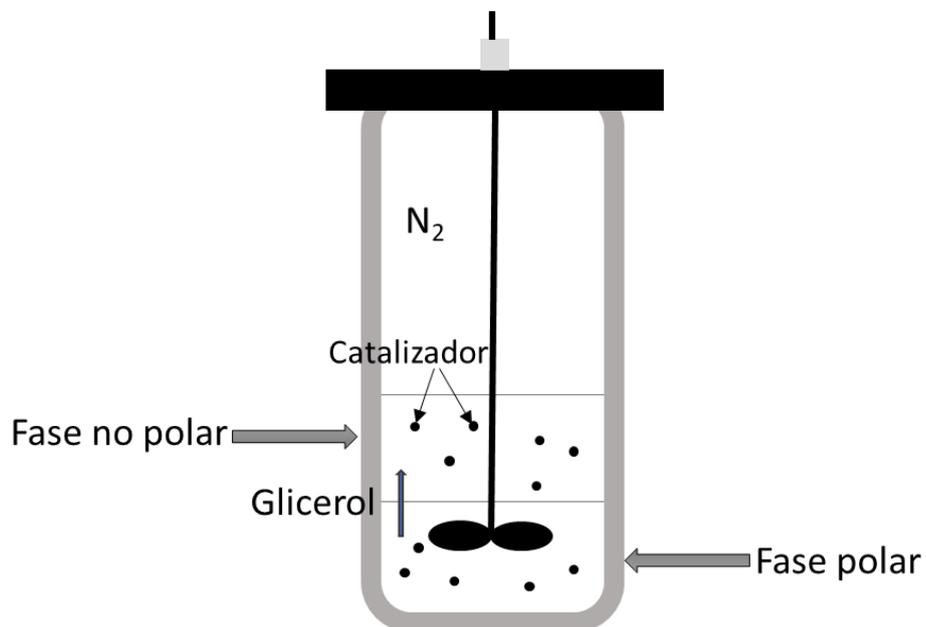


Figura 5.11. Esquema de las fases presentes en el reactor en la glicerólisis de TG catalizada por glicerolato de zinc.

5.4.1. Estudio de los problemas difusionales

Para evaluar la resistencia a la transferencia de masa externa en el medio de reacción, se calculó la conversión de TG y rendimiento a MG utilizando diferentes velocidades de agitación, para las mismas condiciones de operación. Dado que las especies presentes en esta reacción presentan viscosidades mayores que para la reacción de obtención de biodiésel, la velocidad de agitación comenzó a partir de los 500 rpm (la utilizada en las reacciones de transesterificación con metanol), hasta los 1000 rpm. Las condiciones de reacción fueron 240 °C, relación molar glicerol/aceite 12 y carga de catalizador 3 % y 1 hora de reacción.

Los resultados de los ensayos se muestran en la Figura 5.12 e indican que por encima de los 500 rpm tanto la conversión de triglicéridos como el rendimiento a monoglicéridos son independientes de la velocidad de agitación. Por lo tanto, todos los ensayos de reacción posteriores fueron realizados a velocidades de agitación de 500 rpm en ausencia de resistencia a la transferencia de masa externa.

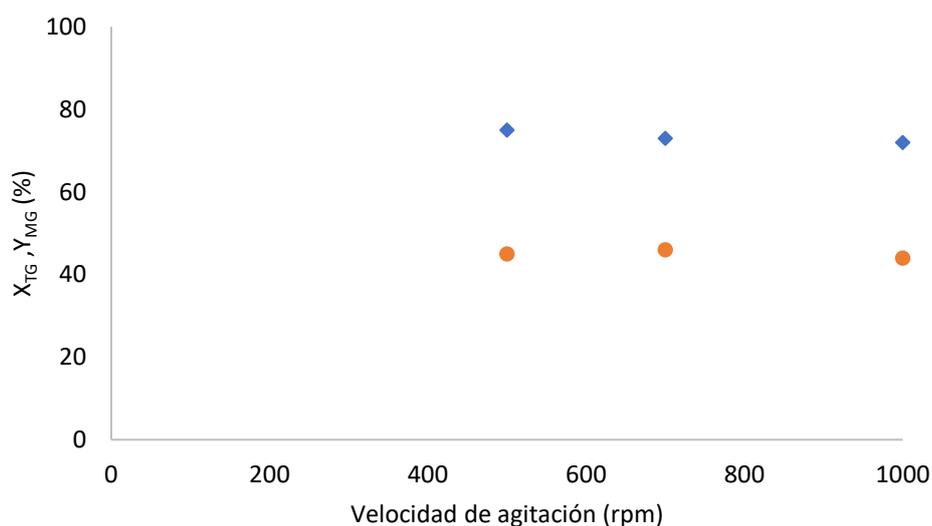


Figura 5.12. Conversión de TG (X_{TG} , \blacklozenge) y rendimiento a MG (Y_{MG} , \bullet) para distintas velocidades de agitación en la reacción de glicerólisis de TG a 240 °C por 1 hora, relación molar 12 y carga de catalizador 3 %.

Las limitaciones difusionales de la molécula de triglicérido en el interior del catalizador se evaluaron usando la expresión del Weisz-Prater, al igual que para FAME (Sección 5.3.1), expresada en la Ecuación 2.

La velocidad de reacción aparente inicial observada ($-r_{\text{obs,TG}}$) a 240 °C tiene un valor de $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$, C_{TG} es $683,2 \text{ mol/m}^3$ y $D_{\text{eff,TG}}$ es el coeficiente de difusividad efectiva del TG en glicerol que también fue calculado mediante la Ecuación 3, de la Sección 5.3.1.

Como se indicó en la sección 5.3.1, el factor de tortuosidad ξ se asumió 4, y ϵ (la porosidad) que se determinó con la Ecuación 4 y el valor del volumen de poro del sólido.

El coeficiente de difusión del TG-glicerol se calculó usando la correlación de Wilkie-Chang [29,30]. Como el glicerol es usado en exceso se determinó el coeficiente difusividad del TG en glicerol de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$D_{\text{TG,Gli}} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\phi_{\text{Gli}} M_{\text{Gli}}}}{\eta_{\text{Gli}} v_{\text{TG}}^{0,6}} T \quad (8)$$

donde $D_{\text{TG,Gli}}$ es el coeficiente de difusión molecular del TG en glicerol (m^2/s), Φ_{Gli} es el factor de asociación del glicerol (1,5 [31]), M_{Gli} es el peso molecular del glicerol (92,09 g/mol), T es la temperatura de reacción (513 K), η_{Gli} es la viscosidad del glicerol (0,704 cP a la temperatura de reacción [32]) y v_{TG} es el volumen molar de TG en el punto normal de ebullición, que se estimó mediante el método de Tyn y Calus [33]:

$$v = 0,285 V_c^{1,048} \quad (9)$$

V_c es el volumen crítico, se utilizó el de la trioleína ($V_c = 3235,65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [34]) y resultó $1359,20 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

El coeficiente de difusión molecular presenta un valor de $8,36 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

El módulo de Weisz-Prater calculado para el TG usando la Ecuación 2 es igual a $5,5 \cdot 10^{-5}$, indicando que las limitaciones a la transferencia de masa internas son despreciables.

5.4.2. Estudio del efecto de las variables de reacción

Se estudió el efecto de las variables operacionales en la reacción de transesterificación de aceite de soja con glicerol mediante el diseño experimental presentado en el Capítulo 2.

Por otro lado, también se evaluó la conversión y el rendimiento que se obtiene cuando se realiza la reacción en ausencia de catalizador a diferentes temperaturas. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de conversión y rendimiento para la glicérolisis de TG con relación molar inicial de reactivos de 12 y por 2 horas.

Tabla 5.5. Conversión de TG y rendimiento a MG obtenidos para la glicérolisis de TG en ausencia de catalizador, con relación molar 12, por 120 minutos y diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversión TG (%)	Rendimiento MG (%)
140	4	3
190	6	5
240	15	7

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados experimentales para la reacción del aceite de soja y glicerol catalizada por glicerolato de Zn a 120 minutos correspondiente al diseño experimental. Se varió la temperatura, la relación molar glicerol/aceite y la carga de catalizador con el objetivo de evaluar el efecto en la conversión de triglicéridos y rendimiento a monoglicéridos. Los resultados del diseño experimental, y su comparación con los de la Tabla 5.5, muestran que el catalizador presentó muy baja actividad a 140 °C, y cuando se operó con la máxima relación molar inicial Gli/TG (18).

Tabla 5.6. Diseño experimental 2³ para la reacción de aceite de soja con glicerol catalizada por glicerolato de zinc a 120 min.

Ensayo	Temperatura (°C)	Relación molar Gli:TG	Carga de catalizador (%)	Conversión TG (%)	Rendimiento MG (%)	Selectividad MG (%)
1	240	6	3	82,8	49,0	59,2
2	240	6	1	57,2	27,7	48,3
3	140	6	3	6,2	3,4	54,2
4	190	12	2	17,9	11,5	64,3
5	140	18	3	7,5	4,7	62,0
6	240	18	3	31,3	13,0	41,6
7	140	6	1	5,6	2,8	49,5
8	140	18	1	6,4	3,7	57,3
9	240	18	1	15,6	6,7	42,8
10	190	12	2	15,1	9,0	59,7

En la Figura 5.13 se muestra el cromatograma obtenido luego de la reacción correspondiente al ensayo 1, donde se observan los picos correspondientes al glicerol (3 min) y Estándar Interno 1 (3,5 min). Alrededor de los 10 minutos se observa a los monoglicéridos, seguido del Estándar Interno 2, di- y triglicéridos.

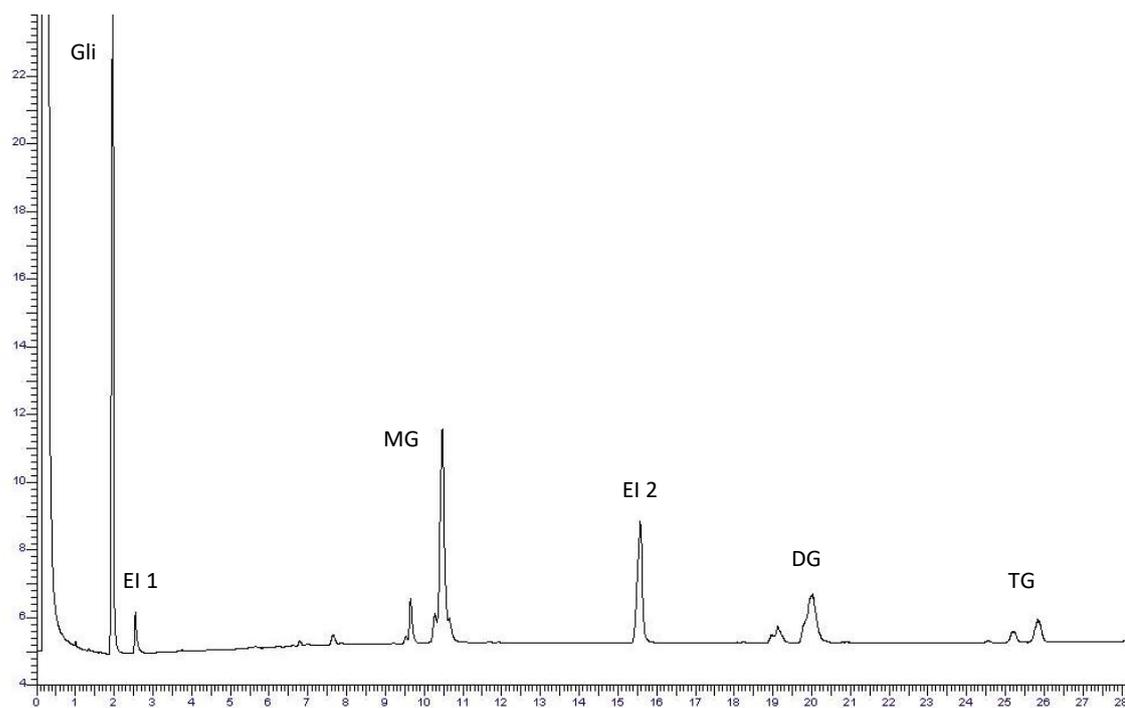


Figura 5.13. Cromatograma obtenido para la reacción de transesterificación del aceite de soja con glicerol a 240 °C, 3 % de catalizador y relación molar Gli/TG de 6 a 120 min de reacción.

Se obtuvieron conversiones de TG entre 5 y 84 % y rendimiento a MG entre 2 y 49 %, mostrándose una fuerte dependencia de las variables de respuesta con la temperatura. El óptimo se obtuvo operando a la máxima temperatura, máxima carga de catalizador y mínima relación molar inicial glicerol/aceite.

El valor de rendimiento a MG obtenido en este trabajo se considera satisfactorio comparándose con la bibliografía. Echeverri et al. [35] obtuvieron 42 % de MG en la reacción de glicerólisis de aceite de soja a 220 °C, utilizando NaOH como catalizador en 20 minutos de reacción. Por otro lado, a 5 horas y 240 °C, Corma et al. [14] obtuvieron en la transesterificación de TG con glicerol rendimientos entre 39 y 65 %, usando trioleína y aceite de colza como materias primas y diversos catalizadores como Cs-MCM-41, Cs-Sepiolita, MgO e hidrotalcitas con diferentes proporciones de Al/Al+Mg.

La Figura 5.14 muestra los perfiles de concentración de las especies de reacción para las condiciones operativas que presentaron los mejores resultados en cuanto a conversión de TG y rendimiento a MG para un tiempo de 5 horas (3 % de catalizador, relación molar Gli/TG de 6 y a 240 °C). A 300 minutos se alcanzó una conversión de TG de 94 % y rendimiento a MG de 60 %. Las concentraciones en peso obtenidas a tiempo final sin tener en cuenta el glicerol fueron: 62,5 % de monoglicéridos, 32 % de diglicéridos y 5,5 % de triglicéridos.

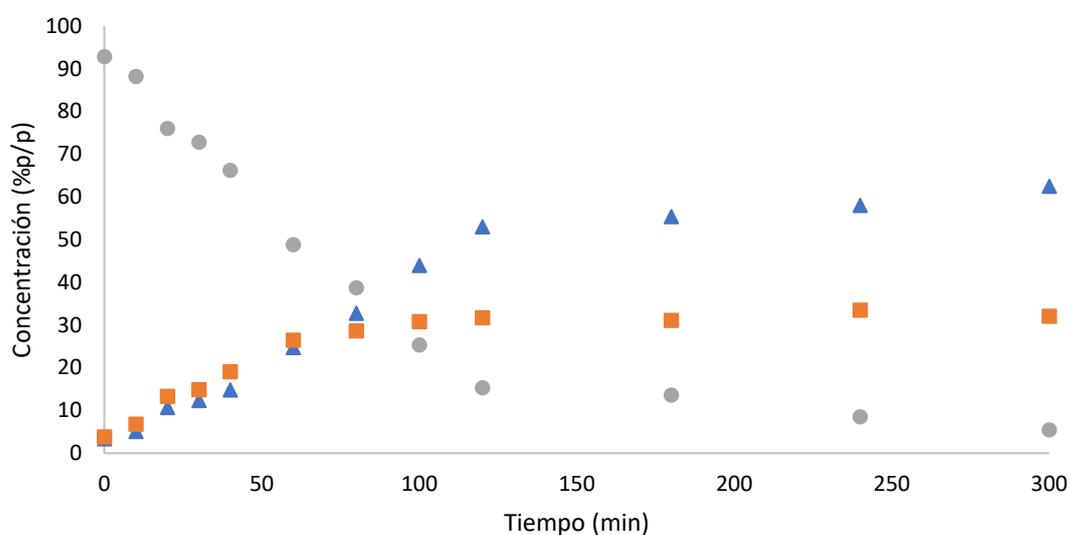


Figura 5.14. Reacción de glicerólisis a 240 °C con 3 % de catalizador y 6 de relación molar glicerol/aceite. ● Triglicéridos ■ Diglicéridos ▲ Monoglicéridos

En la Tabla 5.7 se muestran las ecuaciones obtenidas de la regresión múltiple usando el software Statgraphics Centurion XV.2 para las variables de respuesta estudiadas y el estadístico R^2 . En este caso también modelos de segundo orden permitieron un buen ajuste de los datos experimentales.

Tabla 5.7. Resultados del ajuste de los datos obtenidos con el software STATGRAPHICS Centurion. Referencia: A: temperatura, B: carga de catalizador, C: relación molar.

Variable de respuesta	Ecuación	R ² (%)
Conversión TG	$44,3529 - 13,3895 B + 5,64792 C - 0,84892 A + 0,004029 A^2 - 0,0397083 A C + 0,0988 A B \quad (8)$	99,5
Rendimiento a MG	$-31,7159 + 4,3509 * C + 0,00108575 A^2 + 0,0452288 A B - 0,0248111 A C - 0,389231 B C \quad (9)$	97,7

A partir de las ecuaciones mostradas en la Tabla 5.7, se realizaron los gráficos de superficie de respuesta (Figura 5.15), que muestran la dependencia de la conversión de TG (Figura 5.15.a) y el rendimiento a MG (Figura 5.15.b) con la temperatura y con la relación molar inicial de reactivos, para una carga de catalizador constante (3 %).

Tanto en la Figura 5.15.a como en la 5.15.b, se puede observar que existe una gran dependencia de las variables con la temperatura, siendo el efecto más pronunciado para valores menores de relación molar.

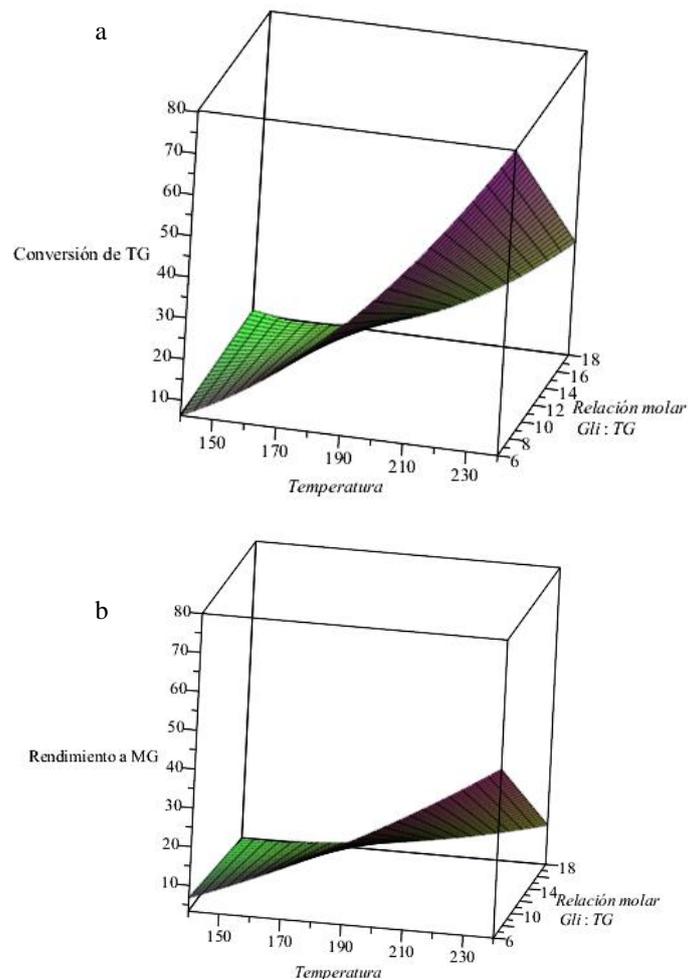


Figura 5.15. Glicerólisis de aceite de soja: efecto de la temperatura y la relación molar Gli:TG en la conversión de triglicéridos (a) y en el rendimiento a monoglicéridos (b). Carga de catalizador = 3 %.

Por otro lado, se realizaron los gráficos de superficie de respuesta para analizar la relación de la carga de catalizador y de la relación molar Gli:TG, para una temperatura fija, en la conversión de TG. En primer lugar, se observa que para la menor temperatura estudiada (Figura 5.16.a), el aumento de la relación molar glicerol:aceite lleva a un leve aumento en la conversión de TG (hay poca actividad). El comportamiento observado a 140 °C es el esperado para una reacción reversible, además, hay que tener en cuenta que a esa temperatura el catalizador no es activo. Por otro lado, la Fig. 5.16.b muestra que a altas temperaturas se

presenta una disminución en la conversión de TG con el incremento de la relación molar Gli: TG.

La misma tendencia puede ser observada para el rendimiento a MG. En la Figura 5.17 se muestra el gráfico de superficie obtenido para el rendimiento a MG con la máxima temperatura estudiada.

Este comportamiento podría ser producto de un envenenamiento de la superficie del sólido o a una transformación química del catalizador con el aumento de la concentración de glicerol en el medio de reacción, y será analizado en las siguientes secciones.

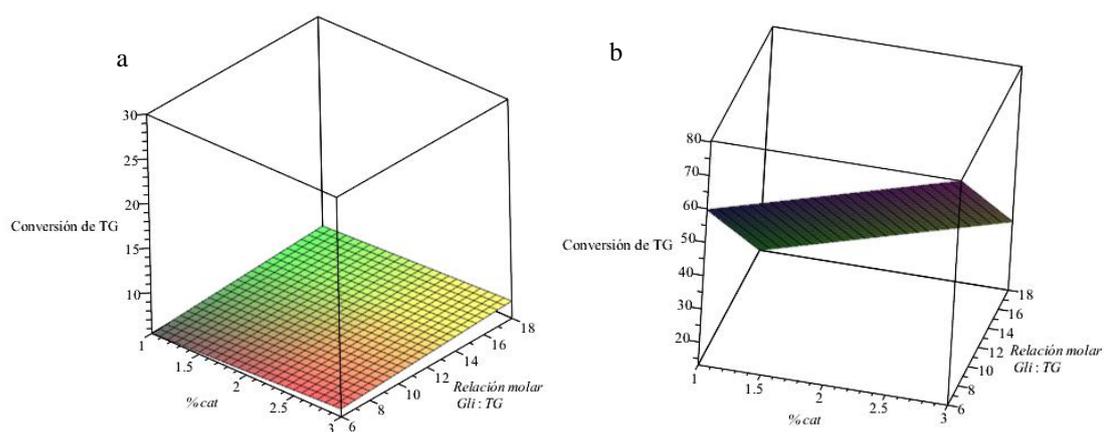


Figura 5.16. Glicerólisis de aceite de soja: efecto de la carga de catalizador y la relación molar en la conversión de triglicéridos, para una temperatura de 140 °C (a) y 240 °C (b).

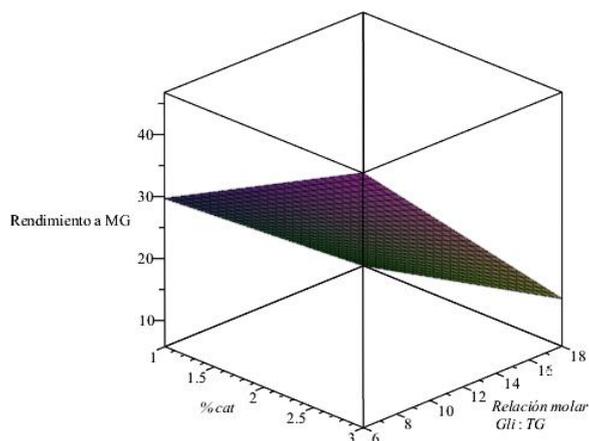


Figura 5.17. Glicerólisis de aceite de soja: efecto de la carga de catalizador y la relación molar en el rendimiento a monoglicéridos, para una temperatura de 240 °C.

5.4.3. Estudio del efecto de la relación molar inicial en la conversión de TG y rendimiento a MG

El resultado del diseño experimental muestra que, a 240 °C, al aumentar la relación molar inicial de los reactivos, disminuye la conversión de TG y el rendimiento a MG. Para entender mejor el fenómeno, se realizaron distintos ensayos a 2 horas en las mismas condiciones de temperatura y con 3 % de catalizador, variando la relación molar inicial de Gli: TG. Los resultados se muestran en la Figura 5.18, donde se observa un aumento en la conversión de triglicéridos y en el rendimiento a monoglicéridos hasta un valor de relación molar glicerol:aceite de 12. Sin embargo, cuando se utilizó una relación molar de 15 o mayor, se puede observar que la conversión y el rendimiento caen abruptamente. Es decir, hay un valor óptimo para la reacción molar inicial de reactivos cuando la reacción se lleva a cabo a 240 °C.

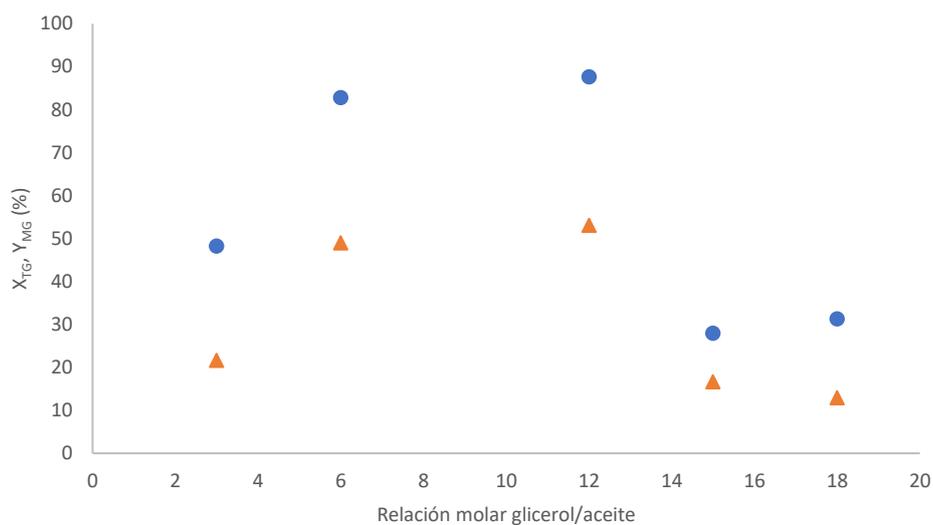


Figura 5.18. Conversión de TG (X_{TG} , ◆) y rendimiento a MG (Y_{MG} , ●) para la reacción de glicerólisis de TG a 240 °C, 120 minutos, carga de catalizador 3 % y diferentes relaciones molares glicerol/aceite.

Los resultados de la Fig. 5.18 podrían explicarse considerando una adsorción competitiva del glicerol o una modificación química del catalizador.

A fin de esclarecer el tema se realizó el análisis por difracción de rayos X del catalizador recuperado por filtración de la mezcla de reacción (sin lavado previo). Las reacciones investigadas de esta forma se listan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Muestras de catalizador analizadas por XRD.

Nombre de la muestra	Temperatura de reacción	Relación molar en la reacción
M1	-	Glicerolato de Zinc
M2	240	6
M3	240	15
M4	240	Sólo glicerol

La muestra M1 corresponde a una mezcla de glicerolato de zinc con aceite y glicerol. Para obtener la muestra M4, se ingresó al reactor glicerol, catalizador y se mezcló a 240 °C por 2 horas en atmósfera de N₂.

El resultado de los espectros de difracción de rayos X obtenidos se muestra en la Figura 5.19.

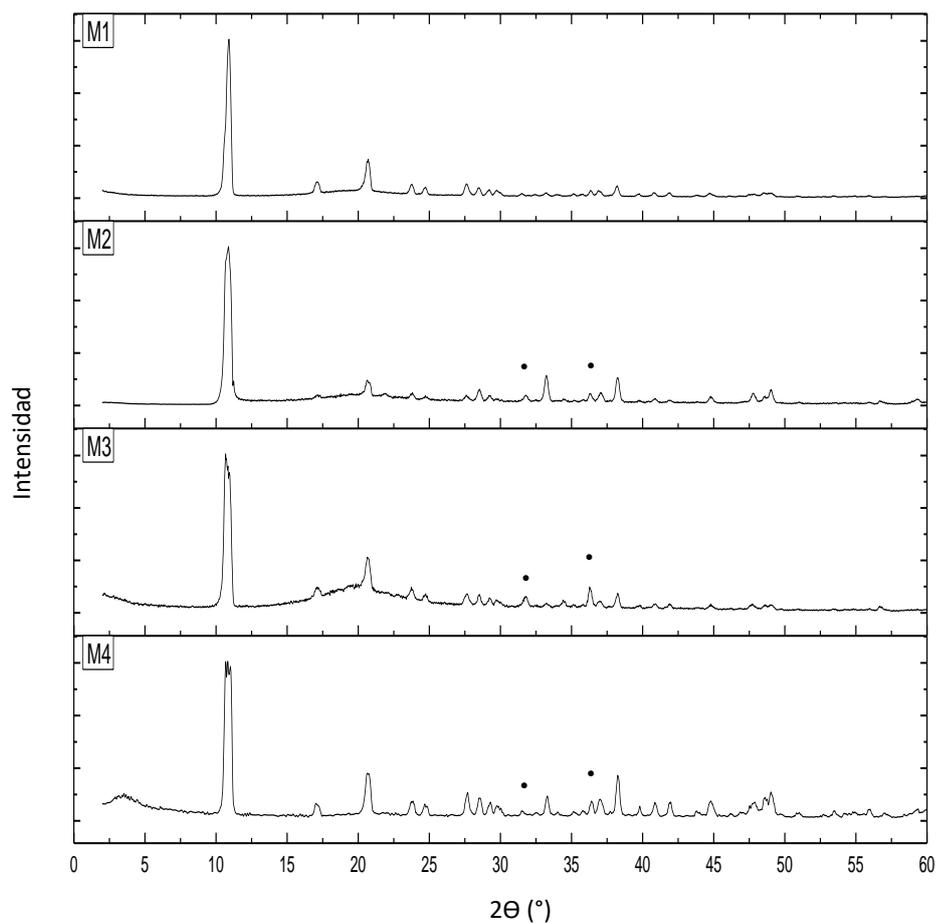


Figura 5.19. Espectros de DRX para el glicerolato de zinc (M1), para catalizador obtenido luego de las reacciones a 240 °C y RM 6 (M2), RM 15 (M3) y luego de ser mezclado con glicerol a 240°C (M4). Ref.: ● ZnO.

En la Figura 5.19 se puede observar que los difractogramas de los catalizadores usados se asemejan mayormente al correspondiente al glicerolato de zinc. Sin embargo, se puede

apreciar la aparición de un pico para 2θ entre 10 y 11° , el cual podría corresponderse con el asignado al hidróxido de zinc hidratado, $Zn(OH)_2 \cdot 0,5 H_2O$. Sin embargo, el resto de las principales señales asignadas a este compuesto: $2\theta = 14,3^\circ$, $26,9^\circ$ y $29,7^\circ$ no se observan.

Para las muestras M2, M3 y M4 se ve un aumento en la intensidad de las señales en $2\theta = 31,8^\circ$ y $36,3^\circ$ que corresponden a los picos característicos del óxido de zinc.

En el Anexo se presentan las fichas DRX correspondientes al glicerolato de zinc, hidróxido de zinc hidratado y óxido de zinc.

Cabe recordar que el catalizador es sintetizado utilizando también un exceso de glicerol, pero a temperatura más baja ($160^\circ C$) y durante 1 hora. En este caso sólo se observan los picos correspondientes al glicerolato de zinc, lo que permite concluir que la temperatura y el tiempo son condiciones que determinan la estabilidad del catalizador.

Dado que no se encontraron grandes diferencias estructurales para los sólidos M2 y M3, los resultados del análisis DRX no explican el cambio de la conversión con la relación molar Gli: TG durante la reacción de glicerólisis de TG.

En una reacción catalizada heterogéneamente, los reactivos y los productos se adsorben en la superficie del catalizador. Los componentes que se adsorben más fuertemente impiden la adsorción de los componentes que adsorben más débilmente. Esto es lo que se llama adsorción competitiva [36]. Según los resultados obtenidos en este capítulo, el glicerol compite con el aceite por los sitios activos del catalizador, haciendo que, a relaciones molares Gli:aceite muy elevadas, la reacción se vea desfavorecida por la dificultad de unos de los reactivos a acceder al sitio del catalizador.

Un comportamiento similar fue reportado por Kondawar y Rode [37] al estudiar la síntesis de carbonato de glicerol mediante la transesterificación de carbonato de propileno (CP) con glicerol en ausencia de solvente utilizando una hidrotalcita dopada con Ca como catalizador. Encontraron que la conversión de Gli caía abruptamente de 84 a 52% con un incremento de la

relación molar Gli:CP de 1 a 2, debido a la adsorción competitiva del Gli sobre los sitios activos del catalizador.

5.4.4. Estudio del reuso del catalizador

El glicerolato de zinc fue utilizado en dos reacciones de glicerólisis de TG consecutivas. Las reacciones se realizaron a 240 °C, con carga de catalizador de 3 %, relación molar Gli/TG de 6 y durante 2 horas. El catalizador usado en el primer ciclo fue separado por filtración y lavado con hexano y etanol, luego fue secado en estufa a 50 °C hasta peso constante. Sin tratamiento de reactivación extra fue utilizado en el segundo ciclo de reacción. El resultado de conversión de TG, rendimiento y selectividad a MG se muestran en la Figura 5.20, donde se puede observar que es posible reutilizar el catalizador sin importantes cambios en la actividad.

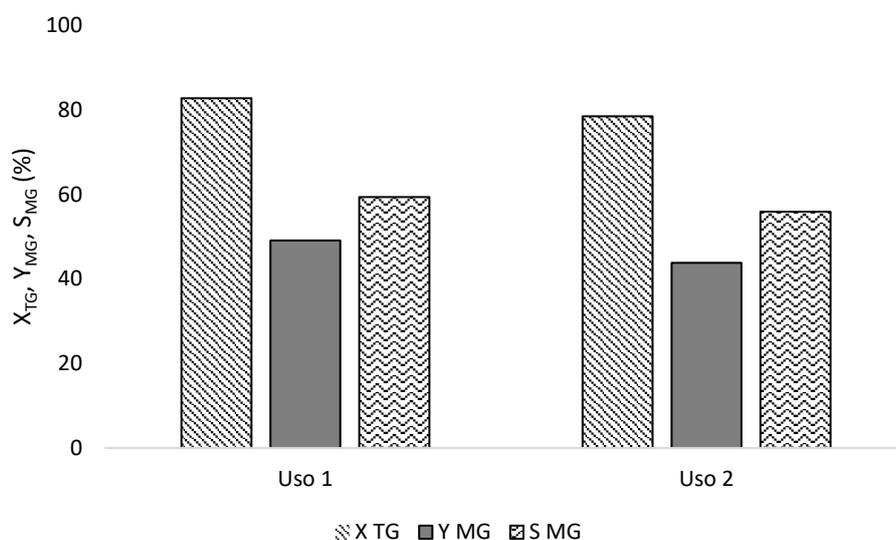


Figura 5.20. Conversión de triglicéridos, rendimiento y selectividad a monoglicéridos en dos reacciones consecutivas de glicerólisis de TG a 240 °C, relación molar Gli:TG de 6 y 3 % de carga de catalizador durante 120 minutos.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se utilizó glicerolato de zinc como catalizador para las reacciones de transesterificación de triglicéridos y metil oleato con glicerol para la síntesis de monoglicéridos.

En primer lugar, se analizó la reacción utilizando como materia prima metil oleato y se evaluó el efecto de las variables de operación: temperatura, carga de catalizador y relación molar de reactivos en la conversión de ME y rendimiento a MG. La máxima conversión alcanzada fue de 40 % y el máximo rendimiento de 28 %. Los resultados obtenidos no resultaron satisfactorios al compararse con los de literatura.

La síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos fue también investigada mediante la glicerólisis de aceite de soja. Se evaluó el efecto de las variables de operación en la conversión de TG y rendimiento a MG. Los mejores resultados de conversión y rendimiento alcanzados a 2 h fueron 83 y 49 %, respectivamente. Estos valores se obtuvieron utilizando la máxima temperatura (240 °C) y carga de catalizador (3%) estudiadas pero la mínima relación molar Gli: TG (6). En estas mismas condiciones operativas, a 5 h de reacción se alcanzó un rendimiento a MG de 60 %. Se observó que, al aumentar la relación molar, la conversión y el rendimiento alcanzaban un valor óptimo y luego disminuían. Este comportamiento se asoció a la adsorción competitiva de los reactivos que dificulta a los TG a acceder al sitio activo del GliZn.

A la luz de los buenos resultados obtenidos con el catalizador en la glicerólisis de TG, se plantea profundizar el estudio de la glicerólisis de esteres metílicos a fin de poder explicar la razón de la baja performance del catalizador.

5.6. Referencias

- [1] Haupt, D.E., Drinkard, G., Pierce, H.F., Future of petrochemical raw materials in oleochemical markets, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 276-281.
- [2] Hu, S., Luo, X., Wan, C., Li, Y., Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 5915-5921.
- [3] Boyle, E., Monoglycerides in Food Systems: Current and Future Uses, *Food Technol.* 51 (1997) 52-59.
- [4] Jungermann, E., Chemical Reactions of Glycerine, en: *Glycerine, A Key Cosmetic Ingredient*, *Cosmet. Sci. Technol. Ser.* 11 (1991) 97.
- [5] Kabara, J.J., Chemistry and Biology of Monoglycerides in Cosmetics Containing Glycerine, en: *Glycerine, A Key Cosmetic Ingredient*, *Cosmet. Sci. Technol. Ser.* 11 (1991) 311.
- [6] Schroeder, K., "Glycerine," in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition, Fereidoon Shahidi, Ed. John Wiley & Sons, Inc (2005) 191-222.
- [7] Zhong, N., Li, L., Xu, X., Cheong, L., Li, B., Hu, S., Zhao, X., An Efficient Binary Solvent Mixture for Monoacylglycerol Synthesis by Enzymatic Glycerolysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 783-789.
- [8] Pawongrat, R., Xu, X., H-Kittikun, A., Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK, *Food Chem.* 104 (2007) 251-258.
- [9] Sonntag, N.O.V., Glycerolysis of Fats and Methyl Esters - Status, Review and Critique, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 795A-802A.
- [10] Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., Velty, A., Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *J. Catal.* 234 (2005) 340-347.
- [11] Ferretti, C.A., Soldano, A., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 346-354.

- [12] Ferretti, C.A., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., MgO-based catalysts for monoglyceride synthesis from methyl oleate and glycerol: Effect of Li promotion, *Appl. Catal. A: General* 399 (2011) 146-153.
- [13] Ferretti, C.A., Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site, *Appl. Catal. A: General* 413-414 (2012) 322-331.
- [14] Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo, J., Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts, *J. Catal.* 173 (1998) 315-321.
- [15] Reinoso, D.M., Damiani, D.E., Tonetto, G.M., Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters, *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 308-316.
- [16] Cheong, M.Y., Hassan, H.A., Ismail, R., Azizul Hasan, Z.A., Preparation and characterization of zinc glycerolate: UV protection, biological activity and permeation study, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 643-655.
- [17] Whitehouse, M.W., Rainsford, K.D., Taylor, R.M., Vernon-Roberts, B., Zinc monoglycerolate: A slow-release source of zinc with anti-arthritic activity in rats, *Agents Actions* 3 (1990) 47-58.
- [18] Fairlie, D.P., Whitehouse, M.W., Taylor, R.M., Zinc monoglycerolate - a slow-release source of therapeutic zinc: solubilization by endogenous ligands, *Agents Actions* 36 (1992) 152-158.
- [19] Taylor, R., Brock, A., US Patent 4,544,761 (1985).
- [20] Dong, H., Feldmann, C., Porous ZnO platelets via controlled thermal decomposition of zinc glycerolate, *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 125-129.

- [21] Peternelli, E.F.D.O., Barbosa, L.C.A., Della Lucia, T.M.C., Isolation of compounds attractive to the leaf-cutting ant *Atta sexdens rubropilosa* forel (hymenoptera: Formicidae) from *Mabea fistulifera* elaiosome, *Quím. Nova* 31 (2008) 475-478.
- [22] Reinoso, D.M., Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos empleando catalizadores de zinc con propiedades ácido-base, Tesis de doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional del Sur (2014).
- [23] Fogler, H., Scott, L., Elements of chemical reaction engineering, 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey (1999).
- [24] Ferretti, C.A., Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos, tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2010).
- [25] Wésterterp, K., Van Swaaij, W., Beenackers, A., Chemical reactor design and operation, John Wiley and Sons, New York (1987).
- [26] Schulz, G.A.S., da Silveira, K.C., Libardi, D.B., Peralba, M.R., Samios, D., Synthesis and characterization of mono-acylglycerols through the glycerolysis of methyl esters obtained from linseed oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113 (2011) 1533-1540.
- [27] Ferretti, C.A., Olcese, R.N., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., Heterogeneously-Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters: Reaction Parameter Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10387-10394.
- [28] Gunstone, F.D., Harwood, J.L., Dijkstra, A.J., The Lipid Handbook, Third Edition. CRC Press, Florida (2007) 323-324.
- [29] Portha, J., Allain, F., Coupard, V., Dandeu, A., Girot, E., Schaer, E., Falk, L., Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 285-298.
- [30] Co, C., Tan, M., Diamante, J., Yan, L., Tan, R., Razon, L., Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor, *Catal. Today* 174 (2011) 54-58.

- [31] Tyn, M.T., Calus, W.F., Diffusion Coefficients in Dilute Binary Liquid Mixtures, J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 106-109.
- [32] Yaws, C.L., Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, McGraw-Hill Education (1999).
- [33] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., The Properties of Gases & Liquids, 4th ed, McGraw-Hill Book Company, New York (1987).
- [34] Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J., de los Ríos, A.P., Hernández- Fernández, F.J., Estimation of critical properties of reaction mixtures obtained in different reaction conditions during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol from soybean oil, Chem. Eng. J. 241 (2014) 418-432.
- [35] Echeverri, D.A., Cardeño, F., Rios, L.A., Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production, J. Am. Oil Chem. Soc. 88 (2011) 551-557.
- [36] Moulijn, J.A., Van Diepen, A.E., Kapteijn, F., Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, Appl. Catal. A: General 212 (2001) 3-16.
- [37] Kondawar, S., Rode, C., Solvent-free glycerol transesterification with propylene carbonate to glycerol carbonate over a solid base catalyst, Energy Fuels 31 (2017) 4361-4371.



CAPÍTULO 6

Conclusiones y trabajos
a futuro

6.1. Conclusiones generales

En el presente trabajo de tesis se investigó la síntesis de ésteres metílicos y de monoglicéridos de ácidos grasos a fin de valorizar los aceites vegetales mediante procesos catalíticos sustentables.

En primer lugar, se continuó con los estudios realizados en el grupo de trabajo en cuanto a la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol a 100 °C, utilizando estearato de zinc como catalizador. Se estudiaron las condiciones de operación que permitieron alcanzar los máximos valores de conversión de triglicéridos y rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos durante una hora. Para un tiempo de reacción de 60 min, se encontró una máxima conversión de TG de 82 % y un máximo rendimiento a FAME de 57 %, para una relación molar inicial metanol:aceite de 30 y 5 % de catalizador.

También se estudió el efecto de las variables de operación en la velocidad de reacción inicial, lo que permitió encontrar que el catalizador disuelto en el medio de reacción formaba parte de una macroemulsión. Mediante microscopía óptica se observó que el tamaño de las gotas W/O formadas en el medio aumentaban su tamaño al aumentar la cantidad de catalizador, lo que dificulta el contacto entre reactivos. Se encontró también que la emulsión es estable cuando la fase no polar es TG e inestable en presencia de altas concentraciones de FAME, lo que facilita la separación del catalizador al concluir la reacción.

Se sugirieron dos modelos matemáticos para la reacción de metanólisis de aceite de soja, uno donde el catalizador está disuelto y perfectamente mezclado en un sistema pseudo-homogéneo y el otro donde se tiene en cuenta que el catalizador forma parte de un sistema organizado. Se determinaron los parámetros cinéticos ajustando los datos experimentales, obteniéndose un mejor ajuste con el modelo que tiene en cuenta la formación de la macroemulsión. Los resultados se utilizaron para simular la distribución de productos en el tiempo y generar estrategias de operación, tal como reactores en serie con remoción de

glicerol entre etapas, observándose un aumento en el rendimiento y disminución de concentraciones de productos intermedios.

En base a los resultados anteriores, se decidió utilizar el mismo catalizador en la síntesis de biodiésel de segunda generación. Se utilizó como materia prima aceite de orujo crudo y metanol. El aceite de orujo crudo es un aceite ácido que fue caracterizado y pretratado para usarse en las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos libres. El aceite crudo fue contactado con una arcilla modificada (35 min, a 70 °C, con una concentración de arcilla de 5 %, para las condiciones óptimas) y fue posible remover los pigmentos a valores no detectados.

Del estudio realizado a partir de la metodología de superficie de respuesta, se determinó que las mejores condiciones operacionales para la metanólisis de aceite de orujo eran: temperatura de 140 °C, con carga de catalizador de 3 % y relación molar alcohol:aceite de 30. Bajo estas condiciones se obtuvo una conversión de TG y FFA de 98 y 67 %, respectivamente, con rendimiento a FAME del 84 % para un tiempo de reacción corto de 30 minutos.

Además, se obtuvieron los parámetros cinéticos utilizando, en primer lugar, un modelo simple de las reacciones globales a tiempos cortos, asumiendo reacciones irreversibles. A continuación, se estimaron los parámetros con un modelo de 4 reacciones reversibles. Se consideraron las mismas constantes cinéticas obtenidas para la transesterificación de aceite de soja a 100 °C y se estimaron las correspondientes a la reacción de esterificación y las energías de activación de todas las reacciones. Los parámetros cinéticos obtenidos fueron utilizados para simular reactores en serie con separación de glicerol y agua entre etapas, y de esta manera planear políticas de operación a fin de producir biodiésel que cumpla con las normas de calidad.

Por último, se utilizó glicerolato de zinc como catalizador para la síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos a partir de la transesterificación de metil oleato y triglicéridos con glicerol. En primer lugar, se utilizó oleato de metilo como materia prima y se estudió el efecto de la

temperatura, carga de catalizador y relación molar inicial de reactivos en la conversión del sustrato y el rendimiento a monoglicéridos a 5 h. La máxima conversión alcanzada fue de 40 % y el máximo rendimiento de 28 %. A continuación, se utilizó como materia prima aceite de soja y se evaluó el efecto de las mismas variables de reacción en la conversión de TG y rendimiento a MG. Cuando el tiempo de reacción fue 2 h, la máxima conversión alcanzada fue de 83 % y el máximo rendimiento de 49 %. Estos valores se alcanzaron con el máximo valor de temperatura y carga de catalizador estudiado (240 °C y 3 %) y una relación molar Gli: TG de 6. Se observó que la actividad catalítica disminuía con relaciones molares de reactivos mayores a 12, y este comportamiento se atribuyó a la adsorción competitiva de los reactivos por los mismos sitios sobre el catalizador.

6.2. Trabajos a futuro

- ✓ Testear el catalizador estearato de zinc en la síntesis de biodiésel utilizando otras materias primas renovables y no comestibles, como grasa residual de origen animal o aceites usados.
- ✓ Realizar la metanólisis de aceite de orujo crudo sin tratamiento de decoloración, y tratar con arcilla de blanqueo el biodiésel sintetizado, a fin de comparar si este procedimiento es más sencillo que el estudiado en la tesis.
- ✓ Investigar las razones de la baja performance del glicerolato de zinc en la glicerólisis de ésteres metílicos.
- ✓ Profundizar en el estudio de la síntesis de monoglicéridos por la transesterificación de triglicéridos con glicerol catalizada por el glicerolato de zinc:
 - Estudiar el uso de solventes a fin de bajar la temperatura de reacción.
 - Plantear un modelo cinético y estimar los parámetros, a fin de contar con una herramienta teórica que permita plantear estrategias de operación.
 - Modificar el glicerolato de zinc a fin de incrementar su basicidad y su área.



ANEXO



C₃H₆O₃Zn (nº ficha patrón = 23-1975)

d (Å)	° 2 theta	I (%)
8,140	10,860	100
5,170	17,137	80
4,330	20,495	40
4,280	20,737	90
3,730	23,836	80
3,600	24,710	80
3,230	27,594	90
3,220	27,681	90
3,130	28,494	60
3,040	29,356	60
3,010	29,655	60
2,969	30,075	40
2,834	31,544	40
2,790	32,054	10
2,751	32,521	20
2,684	33,357	20
2,625	34,129	40
2,550	35,165	40
2,510	35,744	20
2,467	36,389	60
2,433	36,915	60
2,384	37,703	10
2,352	38,235	80
2,253	39,985	50
2,205	40,894	50
2,156	41,867	50
2,060	43,917	40
2,020	44,833	40
1,985	45,668	50
1,964	46,184	10
1,935	46,917	10
1,911	47,543	40
1,901	47,808	20
1,875	48,514	50
1,855	49,071	40
1,797	50,765	20
1,733	52,781	20
1,712	53,480	40
1,690	54,233	10
1,669	54,972	20
1,642	55,955	50
1,612	57,091	20

1,583	58,236	10
1,573	58,642	10
1,558	59,262	10
1,544	59,854	40
1,523	60,766	40
1,516	61,076	40
1,484	62,540	40
1,466	63,396	20
1,463	63,541	20
1,442	64,578	40
1,390	67,307	20

ZnO (nº ficha patrón = 5-0664)

d (Å)	° 2 theta	I (%)
2,816	31,751	71
2,602	34,44	56
2,476	36,252	100
1,911	47,543	29
1,626	56,555	40
1,477	62,87	35
1,407	66,388	6
1,379	67,917	28
1,359	69,057	14
1,301	72,61	3

Zn(OH)₂ 0,5 H₂O (nº ficha patrón = 38-385)

d (Å)	° 2 theta	I (%)
8,500	10,399	100
6,190	14,297	100
5,750	15,398	60
5,680	15,589	80
5,470	16,191	20
5,140	17,238	60
4,750	18,666	20
4,380	20,258	40
4,280	20,737	60
4,220	21,035	60
4,040	21,984	40
3,700	24,033	20
3,610	24,641	20
3,310	26,914	100

3,210	27,769	80
3,110	28,681	80
3,080	28,967	20
3,000	29,757	100
2,900	30,808	60
2,838	31,498	80
2,829	31,601	60
2,748	32,558	20
2,728	32,803	20
2,608	34,358	60
2,562	34,995	40
2,437	36,853	60
2,418	37,153	40
2,390	37,604	40
2,340	38,439	40
2,300	39,135	60
2,220	40,606	80
2,189	41,207	80
2,111	42,803	40
2,046	44,233	20
