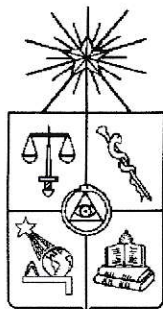


UCH-FC
Q. Ambiental
R 457
C.1



**“INVESTIGACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL A PARTIR DE
ACEITES Y ÁCIDOS GRASOS COMESTIBLES”**

Seminario de Título entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de
QUIMICO AMBIENTAL

JESSICA ALEJANDRA REYES SEREÑO

Profesor Patrocinante y Director Seminario de Título:

Dr. Fernando Castañeda M.

Co-director Seminario de Título:

Dr. Claudio Terraza I.



Octubre, 2003

PRÓLOGO

Este Seminario de Título fue patrocinado y financiado por el proyecto FONTEC N°201-2964 titulado “Investigación y Desarrollo de Planta Piloto para la producción de Biodiesel a partir de Aceites y Ácidos Grasos Comestibles”. Para la ejecución de este Seminario, en la industria INGRAS Ltda. se construyó y equipó un Laboratorio de Química Orgánica para en una primera etapa hacer un estudio a nivel de laboratorio que permitiera un posterior escalamiento de los resultados a nivel de planta piloto. En la organización y puesta en marcha de éste laboratorio, la autora de este seminario de título participó activamente.

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna

JESSICA ALEJANDRA REYES SEREÑO

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental en el mes de Octubre de 2003.

Directores de Seminario de Título:

Dr. Fernando Castañeda M.

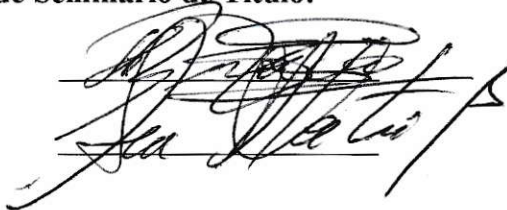


Dr. Claudio Terraza

Comisión de Evaluación de Seminario de Título:

M. Cs. Héctor Bravo

Dr. Aurelio San Martín



AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a todos los que han colaborado de una u otra forma en la elaboración de éste trabajo: al profesor Dr. Fernando Castañeda por su ayuda y apoyo constante; al proyecto FONTEC N° 201-2964 y a la industria Ingras Ltda. A la Sra. Soledad Saitúa por la colaboración, apoyo e información profesional y personal prestada durante este periodo.

A la profesora Sylvia Copaja, por su apoyo permanente durante los años de estudiante.

A mis amigas de siempre de estos largos años de Universidad: Alejandra, María Luz, Carolina y Rosario.

Por último, pero el principal agradecimiento a Dios y a mi familia: mis padres y hermanas que siempre han creído en mi, me han apoyado y estado conmigo en todo momento.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Biodiesel	2
1.2 Elaboración de Biodiesel	4
1.2.1 Características del catalizador utilizado	7
1.2.2 Características del alcohol utilizado	15
1.2.3 Características del aceite empleado	17
1.2.4 Producción de glicerina	19
1.3 Objetivos	20
1.3.1 Objetivos generales	20
1.3.2 Objetivos específicos	20
1.4 Hipótesis de Trabajo	21
2. MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1 Factores a estudiar	23
2.2 Características de aceites empleados como materia prima y su pretratamiento	26
2.3 Cálculo de rendimientos para la producción de Biodiesel y glicerina	29
2.4 Metodología general de la reacción de transesterificación en medio básico para producir Biodiesel	30
2.4.1 Metodología de la reacción de transesterificación en medio básico para producir Biodiesel a partir de aceites refinados. Descripción de cada	

una de las experiencias	31
2.4.2 Metodología de la reacción de transesterificación en medio básico para producir Biodiesel a partir de aceites ya utilizados. Descripción de cada una de las experiencias	47
2.5 Metodología de la esterificación de los aceites de inversión en medio ácido para producir Biodiesel	82
2.5.1 Metodología de la reacción de esterificación de los aceites de inversión en medio ácido para producir Biodiesel. Descripción de cada una de las experiencias	83
2.6 Determinación del índice de acidez	86
2.7 Instrumentos utilizados	88
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
3.1 Transesterificación en medio básico de aceites vegetales refinados	89
3.2 Transesterificación en medio básico de aceites usados	97
3.3 Producción de Biodiesel por esterificación en medio ácido de aceites de inversión	103
4. CONCLUSIONES	105
5. BIBLIOGRAFÍA	108
ANEXOS	

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del Biodiesel	3
Tabla 2.1 Aceites como materias primas	27
Tabla 2.2 Determinación de índice de acidez. Cantidad de muestra y de alcohol usado según el rango de ácidos grasos libres presentes	87
Tabla 3.1 Transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico: Obtención de ésteres metílicos (Biodiesel)	90
Tabla 3.2 Estudio del tiempo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico	93
Tabla 3.3 Referencia de índices de refracción y punto de ebullición para algunos ésteres metílicos de ácidos grasos	95
Tabla 3.4 Transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico: Obtención de glicerina	96
Tabla 3.5 Transesterificación de aceites usados en obtención de glicerina y Biodiesel	99-100
Tabla 3.6 Esterificación de aceites de inversión en medio ácido	104

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de un triglicérido y de un éster metílico	5
Figura 1.2 Etapas de obtención de Biodiesel por vía directa	6
Figura 1.3 Obtención de Biodiesel por transesterificación de triglicéridos	6
Figura 1.4 Química de la transesterificación de aceites vegetales	7
Figura 1.5 Competencia existente entre transesterificación y saponificación	9
Figura 1.6 Reacción de esterificación ácida	11
Figura 1.7 Mecanismo de reacción de transesterificación en medio básico	12
Figura 1.8 Mecanismo de reacción de transesterificación en medio ácido	13

RESUMEN

Los ésteres metílicos de ácidos grasos, obtenidos a partir de aceites vegetales, se presentan como una alternativa en el uso de los combustibles Diesel. Ellos se conocen como Biodiesels y ofrecen importantes implicaciones económicas, ecológicas y energéticas.

El Biodiesel se puede obtener por una transesterificación catalizada por bases a partir de aceites refinados o de aceites usados de fritura como materias primas.

Por otra parte, el Biodiesel también se puede producir a partir de los “aceites de inversión” los cuales debido a un alto contenido de ácidos grasos libres, sufren una simultánea alcoholisis y esterificación catalizadas por ácidos.

En éste trabajo se estudian además las variables que afectan la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos en la transesterificación de los aceites vegetales. El estudio de estas variables comprende el tipo de catalizador empleado, la relación molar entre el alcohol y el aceite vegetal, el efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre la formación de ésteres y el efecto de la humedad y el contenido de ácidos grasos libres en la producción de Biodiesel.

Aunque los ésteres metílicos de ácidos grasos corresponden al producto mayoritario obtenido en la transesterificación, la recuperación de glicerina como co-producto es importante por razones económicas.

La optimización de las condiciones empleadas en la transesterificación genera un 84 % y un 72 % de Biodiesel, a partir de aceites vegetales refinados y de aceites reciclados de fritura, respectivamente.

Los aceites de inversión, en cambio, no producen más de un 54 % de ésteres metílicos puros al emplear como metódica la esterificación catalizada por ácidos.

La alcoholísis catalizadas por bases también lleva a la obtención, como mejor resultado, de un 51 % y un 67 % de rendimientos de glicerina cuando se emplean aceites refinados y aceites de fritura, respectivamente, como materias primas.

Los resultados obtenidos en este trabajo permitirán el escalamiento y construcción de una planta piloto que permita la producción industria de Biodiesel y glicerina.

SUMMARY

Fatty esters from vegetable oils have shown promise as alternative Diesel fuels and they are known as Biodiesels.

The fatty acid methyl esters as diesel fuel have important economic, ecological and energetic implications.

The Biodiesel can be obtained by a base-catalyzed transesterification from refined or used frying oils as starting materials.

On the other hand, Biodiesel can also be produced from the so called "inversion oils" which, because of their high free fatty acid content, undergo a simultaneous acid-catalyzed alcoholysis and esterification.

In this work, the variables affecting the yields of fatty methyl esters from transesterified vegetable oils are also studied.

Transesterification reaction variables that affect yield and purity of the product esters include type of catalyst, molar ratio of alcohol to vegetable oil, effect of reaction time and temperature on ester formation and effect of moisture and free fatty acid contents on Biodiesel production.

Although the fatty ester is major product obtained by transesterification, recovery of glycerol as a by-product is important by economic purposes.

After optimization of transesterification reaction conditions, refined vegetable oils and recycled cooking oils generate Biodiesel as a 84 % and 72 % yield,

respectively. Instead, inversion oils yield no more than 54 % of pure methyl esters by acid-catalyzed esterification.

As best result, the base-catalyzed transesterification can also produce a 51 % yield of glycerol from refined oils and a 67 % yield from used frying oils as starting materials.

The results obtained in this work will allow the scaling and building of a pilot plant in order to produce Biodiesel and glycerol.

INTRODUCCIÓN

El gradual decaimiento de las reservas mundiales disponibles de petróleo, el elevado costo alcanzado por los derivados de éste, la necesidad de cubrir las crecientes necesidades energéticas y el control de las emisiones, hacen imprescindible explorar nuevas fuentes renovables de energía.

La crisis petrolera mundial de 1973 y más tarde la de 1979 revelaron con claridad que en determinadas circunstancias la dependencia de una única materia prima puede conducir a situaciones extremadamente difíciles. Fue durante éstos años cuando fueron incrementadas las investigaciones para encontrar fuentes de energía económicas que sustituyeran a los gasóleos en motores Diesel, calderas y otros sistemas de producción de calor. Para permitir nuevas dependencias es esencial que los combustibles alternativos sean derivados de fuentes naturales. Estos requerimientos han enfocado la atención a biocombustibles originados de aceites vegetales como sustitutos de combustibles.¹

El concepto de usar aceites vegetales como combustibles de motor data de 1895, cuando Rudolf Diesel empleó aceite de maní como combustible en sus motores. Si bien con el uso de un aceite vegetal como combustible para motores Diesel de inyección directa se reduce el humo y el particulado, en general se presentan problemas debido principalmente a su alta viscosidad, tales como una baja atomización, elevando así los depósitos de carbón, formando resinas durante la combustión del triglicérido en el motor

y generando sedimentos en los inyectores, válvulas y pistones lo que a corto plazo se traduce en daños en el motor.

Adaptar el combustible al motor es preferible a adaptar el motor al combustible, lo que sería necesario si se empleara el aceite vegetal sin alteración. La disminución de la viscosidad de aceites vegetales se puede conseguir de distintas maneras: mediante la adición de depresores de viscosidad, al agregar el aceite mezclado con combustible diesel, usando emulsiones de aceites vegetales con alcohol o bien realizando una modificación química al aceite vegetal transformándolo en un éster de menor viscosidad.

1.1 BIODIESEL

En 1980, en Sudáfrica, se produjo como combustible ésteres metílicos de ácidos grasos, llamado Biodiesel, a partir de aceite de maravilla, mostrando ser un efectivo combustible para motores diesel. A partir de entonces, muchos países han incrementado el número de experimentos sobre estos combustibles que los llevan a cabo, inicialmente en Australia y Alemania, luego Bélgica, Italia, Suiza y el Reino Unido. En los distintos países este combustible toma diferentes nombres tales como “Diester” y “Bio-gazole” en Francia, “Diesel-bi” en Francia e Italia, “Bio-diesel” en Reino Unido, “Eko-diesel” en Alemania y Austria.² Actualmente Estados Unidos también lo produce y comercializa.

La principal ventaja del Biodiesel sobre el aceite sin tratamiento es que presenta similares características al diesel. En tabla 1.1 se muestran algunas características físicas y químicas esenciales del Biodiesel y Diesel.

Tabla 1.1² Propiedades físicas y químicas del Biodiesel.

Propiedad	Biodiesel	Combustible Diesel
Gravedad específica (15°C)	0,88	0,83 a 0,86
Número de cetano	51	≥ 49*
Temperatura de filtrabilidad (°C)	-12 a -15	≤ -15*
LCV (MJ/l)	33,2	35,3 a 36,3
Viscosidad a 20°C (CSt)	7,2	≤ 9,5*
Flash Point (°C)	185	≥ 55*

* Especificaciones francesas oficiales y/o de federación industrial.

En esta tabla, algunos de los puntos más importantes a considerar son:

- El Biodiesel presenta un número cetano similar al presentado por el gas oil. El número cetano se define como el tiempo transcurrido desde que el carburante alcanza las condiciones críticas de presión y temperatura hasta que se produce su autoinflamación (es una medida de la calidad de ignición del combustible).
- El poder calorífico inferior (LCV) es un 15% más bajo en el Biodiesel, debido principalmente a su contenido de oxígeno (10 a 11%). Esta ligera pérdida que viene compensada por un pequeño aumento en el consumo del motor, solo resulta significativa si la proporción de Biodiesel en mezclas con combustible Diesel supera el 30%.³
- El flash point del Biodiesel en tanto, es bastante superior al del combustible Diesel. El flash point o punto de inflamabilidad, corresponde a la temperatura a la que una sustancia libera vapores en cantidades suficientes para que la mezcla de vapor y aire sobre su superficie propague una llama a partir del contacto con una fuente de

ignición. Esto hace al Biodiesel y sus mezclas con combustible Diesel más seguros de almacenar, de manipular y de usar que el combustible Diesel convencional.⁴

Como se ha mencionado, el Biodiesel puede ser usado solo o mezclado con combustible Diesel. La mezcla más común es 20% de Biodiesel y 80% de petróleo Diesel o "B-20"; un test de emisores de una mezcla de este tipo demostró que en relación a un combustible Diesel común las emisiones de material particulado se reducen en un 26,8%, las de CO en 72,8%, las de HC_{tot} en 73,2%.⁵

Otras ventajas que resaltan diversos investigadores del uso del Biodiesel son:

- No emite sulfuros.⁶
- Produce menos humo.
- Reduce la emisión de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y en particular de los siguientes derivados de comprobada acción cancerígena: fenantreno, benzofluorantreno y benzopirenos.⁴
- La emisión de compuestos de óxidos nitrosos (NO_x) se reducen o aumentan de acuerdo con el desgaste del motor y la calibración de la bomba inyectora.⁴
- Es biodegradable.⁷

1.2 ELABORACIÓN DE BIODIESEL.

Los aceites naturales ya sea de origen vegetal, manteca animal o marino animal son sustancias insolubles en agua que constan predominantemente de triglicéridos. Los ésteres de glicerol o triglicéridos, consisten en ésteres formados por tres moléculas de ácidos grasos y una molécula de glicerina, donde el ácido graso puede ser saturado o

insaturado y puede contener entre 12 y 18 átomos de carbono. El triglicérido de aceites naturales puede estar acompañado de 1 a 3% de ácidos grasos libres, dependiendo de su origen.

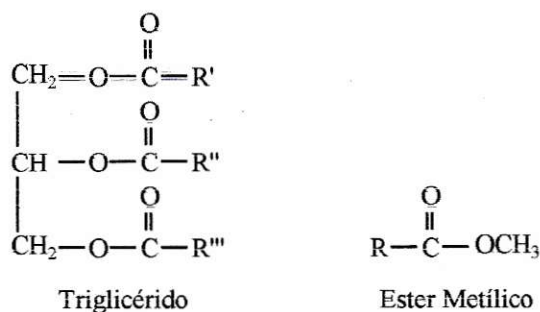


Figura 1.1 Estructura de un triglicérido y un éster metílico.

Estructuralmente, el Biodiesel corresponde a ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos. El peso molecular de una molécula tipo éster es aproximadamente 1/3 de la molécula de triglicérido. Su síntesis puede darse tanto por una vía indirecta como por una directa.

La vía indirecta comprende tres etapas: primero una saponificación de los triglicéridos presentes en aceites y grasas, para formar jabones y glicerina; luego una neutralización en medio ácido del jabón para generar un ácido libre (aceite de inversión) y por último una esterificación del ácido graso libre con metanol en presencia de catalizadores generalmente de tipo ácidos.⁸ El esquema general de estos procesos se muestra en la figura 1.2.

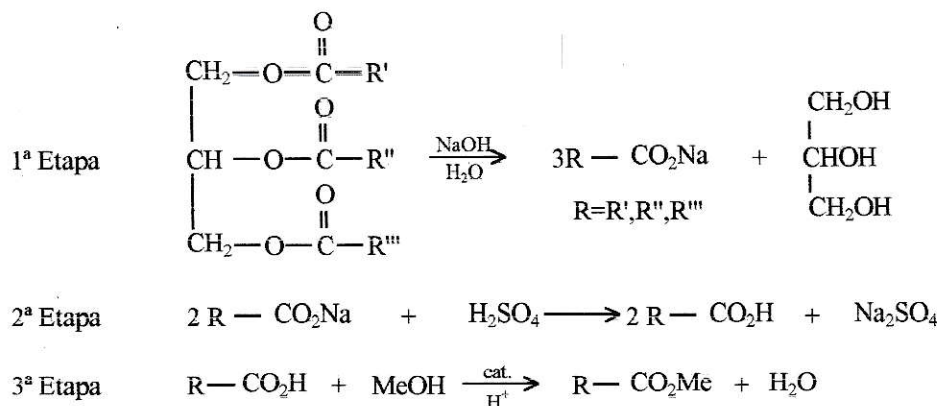


Figura 1.2 Etapas de obtención de Biodiesel por vía indirecta.

La vía directa de síntesis de Biodiesel es mediante una transesterificación. Por razones prácticas y económicas ésta vía ha sido estudiada intensivamente y ha tenido un amplio desarrollo. La transesterificación (también llamada alcoholólisis) es la interacción entre el triglicérido de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para generar un éster y glicerina:

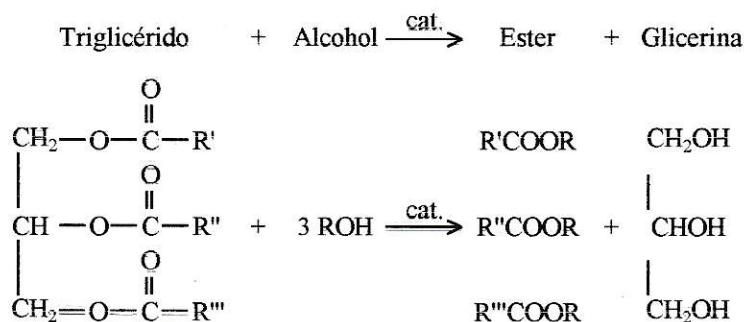


Figura 1.3 Obtención de Biodiesel por transesterificación de triglicérido.

La Ley de Hess establece que la reacción de transesterificación ocurre debido a que los alquil ésteres son energéticamente más estables que los triglicéridos. La estabilidad de los alquil ésteres aumenta cuando el peso molecular del alcohol usado disminuye. Se ha informado que la alcoholisis es un proceso que transcurre por etapas, en las cuales se encuentran presentes mono, di y triglicéridos como coproductos al término de la reacción. Las reacciones son consecutivas y reversibles:⁹

Reacción Total



Reacciones en pasos:

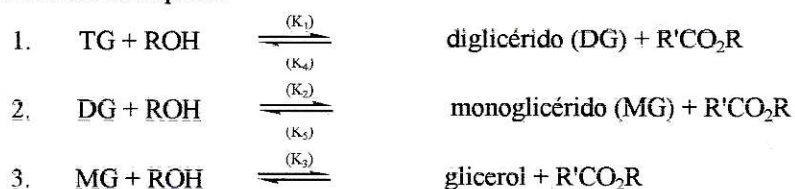


Figura 1.4 Química de la transesterificación de aceites vegetales.

A continuación se estudiarán las características de los reactivos y catalizadores empleados en la reacción de transesterificación para la producción de Biodiesel.

1.2.1 Características del Catalizador Utilizado.

Los catalizadores para la transesterificación pueden ser básicos (hidróxidos alcalinos, alcóxidos de sodio, óxidos, carbonatos, intercambiadores aniónicos); ácidos (ácidos minerales, ácido sulfónico, p-toluensulfónico, trifluoruro de boro, intercambiadores catiónicos); metálicos y enzimas (lipasas).

a. Catálisis Básica:

Entre los catalizadores básicos más estudiados se tiene el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) y alcóxidos de sodio (principalmente metóxido y butóxido de sodio).

En estos procesos la preparación de Biodiesel se realiza al mezclar el aceite o grasa con un exceso de un alcohol de bajo peso molecular monovalente^{10,11} en presencia del catalizador básico, con agitación y una posterior decantación tras lo cual la mezcla da paso a la formación de una fase superior compuesta por ésteres metílicos de ácidos grasos y a una fase inferior compuesta por glicerol y jabones de ácidos grasos. El glicerol, coproducto de esta reacción no es miscible con los ésteres metílicos y se separa.

Al usar un catalizador alcalino es necesario lograr un mínimo porcentaje de formación de jabón ya que el grado de transesterificación del glicérido es función de la competencia existente entre la velocidad de intercambio del glicérido y el alcohol y la velocidad de saponificación del glicérido por el alcali libre (Figura 1.5). El contenido de jabón puede verse incrementado con un aumento de la concentración de catalizador alcalino, con un incremento de la temperatura de reacción, con un mayor tiempo de reacción y con un aumento del contenido de agua presente.¹²

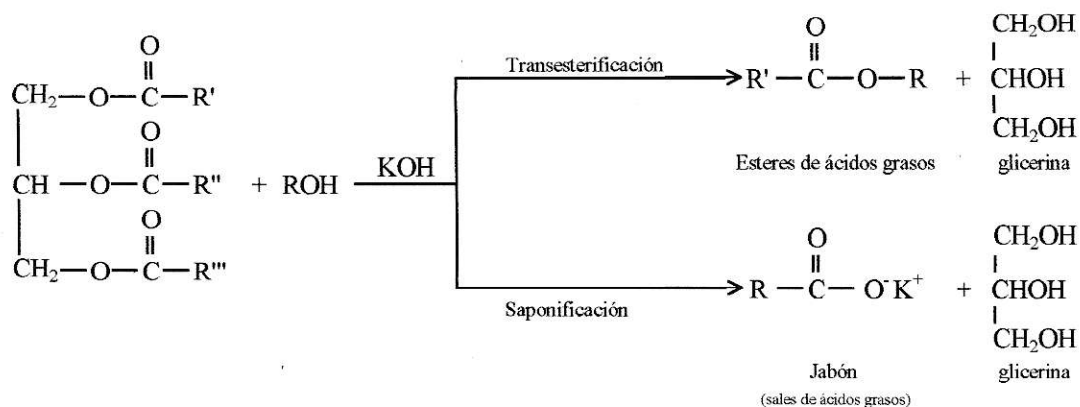


Figura 1.5 Competencia existente entre transesterificación y saponificación.

Diversos estudios han demostrado que la transesterificación catalizada por álcali es exitosa si la grasa presenta un pH aproximadamente neutro y si la mezcla de reacción es sustancialmente anhidra,^{5,13,14} esto se debe a que la presencia de ácidos grasos libres en el medio y la humedad retardan la reacción. Cantidades tan pequeñas como 0,3% de agua en el medio de reacción pueden reducir la producción de glicerol por consumo del catalizador. Los catalizadores básicos utilizados deben mantenerse en estado anhidro ya que el prolongado contacto con aire puede disminuir su efectividad al interactuar con humedad y CO₂. Ante esto, se propone el uso, en el desarrollo de la transesterificación, de una atmósfera de nitrógeno para excluir la humedad y prevenir la oxidación del aceite,¹⁴ medida difícil de llevar a cabo si se pretende una producción del Biodiesel a gran escala.

La presencia de ácidos grasos libres puede llegar a desactivar a un catalizador alcalino. Si el medio es muy ácido la adición de más catalizador compensa el aumento de acidez pero como ya se indicó los jabones resultantes causan un aumento en la

viscosidad y la formación de una estructura tipo gel que retarda e interfiere en la separación de la fase de glicerina.

Entre los catalizadores alcalinos mencionados, los más efectivos son los alcóxidos metálicos, los cuales pueden ser útiles incluso a temperaturas tan bajas como 0°C,¹⁵ sin embargo son más caros y más tóxicos lo que hace que su manipulación sea más compleja.

Los catalizadores comercialmente más utilizados son los hidróxidos alcalinos debido principalmente a su bajo costo, a que sus tiempos de reacción son muy cortos y a que presentan condiciones de reacción suaves. Se ha indicado que el KOH es más adecuado que el NaOH debido a que la fase glicerina es separada más rápidamente.¹³

Estudios han demostrado que en aceites vegetales puros la concentración óptima de KOH es de 1% (calculado en base al peso de aceite usado) y que un aumento en la concentración del catalizador no proporciona mejoras significativas.¹³

b. Catálisis Ácida:

Los catalizadores de transesterificación ácidos más comunes son ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluensulfónico, trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de hierro, bromuro de hierro, zeolitas y arcillas.^{13,16}

Es apropiado realizar una catálisis ácida cuando se cuenta con aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres¹² ya que en forma paralela a la alcoholisis cualquier ácido graso libre presente puede ser esterificado:

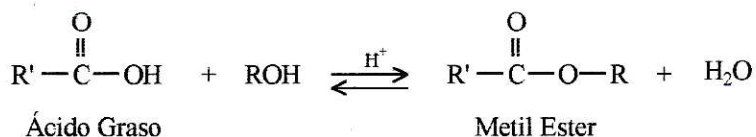


Figura 1.6 Reacción de esterificación ácida.

La posición del equilibrio controla la cantidad de éster metílico que se forma, y el agua formada favorece la reversibilidad de la reacción, por lo tanto, el rendimiento de la reacción depende en gran parte de la eliminación del exceso de agua de la mezcla de reacción a medida que ésta se forma.

Trabajar con catalizadores ácidos presenta la desventaja de requerir una alta temperatura (sobre 100°C) y una alta presión. Si la transesterificación se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura normales, el tiempo de reacción es bastante largo, variando de 3 a 48 horas.

El uso de catalizadores tales como H_2SO_4 , requiere materiales de equipamiento más costosos, ya que presenta una acción corrosiva sobre el acero inoxidable al trabajar a elevadas temperaturas.^{9,13}

Se ha demostrado que la concentración óptima de H_2SO_4 para ser usado como catalizador con aceites vegetales puros es de 1,5% (en relación a la masa de aceite).

Algunas consideraciones mecánicas a tener presente en ambos tipos de catálisis son:

- El efecto de ambos catalizadores dependerá de la nucleofilia del agente atacante, de la polarización del grupo carbonilo involucrado y de la facilidad para remover el grupo sustituido.
- La reacción catalizada por base es un ejemplo clásico de una adición nucleofílica en el carbono carbonílico seguida de una eliminación. El ión alcóxido es suficientemente nucleofílico para atacar el carbono del grupo carbonilo del éster. La expulsión del ión alcóxido que originalmente se encontraba en el éster, proporciona el producto de transesterificación (Figura 1.7).

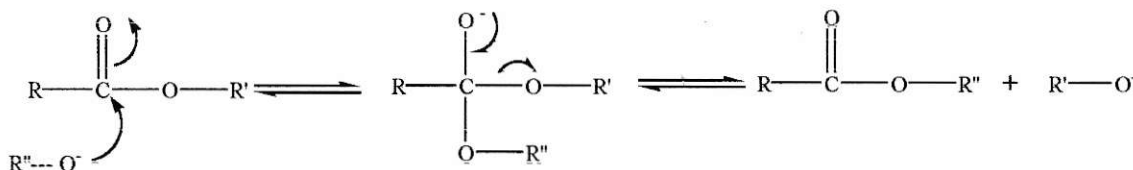


Figura 1.7 Mecanismo de reacción de transesterificación en medio básico.

La transesterificación catalizada por ácido mecanísticamente corresponde a una Adición-Eliminación (Figura 1.8). En una primera etapa ocurre la protonación del grupo carbonilo del éster lo cual aumenta la reactividad electrofílica del carbono carbonílico. Posteriormente una molécula del alcohol provoca la adición nucleofílica al carbono carbonílico. El grupo alcoxi original es protonado lo cual facilita su eliminación con regeneración del grupo carbonilo.

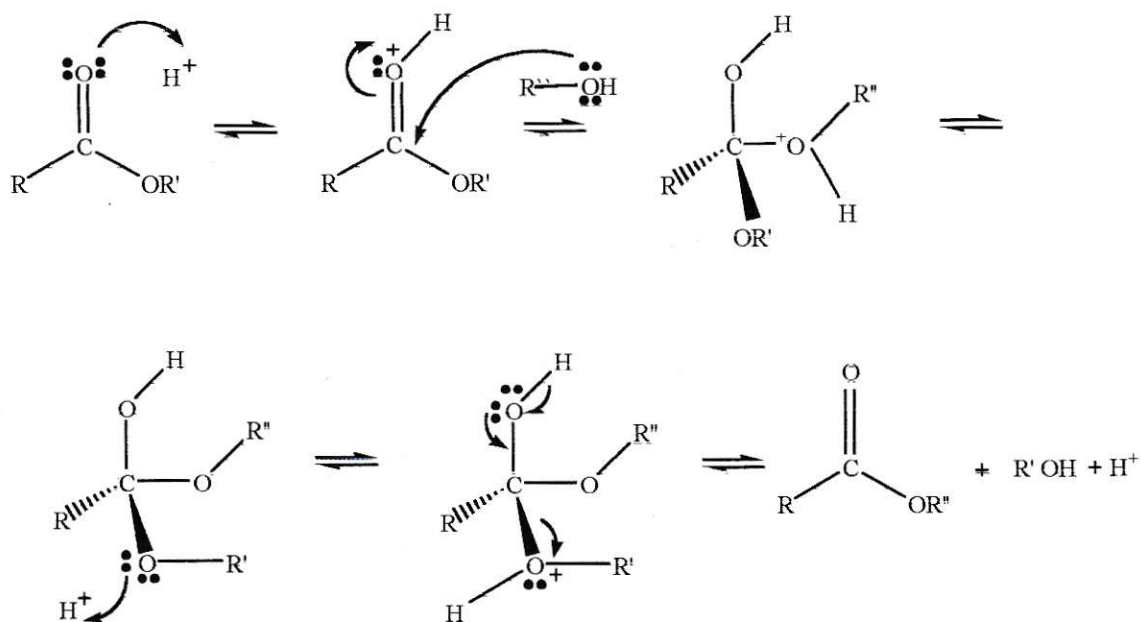


Figura 1.8 Mecanismo de reacción de transesterificación en medio ácido.

- Las reacciones catalizadas por base son considerablemente más rápidas que aquellas catalizadas por ácidos.
- El catalizador alcalino es menos corrosivo para un equipamiento químico industrial.
- La alcoholisis catalizada por ácidos generalmente requiere altas temperaturas, mientras que la alcoholisis catalizada por bases puede ser conducida a temperatura ambiente o a temperaturas próximas al punto de ebullición del alcohol utilizado. La naturaleza del aceite empleado influye en la elección de la temperatura a emplear.

Freedman¹⁴ empleando aceite de soya refinado como sustrato, una relación metanol/aceite 6/1 y 1% de catalizador NaOH, después de 0,1 hora de reacción en experiencias realizadas a 60, 45 y 32 °C, encontró rendimientos de ésteres metílicos de 94%, 87% y 64% respectivamente, demostrando la influencia de la temperatura

sobre la conversión del éster. Sin embargo después de 1 hora de reacción, la formación de ésteres metílicos fue prácticamente la misma demostrando de esta forma, la influencia del tiempo en la reacción.

- Los ácidos grasos libres no se convierten en sales cuando se usan catalizadores ácidos, como ocurre en una catálisis básica.

c. Catalizadores Metálicos:

El uso de catalizadores heterogéneos en reacciones de transesterificación no es novedoso y presenta la ventaja de producir ésteres y glicerina libres de catalizador, permitiendo así una fácil purificación.^{17,18}

Se han descrito procesos que utilizan catalizadores heterogéneos haciendo uso de “camas fijas”. Algunos emplean alúmina o una mezcla de alúmina y óxido de hierro, a través de las cuales el aceite se inyecta, generalmente a una velocidad de flujo muy baja, esto no es apropiado para requerimientos industriales; otros utilizan óxidos de zinc o silicatos de zinc a temperaturas entre 250 y 280 °C y presiones de al menos 100 bar, pero por razones toxicológicas el catalizador no puede permanecer en el producto después de la transesterificación y en su remoción se incurre en considerables costos adicionales. Además, al usar este tipo de catalizador, se pueden formar jabones dadas las altas temperaturas empleadas.

También se han empleado catalizadores basados en óxidos de zinc, mezclas de óxidos de zinc/alúmina y aluminatos de zinc, con los cuales es posible la producción de Biodiesel con el uso de alcoholes de mayor peso molecular que el metanol.

d. Catálisis Enzimática:

El uso de catalizadores biológicos en transesterificación de ácidos grasos para producir ésteres metílicos, es tema de recientes estudios.¹⁹⁻²¹

Los biocatalizadores utilizados son distintos tipos de enzimas lipasas y según se ha informado, su uso permite una fácil recuperación del glicerol, mínimos residuos como desechos, reciclaje del catalizador, uso de aceites con altos contenidos de ácidos grasos, bajas temperaturas de reacción y una alta conversión a alquil ésteres.

Al utilizar lipasas, la presencia de agua en el medio, retarda la conversión a éster cuando se usa como sustrato el metanol pero promueve su formación cuando alcoholes secundarios son empleados.¹⁹

Entre las dificultades que presenta la utilización de enzimas como catalizadores para la producción de Biodiesel, se encuentra que se requiere muchas más horas de reacción que cuando se usan bases fuertes (aproximadamente 36 horas para completar la reacción). Además, las lipasas tienen un precio demasiado alto como para ser empleado en escala industrial.

1.2.2 Características del Alcohol Utilizado.

Es importante considerar el efecto que las relaciones molares tienen en el rendimiento de la reacción, siendo la razón molar alcohol/aceite un factor importante en la eficiencia de la transesterificación.

Como se aprecia en la Figura 1.3, la estequiometría de la transesterificación requiere tres moles de alcohol por mol de triglicérido para generar tres moles de éster de ácido graso y un mol de glicerina. Sin embargo, en el transcurso de la reacción a cierta

temperatura, el calentamiento de la mezcla de reacción que contiene ésteres de alquilo, glicerina y mono o diglicéridos puede resultar en la reversión de la reacción hacia glicéridos y alcohol, especialmente bajo la continua remoción del alcohol por volatilización. Además se comprobó que la presencia de mono y diglicéridos aumenta al emplear una baja proporción de alcohol y cortos tiempos de reacción.¹⁴ Por tal razón, el alcohol debe ser añadido en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos de la transesterificación.

En 1942 Bradshaw²² informó que empleando catalizadores alcalinos, una razón molar de alcohol/aceite de 4,8/1 induce un 98% de conversión y que razones mayores que 5,25/1 interferían con la separación de fases entre los ésteres metílicos y la glicerina y agregaba gastos inútiles a la separación. En contraste, otras investigaciones¹⁴ obtuvieron altas conversiones con una razón molar de 6/1. En transesterificaciones catalizadas por ácidos (H_2SO_4), en tanto, se logró una conversión satisfactoria con una razón molar alcohol/aceite de 30/1. Otros investigadores han usado altas razones molares como 45/1 en reacciones catalizadas por ácidos cuando los triglicéridos tienen un alto contenido de ácidos grasos libres.

Los alcoholes alifáticos de cadena corta son preferiblemente empleados, cuando son saturados, entre los que se tiene metanol, etanol, propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, alcohol butírico secundario, alcohol butírico terciario. Estos alcoholes pueden usarse puros o mezclados con otros.^{13,23}

Se ha probado que los alcoholes de cadena ramificada reaccionan más lento que sus homólogos lineales,¹³ por su impedimento estérico y que mientras menor es el número de carbonos en el alcohol mayor es el rendimiento. Esto se apreció al comparar

la reacción con metanol y con butanol, notando la formación más rápida del éster en el primer caso, sin observar variaciones en la formación de mono o diglicéridos. El pequeño tamaño de la molécula de metanol en relación con la de butanol puede facilitar el ataque simultáneo del alcohol sobre las tres cadenas del triglicérido. Por otra parte, la mayor polaridad del metoxianión comparada con la del butoxianión puede promover este ataque sobre el grupo carbonilo del éster.⁹

Lo anterior junto al hecho de que los precios de los alcoholes superiores son considerablemente mayores que el metanol, hacen de éste el alcohol más utilizado en transesterificaciones a nivel industrial. En general en este tipo de procesos a gran escala la recuperación del metanol es un paso importante.

1.2.3 Características del aceite empleado.

En la actualidad la mayor cantidad de Biodiesel fabricado a nivel mundial procede de aceites vegetales refinados, tales como aceites de girasol, soya, palma, coco y colza. De hecho en Europa, principalmente en Francia, se destina un gran número de hectáreas de plantaciones de colza, ya que es la oleaginosa existente más económica para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos. También pueden ser transesterificados los aceites crudos pero requieren de una degomificación y filtración previa.

La mayoría de los aceites vegetales contienen un grupo de ácidos grasos comunes saturados como el ácido esteárico o no saturados como el ácido oleico, linoleico y algunas veces el linolénico. Según su origen y procedimiento de purificación, los aceites refinados pueden contener hasta un 3% de ácidos grasos libres,

con valores normales que promedian un 0,5%. En esta mínima proporción los ácidos grasos libres no interfieren mayormente en las transesterificaciones catalizadas por bases. Sin embargo, si las cantidades de ácidos grasos libres fueran mayores se recomienda utilizar la catálisis ácida ya que un alto contenido de éstos puede llegar a desactivar a un catalizador alcalino.

El relativamente alto precio de aceites vegetales sumado a que la limitada disponibilidad de tierras de cultivo puede dar lugar a competencias con la industria alimenticia, esto ha llevado a considerar a los aceites de desecho como posibles fuentes de materias primas para la producción de Biodiesel.

Existe un gran número posible de fuentes de aceites vegetales y grasas animales de desecho. Entre otras se tiene: desechos de plantas faenadoras de carne, de plantas procesadoras de alimentos, de aceites combustibles gastados y aceites y mantecas utilizados en procesos de fritura.

Cuando se utilizan aceites refinados en procesos de fritura, las altas temperaturas, que generalmente alcanzan entre 160 y 180°C, pueden ocasionar cambios químicos y físicos. Así los aceites pueden sufrir:

- Descomposiciones térmicas que iniciadas por radicales libres pueden dar lugar a la formación de compuestos cíclicos y a polimerizaciones.
- Reacciones oxidativas, las cuales también pueden ser iniciadas por radicales libres. Las reacciones con oxígeno pueden dar lugar a la formación de radicales peróxidos e hidroperóxidos. La descomposición a hidroxiperóxidos puede dar lugar a la formación de aldehidos volátiles y ácidos. En presencia de exceso de oxígeno los

radicales alcóxidos y peróxidos pueden ser transformados a compuestos polimerizados y de bajo peso molecular.

- Reacciones hidrolíticas, dado que la materia orgánica sometida a procesos de fritura tiene un alto contenido de agua la que pasa al aceite y puede provocar la hidrólisis de los triglicéridos, aumentando así el contenido de ácidos grasos libres.^{5,12,24}

Como resultado de estos cambios se forman típicas burbujas, el aceite cambia su coloración original, aumentando su viscosidad y densidad.

Ante esto, previo a la transesterificación se hace necesario realizar un tratamiento del aceite de fritura a utilizar, de manera de remover los ácidos grasos libres, secar y eliminar trozos de comida y material particulado que pudieran contener.

1.2.4 Producción de glicerina

El proceso de transesterificación, además de Biodiesel, produce como coproducto una fase rica en glicerol, la cual puede ser purificada por destilación a presión reducida.

En contraste con la estequiometría esperada, se puede encontrar que la cantidad de glicerina generada sea mayor que la cantidad de ésteres metílicos producida. Esto dependerá de la cantidad de agua presente y de las condiciones extremas de tiempo y temperatura del proceso, lo cual favorecerá una hidrólisis alcalina o saponificación que, se desarrollará como reacción secundaria, para producir de igual forma glicerina pero formando jabones en vez de ésteres metílicos (Figura 1.5).

Así, la fase de glicerol apartada del proceso de producción de Biodiesel puede contener además pequeñas cantidades de jabón, impurezas del aceite original, fracciones de catalizador y metanol.

Se ha informado, que al igual que el Biodiesel, el rendimiento de glicerina depende de la relación molar alcohol/aceite, obteniéndose altos rendimientos con una razón 6/1.¹⁴

El tratamiento de esta fase se realiza generalmente mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico^{10,22,23} obteniéndose así glicerina cruda o técnica. En operaciones más sofisticadas, la glicerina es destilada a presión reducida para obtenerla de una mayor pureza, la que puede ser empleada en distintos mercados, tales como en la industria química, cosmética y farmacéutica.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivos Generales

Este trabajo tiene como finalidad la obtención económica de un combustible menos contaminante que los actualmente utilizados derivados del petróleo, a partir de distintos tipos de aceites. Por otra parte se propone generar glicerina como coproducto y purificarla para obtener un material importante en la industria química y farmacéutica.

La rentabilidad económica del proceso estaría dada por la utilización de aceites vegetales usados (aceites de fritura) y aceites de inversión.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Se sintetizarán ésteres metílicos de ácidos grasos por transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales con metanol y bajo catálisis básica.

- En primera instancia se realizará la transesterificación de aceites refinados con el propósito de estandarizar las condiciones de reacción estudiando las diversas variables que afectan el curso de la reacción.
- Se sintetizarán ésteres metílicos de ácidos grasos por transesterificación directa de aceites usados en frituras utilizando las condiciones de estandarización ya estudiadas.
- Se estudiará la producción de Biodiesel a partir de aceites de inversión (aceites con un muy alto contenido de ácidos grasos libres) provenientes de la saponificación de triglicéridos. Los ésteres metílicos de ácidos grasos se generarán por esterificación directa de los ácidos grasos libres con metanol en medio ácido.
- La transesterificación de triglicéridos generará glicerina como coproducto, la cual se separará y purificará convenientemente.

1.4 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Se empleará la transesterificación como vía directa para la obtención de Biodiesel.

Dentro del marco experimental señalado, las hipótesis del presente seminario de título son las siguientes:

- En la producción de Biodiesel, el estudio y control de las variables de reacción tales como la concentración del sustrato, reactivos y catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción, permitirán optimizar la transesterificación de triglicéridos minimizando reacciones competitivas como la saponificación.

- La transesterificación de aceites vegetales será más conveniente realizarla en medio básico que en medio ácido.
- Como coproducto de la transesterificación se obtendrá a la glicerina cuya separación y purificación la convierte en un importante producto comercial.
- El empleo de aceites usados como materia prima debería resultar más rentable que el aceite vegetal refinado.
- Un pretratamiento de los aceites usados para eliminar el material particulado, la humedad y la acidez, llevará a mejores rendimientos de Biodiesel y de glicerina, obtenidos por transesterificación en medio básico.
- Los aceites de inversión constituyen una materia prima de alternativa para la producción de Biodiesel a través de una esterificación en medio ácido.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 FACTORES A ESTUDIAR

En la mayoría de las referencias estudiadas para la transesterificación de grasas y aceites de origen vegetal o animal en ésteres metílicos de ácidos grasos (Biodiesel), se indica como metodología apropiada el uso de catálisis básica, bajas temperaturas a presión atmosférica y cortos tiempos de reacción para la transesterificación. Además, éste proceso deberá considerar tanto la disponibilidad de materias primas e insumos químicos necesarios para la simplicidad y economía de las operaciones realizadas.

Se reconoce una serie de variables que afectan los rendimientos y la pureza de ésteres metílicos de ácidos grasos provenientes de la transesterificación de aceites vegetales. A través del presente estudio se consideraron los siguientes factores:

- Grado de refinamiento del aceite y cantidad de ácidos grasos libres: Los aceites vegetales refinados ya han sufrido un proceso previo de purificación. Como se ha dicho, los aceites refinados pueden contener hasta un 3% de ácidos grasos libres, con valores normales que promedian el 0,5 %, no interfiriendo mayoritariamente con la transesterificación realizada bajo condiciones básicas. Sin embargo, cuando los aceites refinados se usan en procesos de fritura la cantidad de ácidos grasos libres puede aumentar debido al alto contenido de agua presente en los alimentos y a las elevadas temperaturas usadas, pudiendo superar valores de un 15 %. En este trabajo, se realizaron diferentes experiencias con el fin de apreciar el efecto de estos factores

en la producción del Biodiesel. De igual modo, se estudió la forma de aumentar los rendimientos considerando las características propias de las muestras estudiadas.

- Reciclaje de la fase de glicerol: La reacción de metanólisis de triglicéridos bajo catálisis básica para obtener Biodiesel, puede ser incompleta según las condiciones empleadas, llevando en tal caso a la formación de mono y di-glicéridos y a cantidades variables del triglicérido de partida, compuestos que tenderían a quedar en la fase de glicerol apartada tras la transesterificación. Para lograr una mayor formación de los ésteres metílicos de ácidos grasos puede ser necesario repetir el proceso de transesterificación y reincorporar la fase de glicerol separada. En este estudio se estudió el efecto del reciclaje en el rendimiento de ésteres metílicos producidos.
- Efecto de la temperatura sobre la transesterificación: En términos generales la temperatura aumenta la velocidad y la cinética de las reacciones químicas. Sin embargo, cuando en un mismo medio transcurren dos o más reacciones en competencia, según su cinética, la temperatura puede afectar más a un tipo de reacción. En este caso la transesterificación de triglicéridos puede competir con las reacciones de saponificación. Así, se decidió realizar transesterificaciones de triglicéridos a distintas temperaturas y observar su efecto en el rendimiento final de ésteres metílicos.
- Efecto de la base y de la concentración de ésta usada como catalizador: En éste estudio se descartó por razones de orden económico el uso de alcóxidos metálicos como catalizadores de la transesterificación. Aunque hay estudios que demuestran que el metóxido de sodio (CH_3ONa) es muy efectivo como catalizador, su obtención

exige el uso de sodio metálico (Na°) y su estabilidad se ve seriamente afectada por la humedad del aire. Por tales razones, este estudio se concentra en el uso de hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH). Además se estudió el efecto de la concentración del catalizador sobre el rendimiento de Biodiesel.

- Efecto del tiempo en la reacción de transesterificación: Las referencias estudiadas indican que la presencia de mono y di-glicéridos aumenta al emplear cortos tiempos de reacción. Así se estudió y definió el tiempo óptimo a emplear durante las transesterificaciones.
- Efecto de las relaciones molares: Una de las variables más importantes que afecta el rendimiento de los ésteres metílicos es la relación molar entre el alcohol (CH_3OH) y el aceite empleado. Es por esta razón, que en el presente estudio esta variable fue abordada, pues se reconoce que influye en el desplazamiento de equilibrios.
- Obtención de Glicerina: Se estudió la metódica más conveniente para la recuperación de glicerina, importante coproducto de la reacción de transesterificación de triglicéridos.

Con el propósito de estudiar los factores que condicionan la transformación de triglicéridos en ésteres metílicos de ácidos grasos (Biodiesel) a través de la transesterificación en medio básico como vía directa de síntesis, se estimó necesario estudiar estas variables primeramente en reacciones que utilizan aceites vegetales refinados como materia prima (Experiencias I). Una vez estandarizada la metodología de la transesterificación se estudiará la formación de Biodiesel utilizando aceites vegetales usados como aceites de fritura (Experiencias II), reconociendo que en estos

sustratos la presencia de agua y de ácidos grasos libres es mayor. Finalmente, como materia prima de alternativa para el Biodiesel se utilizó “aceites de inversión” (Experiencias III), los cuales ofrecen un contenido muy alto de ácidos grasos libres (sobre 50%), en estos casos se empleó la esterificación en medio ácido como metodología sintética para la obtención de los ésteres metílicos.

A pesar de que la mayoría de las referencias estudiadas no sugieren una purificación de los ésteres metílicos previo a su utilización, en el presente estudio los productos obtenidos fueron purificados. Así, la purificación de Biodiesel y de la glicerina como productos de reacción se realizó destilando a presiones reducidas las cuales no fueron corregidas.

En la reacción de transesterificación de triglicéridos en medio básico, en todas las experiencias la fase de ésteres separada y sin purificar se trató nuevamente con alcohol y catalizador en condiciones similares a las realizadas previamente. Esta operación constituye el reciclaje de la fase de ésteres formada.

En otras experiencias realizadas, además de reciclar la fase de ésteres se recicla en conjunto la fase de glicerol decantada sin ejecutar tratamientos adicionales.

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES EMPLEADOS COMO MATERIA PRIMA Y SU PRETRATAMIENTO.

Los aceites vegetales refinados empleados corresponden a aceites comestibles de maravilla y de soya disponibles en el comercio. Los aceites vegetales “usados”, en tanto, corresponden a aceites de fritura y aceites estabilizados usados, desechados de locales de comida rápida McDonald’s. Los aceites estabilizados son los aceites empleados para

freír los alimentos en este tipo de locales y corresponden a aceites que han sufrido una hidrogenación previa, haciéndolos más estables.

Las distintas partidas de aceites de fritura utilizados mostraron, como se aprecia en la tabla 2.1, no ser homogéneas en el contenido de ácidos grasos libres presentes, ofreciendo valores de Índice de Acidez, I.A. (determinados según Método Oficial Ca 5a-40 A.O.C.S.) que fluctuaron entre 6,3 y 22 mg KOH/g muestra.

Los aceites de inversión se caracterizan por su alta acidez, en este caso la muestra utilizada presentó un I.A. de 87,6 mg KOH/g de muestra, proveniente de los ácidos grasos libres y del exceso de ácido mineral agregado en la acidificación de jabones. En la tabla 2.1 se muestra un resumen de las características de acidez de los aceites utilizados.

Tabla 2.1 Aceites como materias primas.

Tipo de aceite	Aceite		Índice de acidez mg KOH/g muestra
Refinado	Maravilla		0,009
	Soya		0,042
Usado	Fritura	1ª partida	6,3
		2ª partida	22,1
	McDonalds's	1ª partida	9,7
		2ª partida	17,1
		3ª partida	17,3
de Inversión	de Inversión	87,64	

Como sustratos, los aceites vegetales refinados presentan una mayor pureza, mostrando una baja presencia de agua y de ácidos grasos libres. Los aceites “usados”, en cambio, presentan una alto grado de materias contaminantes tales como agua y ácidos grasos libres, junto a materia orgánica y materia o productos de la descomposición

térmica del aceite durante la fritura. Es necesario por lo tanto, realizar un pretratamiento de estos aceites usados, donde la eliminación del agua es importante para minimizar la saponificación como reacción en competencia con la transesterificación. Lo mismo sucede con los aceites de inversión que contienen gran cantidad de agua ocluida.

El agua o humedad puede eliminarse por procesos de secado con agentes deshidratantes tales como sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4 anh.) o cloruro de calcio anhidro (CaCl_2 anh.). Sin embargo, se determinó que el tratamiento térmico a presión reducida era más efectivo y aplicable a un proceso industrial que la desecación con agentes deshidratantes, tanto por el costo de dichos agentes como también por el hecho de que ésta operación obliga a una posterior filtración la cual es lenta y difícil de efectuar.

Los ácidos grasos libres, por su propiedad de tener una alta temperatura de ebullición, similar a la de los triglicéridos, presentan un mayor problema al emplear métodos más complejas y un mayor número de operaciones para su separación. Por esto, pareció razonable efectuar la transesterificación de los triglicéridos en presencia de los ácidos grasos libres, pero neutralizando en alguna forma su competencia por la base (KOH) durante la reacción. El objetivo es entonces, neutralizar todo el ácido graso libre presente, transformándolo en su correspondiente sal, dejando un exceso de hidróxido de potasio para catalizar la metanólisis.

En la determinación del Índice de Acidez fue necesario la valoración de cada partida de aceite recibido. A través de ésta, fue posible conocer la cantidad de ácidos grasos libres presentes y consecuentemente, la cantidad de base requerida para neutralizarlos.

En todas las experiencias realizadas, tanto de aceites refinados como usados, se decidió emplear una segunda transesterificación (reciclaje) para la fase superior de ésteres separados, asegurando una mejor producción de ésteres metílicos, ya que en el caso de los aceites usados, debido al severo tratamiento térmico provocado durante la fritura, el triglicérido puede estar en conjunto con cantidades variables de di- y monoglicéridos que también competirán junto al ácido graso libre por un consumo de la base.

Dada la alta acidez presentada por los aceites de inversión, lo cual significa una alta concentración de ácidos grasos libres, se planificó su conversión a Biodiesel utilizando en una misma metódica dos tipos de reacciones en forma paralela: esterificación de ácidos grasos libres, que correspondió a la reacción principal y la transesterificación de triglicéridos representando la reacción minoritaria. Ambas reacciones se efectuaron empleando ácido sulfúrico concentrado como catalizador. El ácido sulfúrico se empleó en exceso para catalizar las reacciones descritas y para desplazar el equilibrio de la reacción de esterificación por retención del agua formada.

2.3 CÁLCULO DE RENDIMIENTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL Y GLICERINA.

Para los cálculos de rendimiento de producción de Biodiesel en medio básico, los triglicéridos y los ésteres de metilo se expresan como estearato de glicerilo y de metilo respectivamente. Esta aproximación es razonable si se considera el alto peso molecular del estearato de glicerilo (891,5 g/mol) en relación a las mínimas diferencias en peso entre los ácidos esteárico, palmítico, oleico, linoleico y otros. Para calcular los

rendimientos de Biodiesel en medio ácido a partir de aceites de inversión, los ácidos grasos libres se expresan como ácido esteárico (284,5 g/mol).

Se estimó no considerar los procedimientos de cálculo empleados en la industria donde éstos se realizan directamente en relación a la masa inicial de la muestra de aceite tratada. Esta metódica aunque lleva a rendimientos más altos, no considera la estructura química de las materias primas y productos. Particularmente este procedimiento lleva a errores importantes para estimar los rendimientos de productos de bajo peso molecular como la glicerina.

2.4 METODOLOGÍA GENERAL DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO PARA PRODUCIR BIODIESEL.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, una muestra de aceite se trata con hidróxido de potasio disuelto en metanol. Cuando la reacción se desarrolla a temperaturas mayores que la ambiente se emplea un balón de dos bocas de igual volumen pero equipado con un condensador a reflujo. La mezcla se agitó por cierto tiempo después de lo cual se transfirió a un embudo de decantación donde se dejó reposar por 1 hora en espera de la formación de dos fases; logrado esto se realizó la separación de fases.

En todas las experiencias realizadas tanto con aceites refinados como con aceites usados, la fase superior, constituida por ésteres de ácidos grasos, fue nuevamente transferida al matraz o balón de reacción donde se agregó una nueva cantidad de hidróxido de potasio disuelta en metanol. Esta mezcla se agitó nuevamente durante cierto periodo de tiempo. Este paso corresponde a una segunda transesterificación o

reciclaje de la fase ésteres previamente separada. Como variante, se estudia en otras experiencias (Tablas 3.1 y 3.5) reciclaje de la fase de glicerol sin tratamiento adicional.

Una vez terminado el reciclaje la mezcla de reacción es nuevamente decantada para producir una nueva separación de fases.

- Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta fase es neutralizada con ácidos minerales para eliminar la alcalinidad producida en la transesterificación. Después de un tratamiento con agua destilada la mezcla es decantada y las fases separadas. La fase orgánica se purifica por destilación a presión reducida.
- Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutralizó agregando una solución acuosa de ácido cítrico lo cual lleva a una nueva separación de fases donde se elimina la fase ácida inferior. La fase orgánica superior se sometió a sucesivos lavados con agua destilada hasta lograr un pH neutro. Luego se dejó secar con Na_2SO_4 anhidro, para ser filtrada y destilada.

2.4.1 Metodología de la reacción de transesterificación en medio básico para producir Biodiesel a partir de aceites refinados. Descripción de cada una de las experiencias.

I.1 Muestra: Aceite de Maravilla (Chef)

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado con metanol, a 20°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, a 100 g (0,112 mol expresado en estearato de glicerilo) de aceite Chef de maravilla se agrega 1g de KOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a 20°C de temperatura por 40

minutos y luego se transfiere a un embudo de decantación donde se deja reposar por 1 hora en espera de la formación de dos fases; luego la fase glicerina (fase inferior) se separa y pesa obteniendo 10,3 g.

La fase superior constituida por ésteres de ácidos grasos es nuevamente transferida al matraz de reacción donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se agita por 45 min. El total de la fase glicerina separada con anterioridad se agrega nuevamente y la mezcla se agita por 5 minutos antes de ser transferida nuevamente al embudo de decantación donde luego de 1 hora de reposo se produce la separación de fases para obtener 12,5 g de la fase de glicerina.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta fase presenta un pH básico (pH 9) por lo que se agregan gotas de ácido ortofosfórico al 85% hasta alcanzar un pH ligeramente ácido (se llegó a pH 5).

Para pesquisar la existencia de fosfatos, lo que se evidencia al diluir con agua para obtener una solución, 0,5 mL de ésta fase fueron diluidos poco a poco con agua destilada, pero de inmediato se forma una especie jabonosa blanquizca la que no desapareció luego de agregar 1 mL de agua destilada.

La fase de glicerina se filtra difícilmente al vacío lo cual se logra tras 12 horas, utilizando un embudo de criba de vidrio N°3, donde se separan 0,9 g de un sólido de color blanco. Luego se realiza una destilación al vacío del líquido filtrado para obtener 4,2 g (40,7%) de un líquido incoloro (p.e.=133-142 °C/10 mmHg; $n_D^{20}=1,4739$) correspondientes a glicerina.

Tratamiento de la Fase Ésteres: La fase superior constituida por ésteres metílicos de ácidos grasos es neutralizada agregando una solución de 5 g de ácido cítrico disueltos

en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 minutos luego de los cuales se transfiere al embudo de decantación. La separación de fases se logra tras 10 minutos de reposo y se elimina la fase ácida inferior.

La fase orgánica se lava sucesivamente con 3 porciones de 150 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH neutro. Luego la fase orgánica se destila en un evaporador rotatorio para eliminar el posible exceso de metanol. Posteriormente, se deja secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro. La solución se filtra y se lava con éter etílico.

Esta fase se destila al vacío para obtener 83,9 g de un líquido incoloro (p.e.= 172-182°C/5 mmHg; $n_D^{20}=1,4574$), quedando 7,8 g de un residuo de color amarillo opalescente sin destilar. Se obtiene un total de 83,6% de éster metílico expresado en estearato de metilo. La espectroscopia de ^1H -RMN (anexo 3) muestra solamente una señal para los protones metoxílicos a 4 ppm.

I.2i Muestra: Aceite de Soya

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado con metanol, a 20°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Una mezcla compuesta de 100,8 g de aceite de soya y 1,1 g de KOH disuelto en 20 mL de metanol, se agita por 40 minutos a temperatura de 20°C en un matraz Erlenmeyer provisto de agitación magnética. Luego se transfiere a un embudo de decantación y se deja reposar por 1 hora en espera de la formación de dos fases. La fase inferior se separa y se pesa, obteniéndose 9,7 g que corresponde a la fase de glicerina.

La fase superior, correspondiente a ésteres metílicos de ácidos grasos, se transfiere nuevamente al matraz de reacción donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos

en 0,9 mL de metanol. La mezcla se agita por 45 min. luego de los cuales el total de la fase de glicerina separada anteriormente se agrega a la mezcla agitando por otros 5 minutos antes de ser transferida nuevamente al embudo de decantación, donde luego de 1 hora de reposo se separan 11,8 g de la nueva de fase de glicerina.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta fase, que presenta un pH 9, se neutraliza agregando aproximadamente 3,5 mL de ácido clorhídrico al 32%, luego se filtra al vacío, operación que toma una noche, utilizando un embudo de criba de vidrio N°2. A continuación se agregan 0,0531 g de sulfato de aluminio y 0,4987 g de hidróxido de sodio al 50%, obteniéndose un sólido de color blanco, el cual no fue posteriormente investigado.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza con una solución de 5 g de ácido cítrico disueltos en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 min. luego se transfiere al embudo de decantación. Tras 10 minutos de reposo se logra la separación de fases, eliminando luego la fase ácida acuosa inferior.

A la fase orgánica se le realizan 4 lavados, con 150 mL de agua destilada cada uno, hasta lograr un pH neutro. Luego se dispone en un evaporador rotatorio a fin de eliminar el posible exceso de metanol, dejando secar una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con una pequeña porción de éter etílico recibiendo 93,2 g totales. Esta fase se destila al vacío ($n_D^{20}=1,4584$), obteniendo 72,7 g de un líquido incoloro (p.e.= 160-178 °C/5 mmHg; $n_D^{20}= 1,4568$), quedando un residuo sin destilar (14,9 g) de un líquido denso de color amarillo oscuro. El éster metílico total corresponde a un 73,6% expresado en estearato de metilo. El

espectro de $^1\text{H-RMN}$ (anexo 4) muestra sólo una absorción a 4 ppm, asignada a los protones metoxílicos (O-CH_3).

I.2ii Siguiendo el mismo procedimiento antes descrito se repitió esta experiencia pero en esta ocasión para tener un mejor conocimiento de la relación de masas entre las fases se pesó también la fase ésteres en las distintas etapas. A continuación se resumen las etapas seguidas y los resultados obtenidos en el desarrollo de este proceso:

- Masa inicial de aceite soya: 103,0 g
- Agitación por 40 min. con 1,1 g de KOH disueltos en 20 mL de metanol.
- Reposo por 1 hora.
- Separación de fases: Masa fase glicerol: 8,9 g
Masa fase ésteres: 105,45 g
- Agitación por 45 minutos de la fase de ésteres con 0,33 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol.
- Incorporación de la totalidad de la fase de glicerol a la mezcla. Agitación por 5 minutos.
- Reposo por 1 hora.
- Separación de fases: Masa fase glicerol: 14,7 g
Masa fase ésteres: 99,3 g
- Del tratamiento de la fase de glicerol con 1,9 g de ácido fosfórico, adición de un 50% en masa de agua, agitación, reposo y posterior destilación, se obtiene 2,0 g de glicerina incolora (19,2%; p.e.= 150°C/5 mmHg).

- Tratamiento de la fase de ésteres con ácido cítrico y lavados con agua destilada.
- Masa fase ésteres: 97,4 g.
- Fase de ésteres es puesta en evaporador rotatorio hasta destilar todo el metanol de exceso.
- Secado por una noche con Na_2SO_4 anhidro.
- Filtración de la fase de ésteres, y lavado del Na_2SO_4 remanente con éter etílico.
- Masa de líquido filtrado a destilar: 87,2 g.
- Se realiza destilación sin problemas.
- Líquido destilado: 77,4 g (p.e.= 170-180°C/5 mmHg; $n_D^{20} = 1,4558$) que equivalen a un 74,8% de éster metílico expresado en estearato de metilo. El espectro de ^1H -RMN confirma una señal singulete a 4 ppm.
- Residuo sin destilar: 9,1 g de líquido denso de color amarillo oscuro. La destilación fue detenida porque el capilar que permite la entrada de aire en el seno de la solución, ya no era operativo, produciendo una destilación irregular y múltiples sobresaltos).

I.3i Muestra: Aceite de Soya

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado con metanol, a 20°C de temperatura sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, a 102,0 g de aceite de soya (muestra AGD) se agrega 1,05 g de KOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a 20°C por 40 minutos y luego se deja reposar por 1 hora en un embudo de decantación en espera de la formación de dos fases; luego la fase glicerina

(fase inferior) se separa y pesa obteniendo 11,3 g. En esta experiencia la fase de glicerina no se recicla como en los casos anteriores.

La fase de ésteres de ácidos grasos se transfiere nuevamente al matraz de reacción donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol y se agita la mezcla por 45 minutos antes de ser transferida nuevamente al embudo de decantación, donde luego de 1 hora de reposo se separa la fase de glicerina (6,6 g) la que se juntan con la fase de glicerina obtenida anteriormente, para alcanzar un total de 17,9 g. Hay que notar que en esta oportunidad la separación de fases no fue tan nítida como en la primera separación.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta vez se realiza la neutralización de la muestra con ácido sulfúrico al 10%. Con ácidos diluidos se requiere una mayor cantidad del mismo para la neutralización. Así, 16,15 g de esta fase se tratan con 6,7 g de ácido. Posteriormente se agrega un 50% en masa de agua (11,7 mL), obteniéndose un sistema de gran fluidez. Se concentra en un evaporador rotatorio y luego se deja decantar.

La separación de las fases no es muy clara y se obtienen 8,4 g de la fase inferior y 18,1 g de la superior. Se realiza la destilación de la primera que resulta bastante dificultosa por la gran cantidad de espuma que se forma. Fue necesario adicionar gotas de silicona antiespumante para lograr destilar 3,7 g de agua y 1,4 g (14,7%) de glicerina levemente amarillenta (p.e.= 155°C/20 mmHg; $n_D^{20} = 1,4710$). La destilación deja como residuo 1,8 g de un polvo de color café. La glicerina se vuelve a destilar, obteniéndose 0,7 g de glicerina totalmente incolora (p.e.= 158°C/20 mmHg; $n_D^{20} = 1,4715$) y dejando un residuo de 0,1 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fase de ésteres de ácidos grasos se neutraliza agregando una solución de 5 g de ácido cítrico disuelta en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 minutos luego de los cuales se transfiere al embudo de decantación. La separación de ambas fases se logra tras 10 minutos de reposo eliminando luego la fase ácida inferior.

La fase orgánica se neutraliza con 3 lavados de 150 mL de agua destilada cada uno. Luego, esta fase orgánica se concentra en un evaporador rotatorio para eliminar el posible exceso de metanol y se deja secar con Na_2SO_4 anhidro por una noche.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con una pequeña porción de éter etílico para obtener 87,6 g. Se realiza destilación al vacío. La destilación produce 80,61 g de ésteres metílicos (p.e.= 140-162°C/4 mmHg; $n_D^{20} = 1,4579$). El total de ésteres metílicos corresponden a un 78,7% de rendimiento expresado en estearato de metilo. El residuo sin destilar fue de 5,2 g de un líquido de color amarillo y altamente denso. El espectro de ^1H -RMN (anexo 5) evidencia la transesterificación del aceite mostrando una señal singulete a 4 ppm, correspondiente a los protones del grupo metóxilo.

I.3ii Al igual que en la actividad 2, la actividad 3 se repitió para estudiar su reproducibilidad. A continuación se resumen las etapas seguidas y los resultados obtenidos en el desarrollo de éste proceso:

- Gramos iniciales de aceite de soya: 100,1 g
- Agitación por 40 min. con 1,1 g de KOH disueltos en 20 mL de metanol.

- Reposo por 1 hora.
 - Separación de fases: Masa Fase de Glicerol: 10,9 g
Masa Fase de Esteres: 101,8 g
 - Agitación por 45 minutos de la fase de ésteres con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol.
 - Reposo por 1 hora.
 - Separación de fases (No es tan definida como en otras ocasiones):
Masa fase de glicerol: 5,2 g
Masa fase de ésteres: 96,2 g
- Estos últimos gramos de la fase de glicerina no se juntan de inmediato con los 10,9 gramos de glicerina obtenidos luego de la primera transesterificación, sino que se dejan estar para observar, transcurridos unos días, una clara separación de fases siendo aproximadamente la mitad del volumen ocupado por una fase ésteres.
- Del tratamiento de los 16,1 g totales de la fase de glicerol con 2,2 g de ácido fosfórico, aplicación de 50 % en masa de agua, agitación, reposo y posterior destilación se obtiene 5,3 g de glicerina incolora p.e. 175°C / 27 mmHg. (51,3%)
 - Tratamiento de la fase de ésteres con ácido cítrico y lavados con agua destilada.
 - Masa fase de ésteres: 92,3 g.
 - Fase de ésteres es puesta en evaporador rotatorio por 40 minutos.
 - Secado por una noche con Na₂SO₄ anhidro.
 - Filtración de la fase ésteres y lavado de Na₂SO₄ con éter etílico.
 - Masa de líquido filtrado a destilar: 83,7 g.
 - Destilación sin problemas.

- Líquido destilado: 77,6 g, p.e. 170-182°C / 5 mbar ($n_D^{20}=1,4587$). El rendimiento total de ésteres metílicos, expresado en estearato de metilo, corresponde a un 77,2 %.
- La destilación deja como residuo 8,1 g de un líquido de color amarillo. Se intenta continuar con la destilación transfiriendo éste residuo a un balón de 50 mL y realizando una destilación en pequeña escala, pero sólo se obtiene 0,8 g de un líquido amarillo con un índice de refracción diferente al obtenido con anterioridad, p.e. 135-140°C / 2 mbar, $n_D^{20}=1,4620$.

I.4 Muestra: Aceite de Soya

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado, con metanol, a 58°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En un balón de dos bocas de 250 mL provisto de un condensador y de agitación magnética, a 100 g de aceite de Soya se agrega 1,0 g de KOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita por 40 min. regulando la temperatura en 58 °C. Luego se transfiere a un embudo de decantación donde se deja reposar por 1 hora en espera de la formación de dos fases; la fase de glicerina (fase inferior) se separa y pesa para obtener 14,9 g .

La fase superior constituida principalmente por ésteres de ácidos grasos es nuevamente transferida al matraz de reacción donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. Se agita la mezcla por 45 min. manteniendo la temperatura en el mismo intervalo antes señalado. Luego, la totalidad de la fase de glicerina separada con anterioridad se junta con la mezcla arriba descrita y se agita por 5 minutos antes de ser transferida por segunda vez al embudo de decantación donde se deja reposar por 1 hora

en espera de la separación de fases. De esta forma se obtienen 17,9 g de la fase de glicerina.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta vez para la neutralización se toman pequeñas muestras de la fase de glicerol y se realizan pruebas con distintas diluciones de ácido ortofosfórico, donde se observó que el mejor resultado se logra con el ácido diluido a 21,5% aproximadamente. De esta forma, se trata lo que queda de esta fase (13,0 g) con 1,8 g de ácido ortofosfórico al 25%. Luego se agregó un 100% en masa de agua (14,6 mL) formándose una suspensión espesa. Posteriormente, se calienta por espacio de 1 hora en un baño de agua, observando con claridad la presencia de dos fases. La fase inferior, en la cual se encontraría la glicerina, se presenta de un color amarillo más claro que la fase superior. Se deja decantar por una noche separándose luego 20,7 g de la fase inferior y 5,2 g de la fase superior.

La fase inferior es destilada al vacío, recibiendo primero 4,0 g de agua y luego 3,5 g (46,8%) de glicerina (p.e.= 146°C/10 mmHg; $n_D^{20}=1,4741$). Se destila a sequedad quedando un residuo de color café oscuro en las paredes del balón (1,42 g). La glicerina obtenida es levemente amarillenta por lo que se vuelve a destilar para obtener 3,0 g (40,1%) de glicerina pura (p.e.= 146°C/10 mmHg; $n_D^{20}=1,4733$). La masa del residuo sin destilar fue de 0,11 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fase de ésteres de ácidos grasos es neutralizada agregando una solución de 5 g de ácido cítrico disueltos en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 min. para luego transferirla a un embudo de decantación. Tras 10 minutos de reposo se nota claramente la separación en dos fase, de donde se elimina la fase ácida inferior.

La fase orgánica requiere 5 lavados, con 150 mL de agua destilada cada uno, para lograr un pH neutro. Luego durante 50 minutos esta fase es tratada en un evaporador rotatorio con el fin de eliminar el posible exceso de metanol. A continuación se deja secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La mezcla se filtra y el agente desecante remanente se lava con una pequeña porción de éter etílico para separar 82,30 g de fase orgánica ($n_D^{20}=1,4578$).

Se destila al vacío para generar 66,5 g de un líquido incoloro (p.e.= 164-172°C/5 mmHg; $n_D^{20}= 1,4568$). En esta experiencia quedó un residuo sin destilar, líquido de color amarillo oscuro (12,4 g). El rendimiento total de éster metílico expresado en estearato de metilo es de 66,2% con un espectro de $^1\text{H-RMN}$ (anexo 6) que da cuenta de la O-metilación.

I.-5 Muestra: Aceite de Soya

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado con metanol, a 58°C de temperatura sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En balón de dos bocas de 250 mL provisto de un condensador y de agitación magnética, a 100,1 g de aceite de soja agrega 1,0 g de KOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita entre 50 y 65°C por 40 minutos y luego se deja reposar en un embudo de decantación donde luego de 1 hora se puede apreciar con claridad la separación de dos fases. A continuación, la fase de glicerina (fase inferior) se separa y pesa para obtener 14,6 g.

A continuación, 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol se agregan a la fase de ésteres la que se trato nuevamente en el matraz de reacción. La mezcla se agita

por 45 minutos para luego ser transferida nuevamente al embudo de decantación, donde luego de 1 hora de reposo se aísla la fase de glicerina, 8,4 g, que se reúne con la fase glicerina obtenida con anterioridad, lo que pesa un total de 23,0 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La neutralización de 22,09 g de ésta fase se logra con 1,22 g de ácido sulfúrico al 21,25 %, para generar una mezcla de color amarillo opaco. A continuación se adiciona el 100% de agua en peso (23 mL) obteniéndose una solución turbia de color amarillo, la que se deja decantar para formar dos fases, la inferior de un amarillo más oscuro y la superior de un amarillo más claro pero bastante más turbia. Se separa 20,6 g de la primera y 22,4 g de la fase superior.

De la fase inferior se destilan 13,4 g de agua y 3,8 g (38,7%) de glicerina p.e. 155-160 °C / 16 mbar ($n_D^{20}=1,4720$). En las paredes del balón quedan 1,44 g de un residuo café. Se realiza una segunda destilación de la glicerina para generar 2,6 g, p.e. 158 °C / 22 mbar ($n_D^{20}=1,4711$).

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja reposar en un embudo de decantación. La separación de las fases se logra tras 10 minutos de reposo eliminando luego la fase ácida inferior.

La fase orgánica se lava 4 veces con porciones de 150 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH 6. Luego la fase orgánica se dispone en un evaporador rotatorio por 40 minutos para eliminar el posible exceso de metanol y luego se deja secar con Na_2SO_4 anhidro por una noche.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con éter etílico donde el conjunto de solución filtrada y de lavados corresponden a 83,5 g totales. Esta fase se

destila al vacío. La destilación de ésta muestra no presento problemas, destilando en el rango de 158°-170°C / 3 mmHg ($n_D^{20}=1,4571$) 77,6 g de una solución incolora y quedando un residuo de 3,63 g de un líquido amarillo pardo, el que luego, al enfriarse se endureció para quedar como una grasa sólida. El rendimiento total de ésteres metílicos expresado en estearato de metilo es de 77,2% cuyo espectro $^1\text{H-RMN}$ (anexo 7) da cuenta de la transesterificación.

Efecto del tiempo de reacción:

Para estudiar el efecto del tiempo en la producción de Biodiesel, esta misma experiencia se realiza variando en 60 y 90 minutos el periodo de tiempo de la primera transesterificación.

El procedimiento antes descrito se realiza en iguales condiciones solo que el tratamiento de la fase de glicerol se efectúa de la forma detallada en la experiencia 2ii y 3ii, es decir neutralizando con solución de ácido fosfórico al 21,25 %, dilución al 50% en agua, separación de fases y destilación al vacío.

Los resultados obtenidos en cada una de las muestras fueron:

-60 min: 4,9 g (47,5%) de glicerina color amarillo claro destilada en el rango de 170-175°C/ 25 mmHg; $n_D^{20}=1,4740$. 88,5 g de ésteres metílicos sin purificar, los que se destilaron entre 162-171 °C/ 4 mmHg produciendo 83,4 g (82,5%) de un líquido incoloro $n_D^{20}=1,4566$.

-90 min: 5,1 g (49,6%) de glicerina incolora destilada a 172 °C/20 mmHg; $n_D^{20}=1,4715$. De la fase de ésteres metílicos se obtuvo 86,1 g de ésteres sin purificar. El líquido destilado fue 81,6 g (81,0 % expresado en estearato de metilo), de un líquido incoloro p.e. 165-177°C/ 5 mmHg, $n_D^{20}=1,4567$.

Dado que no se trató de igual forma las fases de glicerina apartadas en cada una de las experiencias, no se realizó una comparación de resultados del efecto de la variación del tiempo en la producción de glicerina.

I.6 Muestra: Aceite de Soya

Condiciones: Transesterificación de aceite vegetal refinado con metanol, a 20°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador NaOH.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, sobre una muestra de 100,7 g de aceite AGD se adiciona 0,8 g de NaOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a 20°C por 40 minutos y luego se transfiere a un embudo de decantación donde se deja reposar por 1 hora para lograr la formación de dos fases, lo que a diferencia de experiencias anteriores no es tan definida, y en la interfase se aprecia una pequeña fracción blanquizca. La fase glicerina (fase inferior) se separa y pesa obteniendo 12,4 g.

La fase superior, constituida por ésteres de ácidos grasos (100,1 g) se vierte nuevamente en el matraz de reacción donde se agregan 0,2 g de NaOH disueltos en 0,9 mL de metanol agitando la mezcla por 45 min. El total de la fase glicerina separada anteriormente se reúne nuevamente con la mezcla arriba descrita y el conjunto se agita por 5 minutos antes de transferirse nuevamente al embudo de decantación. Después de 1 día de reposo no es posible obtener separación de fases obteniendo una mezcla altamente emulsionada. Sobre esta mezcla se agrega 50 mL de una solución saturada de NaCl con el fin de romper ésta emulsión pero luego de una noche de reposo no se observan

mayores diferencias. De igual forma se separan 50,6 g de la fase de glicerina y 100,5 g de fase ésteres donde la mayor parte de la emulsión queda en ésta última.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Con el fin de eliminar el agua agregada se realiza una destilación simple, obteniéndose 30 mL de agua, quedando un residuo de 18,4 g en el cual se aprecia un alto contenido de cloruro de sodio. Este sólido se guarda para posterior tratamiento. Pero transcurrido un periodo de tiempo, la recuperación de glicerina se hace imposible.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 minutos después de lo cual se transfiere a un embudo de decantación. La separación de las fases se logra tras 10 minutos de reposo eliminando luego la fase ácida inferior.

A la fase orgánica se le realizan 6 lavados, con 150 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH neutro. Las aguas de lavado presentan espuma a diferencia de lo observado en las otras experiencias. La fase orgánica se dispone en un evaporador rotatorio por 30 minutos para eliminar el posible exceso de metanol y, posteriormente, se deja secando por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con una pequeña porción de éter etílico para recolectar 59,02 g del conjunto de las fracciones orgánicas. Estas fracciones se destilan al vacío para producir 52,0 g de un líquido incoloro p.e. 160-172 °C / 5 mbar ($n_D^{20}=1,4566$), quedando un residuo de un líquido color amarillo pardo y espeso, de 5,5 g. Los ésteres metílicos destilados corresponden a un 51,7 % de rendimiento expresado en estearato de metilo. El espectro ^1H -RMN (anexo 8) da cuenta de la pureza del producto.

2.4.2 Metodología de la reacción de transesterificación en medio básico para producir Biodiesel a partir de aceites ya utilizados. Descripción de cada una de las experiencias.

II.1 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 9,7 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's usado con metanol, a 48°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Previamente, a la muestra de aceite estabilizado usado Mc Donald's se le determinó el Índice de Acidez (I.A. = 9,96) con lo que se conoció la cantidad de álcali necesario para neutralizar la muestra, cantidad que se agregó junto al alcohol en la reacción de transesterificación.

A la muestra de partida, que es una manteca de color amarillo mostaza, se realiza un tratamiento previo a la transesterificación el que consiste en una filtración en caliente y luego un calentamiento al vacío (20 mmHg) para eliminar la humedad, tras lo cual la muestra pasa a ser un líquido de color burdeo translucido.

Así, una mezcla compuesta de 98,3 g de ésta muestra y 2,0 g de KOH disuelto en 25 mL de metanol se agita por 1 hora a 48°C de temperatura en un balón de 2 bocas de 250 mL provisto de un condensador y de agitación magnética. Luego esta mezcla se transfiere y deja reposar por 1 hora en un embudo de decantación en espera de la formación de dos fases; la fase inferior se separa y pesa, obteniendo 33,9 g que corresponde a la fase de glicerina; la fase superior, correspondiente a ésteres metílicos de ácidos grasos, tiene un peso de 82,7 g.

Esta última fase, se transfiere nuevamente al balón de reacción donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se agita, a la misma

temperatura anterior, por 45 min luego de los cuales el total de la fase de glicerina separada anteriormente se agrega a la mezcla agitando por otros 5 minutos antes de que se transfiera nuevamente al embudo de decantación, donde luego de 1 hora de reposo se separan 41,6 g de la nueva de fase de glicerina y 74,3 g de la fase ésteres.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta fase que presenta un pH =9, se neutraliza agregando 5,1 g de ácido fosfórico al 21,25 %, luego se agrega un 50 % en masa de agua (22 mL) y se agita durante 5 minutos. Luego la mezcla se transfiere a un embudo de decantación donde se puede apreciar con claridad 2 fases, la superior de color café oscuro y la inferior (mayoritaria) de color amarillo opaco. De la fase inferior se destila primero agua y luego 5,9 g (58,1%) de glicerina un poco amarilla p.e. 165-170 °C / 22 mmHg, quedando un residuo café en las paredes del balón (3,7 g). Luego se realiza una segunda destilación obteniéndose 4,3 g (42,3 %) de líquido incoloro p.e. 178 °C / 21 mmHg ($n_D^{20} = 1,4671$); el residuo de destilación fue de 0,3 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza con 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 minutos luego de los cuales se transfiere al embudo de decantación. Tras 10 minutos de reposo se logra la separación de fases, eliminando luego la fase ácida acuosa inferior.

A la fase orgánica se le realizan 5 lavados con 100 mL de agua destilada cada uno hasta lograr un pH neutro. Luego se dispone en un matraz Erlenmeyer, se pesa (71,6 g) y se deja secando por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 2 porciones pequeñas de éter etílico recibiendo 67,4 g totales. Esta fase se destila al vacío. De la destilación se obtienen 60,0 g de un líquido incoloro p.e. 165-182 °C / 5 mmHg, quedando un residuo

de un líquido café oscuro espeso, de 2,9 g. El líquido destilado corresponde a un 60,8 % de éster metílico expresado en estearato de metilo. En el Anexo 9 se observa su espectro $^1\text{H-RMN}$ que da cuenta de la transesterificación del aceite, a través de una señal a 4 ppm.

II.2 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 48°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Al igual que la muestra anterior, a ésta se le determinó el Índice de Acidez (I.A.= 17.1), con lo que se conoció la cantidad de álcali necesario para neutralizar la muestra, cantidad bastante mayor a la anterior, la que se incorporó junto al alcohol en la reacción de transesterificación.

La muestra de partida en esta ocasión era bastante más fluida que la anterior y se le realiza un tratamiento previo que consiste en una filtración en caliente y luego un calentamiento al vacío a 20 mmHg; en esta oportunidad se midió la temperatura en el seno de la solución que tras 30 minutos de calentamiento alcanzó los 220 °C, tras el cual la muestra pasa a ser un líquido de color burdeo translucido. En esta forma, se elimina el material particulado y la humedad presente en la muestra.

En un balón de dos bocas de 250 mL provisto de un condensador y de agitación magnética, a 100,1 g de aceite Mc Donald's pre-tratado se agrega 2,7 g de KOH disuelto en 25 mL de metanol. La mezcla se agita a 48°C por 60 minutos y luego se deja reposar en un embudo de decantación donde luego de 1 hora se puede apreciar con claridad la

separación de dos fases. A continuación la fase de glicerina (fase inferior) se separa y pesa obteniendo 55,3 g; la fase de ésteres en tanto pesa 63,5 g.

Luego, 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol se agregan a la fase de ésteres la que se trata nuevamente en el balón de reacción. La mezcla se agita por 45 minutos para a continuación ser transferida nuevamente al embudo de decantación, donde tras 1 hora de reposo se aísla la fase de glicerina (0,3 g), bastante minoritaria en este caso, y combina con la fase glicerina obtenida con anterioridad, lo que pesa un total de 55,6 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La neutralización de la totalidad de ésta fase, que presentaba originalmente un pH=11 se logra con 7,2 g de ácido fosfórico al 2,25%, luego se agrega un 50 % en masa de agua (32 mL) y se agita vigorosamente durante 5 minutos. La mezcla se transfiere a un embudo de decantación donde tras 1 hora de reposo se separa 40,7 g de una fase inferior color amarillo claro y 51,7 g de una fase superior color café oscuro.

La fase inferior, que es donde se encuentra la glicerina, se trasfiere a un balón de 100 mL en el cual se dispone un sistema de destilación al vacío fijando una presión de 22 mmHg. A 27 °C destila agua y entre los 160° y 165 °C un líquido amarillo oscuro bastante espeso, luego, cuando la temperatura iba en descenso, caen unas gotas color café oscuro. El líquido total destilado en este rango son 5 g (48,4%), el residuo de destilación (sólido café adherido a las paredes del balón) es de 2,7 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza agregando 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja

reposar en un embudo de decantación. La separación de las fases se logra tras 10 minutos de reposo eliminando luego la fase ácida inferior.

La fase orgánica se lava 5 veces con porciones de 100 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH=6. Luego la fase orgánica, 61,4 g, se deja secar con Na_2SO_4 anhidro por una noche.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 2 porciones pequeñas de éter etílico donde el conjunto de solución filtrada y de lavados corresponden a 52,9 g totales. Esta fase de ésteres se destila al vacío de donde se obtiene 45,1g de un líquido incoloro p.e.160-171 °C / 5 mmHg ($n_D^{20}=1,4522$), quedando un residuo de 3 g de un líquido muy espeso café oscuro. El rendimiento total de ésteres metílicos expresado en estearato de metilo corresponde a un 44,8 %.

II.3: Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Se siguió exactamente el mismo pretratamiento que la muestra anterior y para llevar a cabo la transesterificación, al tratarse de muestras de igual Índice de Acidez (I.A.= 17,1), se agregó las mismas cantidades de KOH con el fin de neutralizar la muestra. Así se tiene que:

En un matraz Erlenmeyer se agita a 26°C de temperatura por 60 minutos 100,1 g de muestra pretratada y 2,7 g de KOH disueltos en 25 mL de metanol. Luego se transfiere a un embudo de decantación donde transcurridos unos pocos minutos se puede apreciar la formación de 2 fases siendo mayoritaria la fase inferior en que se encuentra la

glicerina. Se deja reposar por 1 hora para obtener 49,1 g de la fase glicerol y 70,5 g de fase ésteres.

Esta última se transfiere al matraz Erlenmeyer para agitar durante 45 minutos a 26°C de temperatura con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. Se incorpora luego la totalidad de la fase glicerina antes apartada y se agita por otros 5 minutos. La mezcla se deja decantar posteriormente por 1 hora en el embudo de decantación para luego separar 56,1 g de fase de glicerina y 61,7 g de fase de ésteres.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 56,1 g de esta fase, que originalmente presentaba un pH de 11, son neutralizados con 7,5 g de ácido fosfórico diluido al 21,25%. A continuación se adiciona el 50% de masa en agua destilada, que corresponde a 31 mL de agua y se agita vigorosamente por 5 minutos. Luego la mezcla se transfiere a un embudo de decantación y se deja reposar por 1 hora transcurrida la cual la espesa mezcla color amarillo ocre ha dado paso a la formación de dos fases claramente definidas: la superior café oscura y con grumos y la inferior más líquida y de color amarillo anaranjado.

La fase inferior que corresponde a 52,1 g se destila a un vacío de 20 mmHg, obteniendo primero, aproximadamente a 23 °C, agua y luego 4,6 g de glicerina (44,5 %) entre 155-160 °C / 20mmHg. Las primeras gotas de glicerina obtenida fueron incoloras pero luego, aún en el mismo rango de destilación, fueron color amarillo claro. A esta glicerina se realiza una segunda destilación, para lo cual se fijo un vacío de 23 mmHg con lo que se obtuvo 3,3 g (31,9 %) de glicerina color amarillo pálido la que destiló a 180°C. En las paredes del balón quedó un residuo café de 0,8 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La neutralización de ésta fase se logra adicionando 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja reposar por otros 10 en un embudo de decantación. A continuación se elimina la fase ácida inferior y la fase orgánica superior se lava con 4 porciones de 100 mL de agua destilada. La primera porción de agua de lavado eliminada es un poco oscura, pero ya en el segundo lavado el agua eliminada es incolora. La fase orgánica, de color amarillo opaco se deja secar durante una noche en un matraz Erlenmeyer con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 2 pequeñas porciones éter etílico, con lo que la totalidad del líquido colectado es de 53,2 g. Esta fase se destila al vacío para producir 43,4 g de un líquido incoloro, p.e. 162-178 °C / 7 mmHg ($n_D^{20}=1,4521$). El rendimiento total de ésteres metílicos expresado en estearato de metilo corresponde a 43,1%. El residuo de esta destilación fueron 3,1 g de un líquido muy espeso color café oscuro.

II.4: Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 48°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Se realiza el mismo pretratamiento que se ha llevado a cabo hasta ahora en las anteriores experiencias, para ello se realiza una filtración en caliente colectando el líquido en un balón de dos bocas y luego un secado al vacío donde se mantiene la muestra durante 1 hora a 17 mmHg y la temperatura interna del líquido alcanza los 240°C.

A continuación a 100 g de la muestra pretratada se agregan 2,7 g de KOH en 25 mL de metanol y se agita en caliente la mezcla por 62 minutos para posteriormente dejar reposar por 1 hora en un embudo de decantación. La formación de fases es inmediata, separándose 54,5 g de una fase oscura inferior en la cual se encuentra glicerina y 65,5 g de la fase superior más clara en la cual se encuentran los ésteres metílicos. La fracción de ésteres se agita nuevamente en caliente, en un rango de temperatura entre 45 y 50°C, con 0,3 g de potasa cáustica disuelta en 0,9 mL de metanol. Transcurridos 45 minutos de agitación, la fase de glicerol anteriormente apartada se reincorpora a la mezcla para reanudar la agitación por otros 5 minutos. Se transfiere todo a un embudo de decantación y se aguarda por 1 hora para luego separar 63,3 g de fase inferior de glicerina y 55,9 g de la fase superior de ésteres.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La fase a tratar presenta pH=11 el cual se baja a pH= 7 con 7,2 g de una solución de ácido fosfórico al 21,25 %. Luego se agrega el 50% en masa de agua y se agita fuertemente durante 5 minutos, mostrándose ahora la fase tratada como una mezcla grumosa color café clara. A continuación se deja decantar por 1 hora para luego separar 14,2 g de la fase inferior de color amarillo claro y 77,9 g de la fase superior grumosa color amarillo mostaza. La fase acuosa se transfiere a un balón de 50 mL para su posterior destilación.

La destilación se lleva a cabo al vacío y fijando una presión de 23 mmHg se destila primeramente agua y luego, a 150°C, 1,1 g (10,6 %) de glicerina incolora ($n_D^{20}=1,4526$). Las paredes del balón quedaron impregnadas por 1,2 g de un sólido café.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Los 55,9 gramos de ésta fase son neutralizados a través de la adición de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada y

agitación por 30 minutos. Posteriormente la mezcla se deja reposar por otros 10 min formándose una clara división de fases. La fase ácida inferior es eliminada y la superior es lavada con 5 porciones de 100 mL de agua destilada hasta un pH cercano a la neutralidad. La fase de ésteres así obtenida (55,8 g de líquido color amarillo opaco) se dispone en un matraz Erlenmeyer para dejar secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con éter etílico recibiendo 49,2 g. Luego se realiza la destilación de esta fase para obtener 41,0 g de un líquido casi incoloro p.e. 158-175°C / 4 mmHg, quedando 2,9 g de un residuo café muy oscuro y espeso. El rendimiento total de los ésteres metílicos corresponde a un 40,8 % expresado en estearato de metilo ($n_D^{20}=1,4521$).

II.5: Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,1 mg KOH/g muestra

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Para pesquisar el efecto que presenta el uso de un mayor volumen de metanol, 100,3 g de muestra de aceite estabilizado pretratado (I.A.=17,1) en las mismas condiciones antes descritas, se agita durante 60 min a 26°C de temperatura con 2,7 g de KOH disueltos en 54 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 11,83 / 1). A continuación se deja reposar durante 2 horas ya que transcurrida la primera hora la división de fases no estaba muy definida. 56,1 g de la fase inferior se separa posteriormente de 81,3 g de la fase superior. Esta última fase, correspondiente a ésteres metílicos de ácidos grasos se transfiere nuevamente al matraz Erlenmeyer donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se agita por 45 min y

luego, la fase de glicerina separada inicialmente, se agrega a la mezcla agitando por 5 min antes de ser transferida a un embudo de decantación donde luego de reposar durante 1 hora se produce la separación de fases para obtener 90,0 g de la fase de glicerina y 44,4 g de la fase de ésteres.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: A los 90 g de ésta fase de mayor densidad se agregan 6,2 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para bajar el pH de 11 a 7. Luego se agita por 5 minutos con 26,2 g de agua destilada, lo que corresponde al 50 % de la masa. Luego se deja reposar por una hora para separar una fase amarillo clara inferior de la cual se destila al vacío 4,7 g de glicerina color amarillo claro (45,4 %) p.e. 160°C / 20 mmHg ($n_D^{20} = 1,4720$). El residuo de destilación fue 2,0 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fracción menos densa de ésteres es tratada con 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada y luego lavada con 4 porciones de 100 mL de agua destilada hasta pH neutro. 38,9 g de esta fase de ésteres se dejan secar durante una noche con Na_2SO_4 anhidro. La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 3 pequeñas porciones de éter etílico. Esta fase orgánica (34,2 g) se destila al vacío obteniendo 25,9 g de un líquido incoloro (25,7 % expresado como estearato de metilo) p.e. 158-170°C / 5 mmHg, $n_D^{20} = 1,4543$, quedando un residuo de un líquido espeso color café oscuro de 2,0 g.

II.6: Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

La muestra original (I.A. = 17,1) se filtra en caliente y luego se realiza un calentamiento al vacío (20 mmHg) para eliminar la humedad. A continuación, 100,3 g de ésta muestra pretratada se disponen en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agita durante 60 min con 2,7 g de KOH disueltos en 25 mL de metanol (relación alcohol / aceite 5,48 / 1). La mezcla se deja luego reposar por 1 hora en un embudo de decantación en espera de la separación de dos fases, notándose a los pocos minutos el inicio de dicha separación; luego las fases se separan y pesan obteniendo 45,7 g de la fase inferior de glicerina y 74,1 g de la fase superior de ésteres.

A continuación, la fase superior se transfiere nuevamente al matraz donde se agregan 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol y la mezcla se agita durante 45 minutos antes de ser nuevamente transferida al embudo de decantación, donde luego de 1 hora de reposo se puede separar solo una mínima fracción de fase de glicerina, 1,0 g, que se junta con la otra fracción obtenida anteriormente. La masa de la fase de ésteres obtenida es de 72,3 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 46,7 g totales de la fase de glicerina apartados con anterioridad (pH = 11) son tratados con 6,3 g de solución de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para alcanzar pH neutro. Posteriormente se agrega un 50 % en masa de agua (26 mL) y se agita por 5 minutos para luego dejar reposar por 1 hora en un embudo de decantación. La mezcla, originalmente una solución espesa color café oscuro, da paso a la formación de dos fases: una fase superior (minoritaria) color café

oscura y una fase inferior color amarillo claro. Ésta última (46,1 g) se deposita en un balón de 100 mL para su destilación. Fijando un vacío de 20 mmHg se logró destilar a los 30°C agua y luego a los 172°C, 6,4 g de glicerina (61,8 %); el residuo de destilación fue de 3,2 g de un sólido café. La glicerina obtenida presenta coloración amarilla por lo que se realiza una segunda destilación pero, nuevamente se obtiene un producto de color amarillo claro p.e. 180°C / 22 mmHg (4,7 g, correspondiente a 45,4% $n_D^{20}=1,4718$) dejando un residuo de 0,2 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fase de ésteres es agitada durante 30 minutos con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada, luego de los cuales es transferida y dejada en reposo por 10 minutos en un embudo de decantación. Tras la eliminación de la fase ácida inferior se realizan 4 lavados sucesivos con 100 mL de agua destilada. A continuación los 70,4 g de la fase de ésteres resultante se dejan decantar durante una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el agente desecante se lava con 2 porciones de éter etílico para obtener 62,0 g totales los cuales se destilan al vacío para generar 52,2 g de un líquido casi incoloro con tintes amarillos p.e. 155-172°C / 5 mmHg ($n_D^{20}=1,4523$). El rendimiento de éster metílico expresado como estearato de metilo es de un 51,8 %. El residuo sin destilar fue de 3,6 g de un líquido café oscuro espeso.

II.7 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez : 17,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

A esta muestra se le realiza un pretratamiento especial antes de llevar a cabo la reacción, con el fin de ver si es posible mejorar los rendimientos hasta ahora obtenidos con los aceites estabilizados usados Mc Donald's que presentan un alto Índice de Acidez. Para ello se realiza una filtración en caliente de la muestra de Índice de Acidez 17,1 y luego se realiza un secado al vacío durante 30 minutos a 20 mmHg donde la temperatura del aceite alcanzó los 240 °C, la temperatura de los vapores no superó los 33°C. A continuación, 101,1 g de éste aceite se deja secar en un balón de 250 mL con Na₂SO₄ anhidro por una noche para eliminar toda la posible agua presente. Posteriormente se realiza una filtración en caliente, tratando de dejar en el fondo del balón el Na₂SO₄; el líquido filtrado se colecta en un matraz Erlenmeyer y corresponden a 86,2 g. El Na₂SO₄ remanente se lava con 4 porciones pequeñas de éter etílico y luego se filtra, colectando en un balón un total de 5,5 g en lavados con éter etílico los que luego se disponen en un sistema de destilación al vacío para eliminar el posible éter presente. Se fijó un vacío de 32 mmHg y se mantuvo por una hora hasta que la temperatura de los vapores alcanzó los 36 °C, tiempo en el cual no se colectó líquido (éter etílico presenta p.e. 34°C / 760 mmHg); la masa del líquido se redujo así a 4,0 g los que se reúnen con los 86,2 g de muestra filtrados antes.

A los 90,2 g de muestra disueltos en 25 mL de metanol se agregan 2,5 g de KOH, cantidad necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres y para catalizar la transesterificación. La mezcla se agita durante 1 hora y luego se deja decantar por 60

min para separar 53,3 g de la fase de glicerol y 57,2 g de la fase de ésteres. Ésta última fracción se trata con 0,3 g de KOH en 0,9 mL de metanol agitando por 45 minutos y posteriormente se deja reposar por 1 hora no observando separación de fases. En este punto la masa de la fase de ésteres alcanza los 56,9 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: A los 53,3 g de esta fase se agregan 7,5 g de H_3PO_4 al 25 % bajando así el pH de 11 a 7. Luego se agrega el 50 % en masa de agua (30,4 g) y se agita por 5 minutos para a continuación decantar por 1 hora, en el transcurso de la cual se logra la formación de 2 fases claramente separadas: la superior color café oscura grumosa y la inferior color amarillo claro. La fase acuosa inferior (50,5 g) es destilada a 20 mmHg obteniendo agua entre 26 y 30°C y glicerina a 170°C, 4,2 g (45,1%) de un color amarillo claro. El residuo de destilación son 4,2 g de un sólido café adherido a las paredes del balón. Se realiza una segunda destilación para obtener 3,3 g (35,4%) de glicerina bidestilada aún de color amarillo claro p.e. 175 °C / 19 mmHg ($n_D^{20} = 1,4691$). El residuo de destilación es de 0,1 g.

Tratamiento de la Fase de ésteres: Los 56,9 gramos de esta fase se tratan con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla durante 30 minutos, se deja decantar por otros 10 minutos y luego se elimina la fase acuosa inferior. Posteriormente se realizan 4 lavados sucesivos con porciones de 100 mL de agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad. Los 53,2 g de la fase de ésteres obtenidos se disponen en un matraz Erlenmeyer donde se dejan secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro. La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 4 porciones de éter etílico para colectar 48,1 g totales. Esta fase orgánica se destila al vacío obteniendo 38,5 g de un líquido incoloro p.e. 160-170°C / 5 mmHg. El

rendimiento total de ésteres metílicos corresponde a un 42,5% expresado como estearato de metilo ($n_D^{20} = 1,4524$). El residuo de destilación (líquido café espeso) fue 2,4 g.

II.8 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Se filtra en caliente una fracción de una nueva muestra de aceite estabilizado usado Mc Donald's (I.A. = 17,3) y se realiza un secado al vacío, para ello se fija una presión de 15 mmHg y se mantiene por 1,5 horas con lo cual el aceite original, espeso, heterogéneo y color amarillo ocre pasa a ser un líquido homogéneo de color café-burdeo translucido.

Posteriormente, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL se agitan durante 60 minutos 100,3 g de esta muestra pretratada con 2,7 g de KOH disueltos en 20 mL de CH_3OH , luego se dispone en un embudo de decantación de donde luego de 1 hora de reposo se separan 38,9 g de una fase inferior, correspondiente a la fase de glicerina y 76,9 g correspondiente a la fase de ésteres. La fracción de ésteres metílicos se transfiere nuevamente al matraz de reacción donde se le incorporan 0,3 g de KOH en 0,9 mL de metanol y se agita por 45 minutos luego de los cuales se deja reposar. Transcurrida 1 hora de decantación no se observa una nueva separación de fases, obteniendo 74,7 g de la fracción de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 38,9 g de ésta fase separada previamente ($\text{pH} = 11$), se neutraliza con 5,4 g de una solución de ácido fosfórico diluido al 21,25%. Luego se agita durante 5 min con 22,2 mL de agua destilada lo que corresponde al 50 %

de la masa total. A continuación se transfiere la mezcla a un embudo de decantación donde luego de 1 hora de reposo se observa con claridad la división entre una fase grumosa color mostaza superior y una fase color amarillo claro inferior. Esta última (22,8 g), se destila obteniendo primero 3,3 g de agua p.e. 30°C / 25 mmHg y luego 4,0 g (38,6 %) de glicerina casi incolora, p.e. 160-170°C / 25 mmHg. El residuo de destilación fue un sólido café claro pegado a las paredes del balón (2,1 g).

Tratamiento de Fase de Ésteres: Esta fase es neutralizada agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja reposar por 10 minutos, eliminando la fase ácida inferior. La fase orgánica superior se lava 4 veces con 100 mL de agua destilada hasta pH neutro, luego de lo cual se colectan 71,9 g de una fracción de ésteres la que se deja secar por una noche con Na₂SO₄ anhidro. La solución se filtra y el agente secante se lava con 4 porciones de éter etílico, siendo el conjunto de solución filtrada y de lavados 65,0 g ($n_D^{20} = 1,4543$).

Se realiza la destilación a presión reducida de la fracción de ésteres obteniendo 53,8 g de un líquido incoloro, p.e. 165-175 °C / 5 mmHg. El total de los ésteres metílicos destilados corresponde a un 53,4% expresado en estearato de metilo. El residuo de destilación, un líquido café muy oscuro y espeso, fue de 3,3 g.

II.9 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez 17,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

A 100,3 g de muestra de aceite estabilizado usado Mc Donald's (I.A. = 17,3) tratada previamente en las mismas condiciones detalladas en II.8 se agregan 1,7 g de

KOH disueltos en 28 mL de metanol y se agita durante 1 hora a 26°C. Se agregan 28 mL de metanol para establecer una relación alcohol / aceite de 6,14 / 1, definiendo el aceite como Triestearato de Glicerilo. Hasta ahora se había trabajado con 2,7 g de KOH, estimando que 1 g actúa como catalizador y que 1,7 g neutraliza los ácidos grasos libres de la muestra. En esta oportunidad se reduce la cantidad de potasa a lo necesario para lograr la neutralización.

Transcurridos 45 minutos de agitación se deja reposar por otra hora separando 36,7 g de la fase inferior de glicerol y 82,7 g de la fase superior de ésteres, la cual se agita con 0,9 g de KOH y 0,3 mL de metanol durante 1 hora y luego se lleva a decantación por otra hora no observando una nueva separación de fases. La fracción ésteres corresponde a 82,9 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: A los 36,7 g de ésta fase se agregan 4,9 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para bajar el pH de 11 a 7. Luego se agita por 5 minutos con 20,7 g de agua destilada, lo que corresponde al 50 % de la masa. Luego se deja reposar por una hora para separar 37,4 g de una fase amarillo claro inferior de la cual se destila al vacío 5,2 g de un líquido amarillo p.e. 160°C / 20 mmHg (50,2%); el residuo de destilación fue 2,1 g.

Se realiza luego una segunda destilación colectando 4,7 g (45,4%) de glicerina color amarillo claro, casi incoloro p.e. 175 °C / 18 mmHg ($n_D^{20} = 1,4627$). El residuo sin destilar fue de 0,1 g de un sólido café adherido a las paredes del balón.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Esta fase se neutraliza agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Se agita la mezcla por 30 minutos después de lo cual se transfiere a un embudo de decantación; la separación de fases se

logra a los 10 minutos de reposo para luego eliminar la fase ácida. A la fase superior se le realizan lavados con agua destilada (5 porciones de 100 mL cada una) hasta lograr un pH neutro. Posteriormente, los 79,0 g de esta fase se dejan secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 3 porciones de éter etílico. Esta vez el líquido a destilar (67,9 g) es bastante más oscuro que el obtenido en oportunidades anteriores.

La destilación se realiza al vacío obteniendo 59,4 g de Biodiesel casi incoloro p.e. 165-170 °C / 5 mmHg. El rendimiento de los ésteres metílicos puros corresponde a un 58,9% expresado como estearato de metilo ($n_D^{20} = 1,4521$). El residuo de destilación corresponde a 3,5 g de un líquido espeso color café oscuro.

II.10 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Una vez realizada la filtración en caliente, la muestra de aceite Mc Donald's (I.A. = 17,3) es secada a un vacío de 20 mmHg por 30 minutos. Luego, 100,3 g de la muestra pretratada se agita por 1 hora con 1,7 gramos de KOH disueltos en 37 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 8,1/1). La mezcla café oscuro homogénea se deja reposar por 60 min en un embudo de decantación transcurrido lo cual se aprecia con claridad la presencia de dos fases. A diferencia de las experiencias anteriores la fase superior es más oscura que en los otros casos pero igual sigue siendo más clara que la fase inferior. Se separan 42,8 g de la fase de glicerol y 85,1 g de la fase de ésteres.

La fase de ésteres se trata con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol agitándose a 26°C de temperatura durante 45 minutos. Luego, esta mezcla se deja reposar 1 hora para separar, a diferencia de las Experiencias II.7, 8 y 9, una pequeña porción de 1,6 g de una nueva fase de glicerol, los que se juntan con la fase de glicerina obtenida anteriormente. La fase superior de ésteres metílicos pesa 83,2 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La totalidad de la fase de glicerina, 44,4 g, que presenta un pH 11, se trata con 5,8 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para lograr un pH neutro. A continuación se agrega el 50 % en masa de agua destilada (25 g) y se agita por 5 minutos para observar una mezcla líquida de aspecto de crema de color amarillo ocre la que se deja reposar. Luego de 1 hora de reposo se separan con claridad dos fases, la superior color café oscuro y la inferior color amarillo claro, presentando esta última, un peso de 50,8 g. La fase inferior se destila obteniendo 4,7 g (45,4 %) de glicerina, p.e. 162°C / 18 mmHg y un residuo de destilación de 3,4 g de un sólido color café oscuro. La glicerina obtenida es un poco amarilla por lo que se vuelve a destilar para obtener 3,3 g (31,9%) de glicerina incolora, p.e. 170°C / 20 mmHg, $n_D^{20} = 1,4688$ y dejar un residuo de 0,1 g de un polvo café.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Los 83,2 g de fase superior constituida por ésteres metílicos es neutralizada agitando por 30 minutos con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada, luego de lo cual, la mezcla se deja reposar por 10 min para entonces eliminar la fase ácida inferior. A la fase orgánica superior se le realizan 5 lavados con 100 mL de agua destilada hasta alcanzar un pH neutro disponiendo luego, 77,1 g de esta fracción en un matraz para su secado por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La mezcla se filtra y el agente desecante se lava con 4 porciones de éter etílico. El total del líquido filtrado (68,4 g) se destila obteniendo 61,5 g de Biodiesel incoloro p.e. 160-178°C / 5 mmHg ($n_D^{20} = 1,4520$); el residuo de destilación fue de 2,4 g de un líquido café espeso. El rendimiento calculado para el Biodiesel es de un 61,0% expresado como estearato de metilo.

II.11: Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Durante 1 hora se agita 100,3 g muestra de aceite estabilizado usado Mc Donald's (I.A. = 17,3), pretratada en las mismas condiciones indicadas en la experiencia II.-10, con 1,7 g de KOH disueltos en 45,5 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 9,97 / 1). La mezcla se transfiere a embudo de decantación donde tras 1 hora de reposo se separan 47,8 g de una fase inferior de glicerina y 85,4 g de una fase superior de ésteres metílicos. Esta última fase se lleva nuevamente al matraz de reacción donde luego de 1 hora de agitación con 0,3 g de KOH disuelto en 0,9 mL de metanol se deja reposar por otra hora en el embudo de decantación. Al igual que en la experiencia II.-10, hay formación de una nueva fase de glicerina (2,1 g) y separando 82,7 g de la fase superior de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: El conjunto de fracciones de glicerina (49,9 g), que presentan un pH entre 11 y 12, es tratado con 6,5 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para lograr un pH 7. Luego se agrega un 50 % en masa de agua destilada (27 g) y se agita por 5 minutos, para observar la formación de un líquido espeso color amarillo

mostaza el cual luego de 1 hora de reposo origina dos fases: una fase superior color café oscura y una fase mayoritaria inferior color amarillo pálido turbio. La fase inferior (55,0 g) se destila para obtener primero agua y luego 5,7 g (55%) de glicerina, p.e. 173°C / 19 mmHg. La glicerina obtenida es algo amarilla por lo que se le realiza una segunda destilación, obteniendo 4,2 g de glicerina color amarillo muy claro (40,5%; $n_D^{20}=1,4718$), casi incolora, p.e. 165 °C / 17 mmHg. El residuo de esta destilación fue de 0,2 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Ésta fracción (82,7 g) se agita durante 30 minutos con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Luego, durante 10 minutos, se deja decantar para posteriormente eliminar la fase ácida inferior. La fase superior se lava con 4 porciones de 100 mL de agua destilada para alcanzar un pH neutro. La mezcla se deja una noche desecando con Na_2SO_4 anhidro.

El líquido se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 4 porciones de éter etílico. La totalidad de líquido filtrado corresponde a 70,3 g, los cuales se disponen en un sistema de destilación al vacío para coleccionar 62,7 g de Biodiesel incoloro p.e. 168-177°C / 5 mmHg ($n_D^{20}=1,4519$). El residuo de destilación fue de 0,8 g de un sólido color café oscuro pegado en las paredes. El rendimiento total de ésteres metílicos corresponde a un 62,2% expresado como estearato de metilo.

II.12 Muestra: Aceite Mc Donald's usado. Índice de Acidez: 17,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite Mc Donald's con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Una muestra de aceite (100,3 g) pretratado por filtración en caliente y secado por 1 hora a 13 mmHg y 230 °C, se agita a 26 °C durante 60 minutos con 2,7 g de KOH disueltos en 45,5 mL de metanol (relación molar alcohol aceite = 9,97/1). Luego la mezcla de reacción se transfiere a un embudo de decantación donde transcurridos unos pocos minutos se puede apreciar la formación de 2 fases. Tras 1 hora de reposo la fase de glicerol (46,6 g) y 79,9 g de la fase de ésteres se separan fácilmente.

Esta última fase se transfiere al matraz Erlenmeyer para agitar durante 45 minutos a 26°C de temperatura con 0,3 g de KOH adicionales disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se deja reposar posteriormente por 1 hora en un embudo de decantación no observando una nueva separación de fases. Se cuenta así con un total de 79,0 g de la fase de ésteres.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 46,6 g de esta fase, que originalmente presentaba un pH 11, son neutralizados con ácido fosfórico diluido al 21,25%. A continuación se adiciona el 50% de masa en agua destilada y se agita vigorosamente por 5 minutos. Entonces, la mezcla se transfiere a un embudo de decantación y se deja reposar por 1 hora transcurrida la cual una pasta color amarillo ocre da paso a la formación de dos fases claramente definidas: la superior café oscura y la inferior de color amarillo anaranjado.

La fase inferior (36,1 g) se destila obteniendo primero agua y luego 5,3 g de glicerina (51,2 %) p.e.150-167 °C / 20mmHg. Las primeras gotas de glicerina obtenida

fueron incoloras pero luego, aún en el mismo rango de destilación, fueron de color amarillo claro ($n_D^{20} = 1,4699$).

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La neutralización de ésta fase se logra adicionando 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja reposar por otros 10 en un embudo de decantación. A continuación se elimina la fase ácida inferior formada y la fase orgánica superior se lava con 4 porciones de 50 mL de agua destilada. La fase orgánica, se deja secar durante una noche en un matraz Erlenmeyer con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con pequeñas porciones éter etílico. Esta fase (72,8 g) se destila al vacío para producir 59,8 g de ésteres metílicos incoloros, p.e. 170-175 °C / 5 mmHg ($n_D^{20} = 1,4518$). El residuo de esta destilación fue 1,7 g de un sólido café pegado a las paredes del balón. El rendimiento de ésteres metílicos expresado en estearato de metilo corresponde a 59,4%.

II.13 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de acidez: 6,3 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado, con metanol a 26°C de temperatura y con reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, a 100,1 g de aceite de fritura usado (I.A. = 6,3) sin ningún pretratamiento, se agrega 1 g de KOH disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla se agita a 26°C de temperatura por 60 minutos y luego se transfiere a un embudo de decantación donde se deja reposar por 1 hora en espera de la formación de dos fases, las que ya se encuentran claramente definidas tras

unos pocos minutos de reposo; luego, la fase inferior de glicerina de color café oscuro se separa y pesa obteniendo 19,4 g.

La fase superior (94,2 g) que esta constituida por ésteres metílicos de ácidos grasos y que presenta un color café translucido, es nuevamente transferida al matraz de reacción donde se agregan 0,3 g adicionales de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se agita por 45 min. El total de la fase de glicerina separada con anterioridad se agrega nuevamente y la mezcla se agita por 5 minutos antes de ser transferida al embudo de decantación donde luego de 1 hora de reposo se produce una clara separación de fases para obtener 20,7 g de la fase de glicerina y 92,6 g de la fase de ésteres.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fase superior constituida por ésteres metílicos de ácidos grasos se neutraliza agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos luego de los cuales se transfiere al embudo de decantación. La separación de fases se logra tras 10 minutos de reposo y la fase ácida inferior se elimina.

La fase orgánica se lava sucesivamente con 6 porciones de 100 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH neutro. Se colecta la fase ésteres (88,2 g) en un matraz Erlenmeyer para posteriormente dejar secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 2 pequeñas porciones de éter etílico. El conjunto de filtrados y lavados se destila al vacío obteniendo 72,0 g de un líquido incoloro p.e. 172-180°C / 5 mmHg ($n_D^{20}=1,4537$) que corresponde a un 71,6% de Biodiesel expresado en estearato de metilo.

II.14 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

La muestra de aceite (I.A. = 22,1) se filtra en caliente (187 °C) para luego realizar un secado al vacío por 1 hora a 20 mmHg donde la temperatura del aceite llegó hasta 240 °C y la temperatura de los vapores se mantuvo entre 32 y 35 °C. El líquido así obtenido no presenta muchas diferencias del original; es color café oscuro y solo un poco translucido.

Se toman 100,3 g de esta muestra de aceite de fritura pretratada a la cual se agrega 3,5 g de KOH disueltos en 40 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 8,77 / 1) para entonces agitar durante 1 hora. La mezcla de color café oscuro se lleva a un embudo de decantación donde luego de 1 hora de reposo se separan 64,9 g de una fase inferior café oscura y 65,4 g de una fase superior de ésteres un poco más clara. Esta última se agita por 45 minutos con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol y se deja reposar por el mismo tiempo en un embudo de decantación. No se observa una nueva separación de fases para obtener así 64,9 g de una fracción de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Esta fase (pH 10) se neutraliza con 9,4 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % y luego se agita por 5 minutos con 36,8 g de agua destilada lo que corresponde al 50 % de la masa total. A continuación, la mezcla de color café claro se deja reposar por 1 hora observando la formación de dos fases. La fase superior se elimina y la fase inferior color amarillo pálido turbio se destila al vacío produciendo 7,0 g (67,6%) de una glicerina amarilla, p.e. 162-172 °C / 15 mmHg. Una

redestilación permite obtener 5,7 g (55,0%) de glicerina amarilla algo más clara p.e. 185 °C / 22 mmHg ($n_D^{20} = 1,4697$).

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La fase superior anteriormente separada, constituida por ésteres metílicos de ácidos grasos, es neutralizada agregando una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos luego de los cuales se transfiere a un embudo de decantación. La separación de fases se logra tras 10 minutos de reposo y la fase ácida inferior se elimina. La fase orgánica superior se lava sucesivamente con 4 porciones de 100 mL de agua destilada cada una, hasta lograr un pH neutro. En esta etapa del proceso se forma una emulsión que es posible eliminar alargando los tiempos de reposo para cada lavado. En esta forma, se obtienen 55,2 g de una fracción de ésteres metílicos que se deja secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución desecada se filtra y el Na_2SO_4 se lava con 3 porciones de éter etílico. El conjunto de filtrados es de 54,6 g y se destilan para obtener 48,4 g de un líquido incoloro, p.e. 180-190 °C / 8 mmHg ($n_D^{20} = 1,4527$). Se calcula un 48,0 % de rendimiento para la obtención de ésteres metílicos expresados en estearato de metilo. El residuo sin destilar fue de 1,4 g de un líquido café oscuro espeso.

II.15 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1 mg KOH/g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Durante 1 hora se agitan en un matraz Erlenmeyer 100,3 g de muestra de aceite de fritura usado I.A. = 22,1 (el cual previamente se ha filtrado en caliente

aproximadamente a 187°C y se ha secado al vacío por 1 hora a 20mmHg), con 3,5 g de KOH disueltos en 27 mL de metanol, siendo así la relación alcohol / aceite (expresado en triestearato de glicerilo) de 5,9 / 1. La mezcla es luego dejada en reposo. Tras 60 minutos es posible aislar 76,4 g de una fase inferior, correspondiente a la fase de glicerina y 45,7 g de una fase superior, la cual es nuevamente llevada al matraz de reacción donde se agita por 45 minutos con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. Posteriormente, la mezcla se deja reposar, no apreciando una nueva separación de fases, y obteniendo así, solo 45,4 g de una fracción de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La alcalinidad de esta fase (pH 11) se neutraliza agregando a los 76,4 g de esta fracción, 10,0 g de ácido fosfórico diluido al 21,25%. Sobre la mezcla neutralizada se agrega el 50 % en masa de agua y se agita durante 5 minutos tras los cuales se deja decantar en un embudo por 1 hora. La división de fases es clara para separar 68,2 g de una fase inferior la que se destila al vacío para eliminar primero agua (p.e. 25 °C / 15 mmHg) y luego aislar 6,8 g (65,6%) de glicerina casi incolora, p.e. 160-165 °C / 15 mmHg, la que se redestila produciendo 4,1 de glicerina incolora, p.e. 178-180 °C / 22 mmHg; $n_D^{20} = 1,4519$).

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Los 45,4 g de esta fase separada anteriormente se tratan con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos tras lo cual se deja decantar por 10 minutos eliminando luego la fase ácida inferior. La fase superior se lava con 4 porciones de 50 mL de agua destilada cada una. Los 42,5 g de esta fase neutralizada y lavada se deja secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro. Posteriormente, la solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 3 porciones éter etílico, recibiendo un total de 38,1 g. Esta fracción orgánica se destila al

vacío obteniéndose 31,1 g de un líquido incoloro, p.e. 172-180 °C / 5 mmHg; $n_D^{20}=1,4537$. El rendimiento de éster metílico corresponde al 30,9 % expresado en estearato de metilo. El residuo de destilación fue 1,1 g de un líquido espeso color café oscuro.

II.16 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1 mg KOH/g muestra

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

La muestra de aceite de fritura usado (I.A. = 22,1) se filtra en caliente (temperatura máxima 187 °C) para luego realizar un secado al vacío por 1 hora a 17 mmHg, a 230 °C. El líquido obtenido presenta un color café oscuro y es algo translucido. 100,1 g este aceite pretratado se agita por 1 hora con 3,5 g de KOH disueltos en 45 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 9,9 / 1). La mezcla resultante se lleva a un embudo de decantación donde luego de 1 hora de reposo se logra separar 70,1 g de fase inferior de glicerina y 64,4 g de una fase superior de metil ésteres. Esta última fase se agita por 45 min. con 0,3 g de potasa cáustica disuelta en 0,9 mL de metanol y entonces se deja decantar pero no observando separación de fases. Se tiene así, 64,2 g de una fracción orgánica de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 70,1 g de ésta fase de glicerina separada anteriormente se neutralizan mediante la aplicación y posterior agitación con 9,4 g de una solución de ácido fosfórico al 21,25 %. Luego, la mezcla se agita por 5 minutos con agua destilada (39,1 mL, correspondientes al 50 % de peso en masa) para a continuación dejarla reposar. Tras 1 hora de decantación se separan 74,2 g de una fase inferior acuosa

color amarillo opaco, la cual se destila al vacío para obtener primero agua y luego 4,6 g (44,5 %) de un líquido amarillo espeso (p.e. 190 °C / 20 mmHg) el cual se somete a una segunda destilación, p.e. 170 °C / 15 mmHg, de donde se obtienen 3,4 g de glicerina amarillo pálido, lo que corresponde a 32,9 % ($n_D^{20} = 1,4703$)

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Toda la fracción orgánica constituida por ésteres metílicos se agita por 30 minutos con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla así tratada se deja decantar por 10 minutos tras los cuales se elimina la fase ácida inferior y la fase superior se neutraliza mediante 4 lavados con 50 mL de agua destilada. Los 57,6 g de la fase orgánica separada se dejan desecar por una noche con Na_2SO_4 anhidro. Posteriormente, la solución se filtra y el agente desecante se lava con 3 porciones de éter etílico, para obtener 54,4 g totales, $n_D^{20} = 1,4538$. La fracción de ésteres metílicos se destila al vacío para recibir 47,0 g de un líquido amarillo pálido, casi incoloro p.e. 172-185 °C / 5 mmHg; $n_D^{20} = 1,4528$. Esto corresponde a un 46,7 % de rendimiento expresado como estearato de metilo. El residuo de destilación fue de 2 g de un líquido espeso color café oscuro.

II.17 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1 mg KOH/g muestra

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Se toman 100,3 g de una muestra de aceite de fritura usado (previamente filtrado en caliente y secado por 1 hora a un vacío de 10 mmHg) y se agrega 2,5 g de KOH disuelto en 45 mL de metanol, de modo que la relación molar alcohol/aceite es de 9,86/1. La mezcla se agita por 1 hora y luego se transfiere al embudo de decantación

donde lentamente se nota la formación de dos fases. Transcurrida 1 hora de reposo se separa 60,3 g de una fase inferior de glicerina y 71,5 g de la fase superior de ésteres metílicos. La fase superior de ésteres metílicos se agita nuevamente durante 45 minutos con 0,3 g de KOH en 0,9 mL de metanol y luego se deja reposar, sin observar la formación de fases, aislando solamente una fracción de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Es necesario la incorporación de 9,7g de ácido fosfórico para lograr la neutralización de los 71,5 g de ésta fase. Luego se agrega el 50 % en masa de agua destilada y se agita por 5 minutos. La mezcla resultante se deja reposar por 1 hora separando claramente 70,3 g de una fase inferior de color amarillo pálido cuya destilación permite eliminar primero el agua y luego obtener 6,9 g (66,6%) de glicerina un poco amarilla p.e. 170 °C / 25 mmHg. Una segunda destilación permite obtener 4,4 g de una glicerina amarilla pálida; p.e. 178 °C / 18 mmHg ($n_D^{20} = 1,4600$)

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Los 71,7 g de esta fase se tratan con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. Posteriormente, la mezcla se agita por 30 minutos luego de lo cual se deja decantar por 10 minutos para eliminar entonces la fase ácida inferior. La fase superior se neutraliza con 4 lavados de 50 mL de agua destilada. Los 65,4 g de esta fase neutralizada se dejan secar por una noche con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 2 porciones de éter etílico, para colectar un conjunto de 61,8 g. Esta fase orgánica se destila al vacío lo que produce 52,7 g de un líquido amarillo pálido casi incoloro, p.e. 175-185 °C / 5 mmHg ($n_D^{20} = 1,4527$). El rendimiento calculado de ésteres metílicos es de 52,3 % expresado en estearato de metilo. El residuo de destilación corresponde a 2,2 g de un líquido espeso

color café oscuro. En el Anexo 10 se puede observar el espectro $^1\text{H-RMN}$ para los ésteres metílicos destilados, evidenciando la absorción de grupos metoxilo, como producto de la transesterificación realizada. También se encuentra el espectro infrarrojo (anexo 11) realizado a esta muestra donde se presenta la banda de absorción a 1743 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del éster.

II.18 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1 mg KOH/g muestra

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Se agitan por 1 hora 100,3 g de aceite de Índice de Acidez 22,1 (el cual previamente se ha filtrado en caliente aproximadamente a 190°C y se luego se ha secado al vacío por 1 hora a 17 mmHg donde la temperatura del aceite alcanzó los 230°C y la temperatura de los vapores no superó los 34°C) con 2,5 g de KOH disueltos en 40 mL de metanol. La mezcla se deja reposar por 1 hora en un embudo de decantación para posteriormente separar 65,4 g de una fase inferior correspondiente a la fase de glicerol y 66,0 g de fase superior de ésteres metílicos. La fase superior se agita nuevamente, ahora por 45 minutos, con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol, para entonces dejar reposar. No se presenta una separación de fases y se obtienen 65,9 g de la fase de ésteres metílicos.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La totalidad de esta fase se mezcla con 8,8 g de solución de ácido fosfórico al 21,25 %, bajando así el pH 11 a neutro. La mezcla se agita con el 50 % en masa de agua destilada durante 5 minutos. En el transcurso de la agitación se forma una especie de espuma blanca, la que desaparece luego. Se deja

reposar la mezcla en un embudo de decantación por un periodo mayor de tiempo debido a que la fase superior es como una crema espesa color amarillo mostaza que impide una fácil separación. Tras una noche de reposo es posible separar con claridad 63,7 g de una fase inferior la cual se destila al vacío para obtener 5,8 g (55,0%) de un líquido amarillo p.e. 165 °C / 25 mmHg; tras una segunda destilación se obtienen 2,9 g (28,0%) de glicerina color amarillo pálido, p.e. 170°C / 15 mmHg (28,0%; $n_D^{20} = 1,4553$).

Tratamiento de la Fase de Ésteres: A los 65,9 g de la fracción de ésteres metílicos (fase superior) se agregan una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada con la cual se agitan durante 30 minutos después de lo cual se transfiere a un embudo de decantación. Tras 10 minutos de reposo se logra la separación de fases, de donde se elimina la fase ácida inferior. A la fase superior se le realizan lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH=7. Al igual que en la experiencia II.14 fue necesario tomar tiempos más largos para lograr claras separaciones. Se obtienen 57,8 g de fase de esterres que se dejan secar con Na_2SO_4 anhidro. Tras la filtración de la solución y el lavado del agente secante con porciones de éter etílico, se obtiene 53,1 g, los que son destilados obteniéndose 45,6 g de un líquido incoloro, lo que corresponde a 45,3% de producto expresado en estearato de metilo (160-170 °C / 4 mmHg; $n_D^{20} = 1,4519$). El residuo de la destilación fue 1,6 g de un líquido café espeso.

II.19 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1mg KOH / g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

Durante 1 hora se agita 100,3 g de muestra de aceite de fritura usado (I.A. = 22,1) pretratada por medio de una filtración en caliente y un secado a un vacío de 8 mmHg a 230 °C durante 60 min, con 2,5 g de KOH disueltos en 68 mL de metanol (relación alcohol / aceite = 14,9 / 1). La mezcla se transfiere a embudo de decantación donde tras 1 hora de reposo se separan 77,6 g de una fase inferior de glicerina y 72,5 g de una fase superior de ésteres metílicos. Esta última fase se lleva nuevamente al matraz de reacción donde luego de 1 hora de agitación con 0,3 g de KOH disuelto en 0,9 mL de metanol se deja reposar por otra hora en el embudo de decantación. Existe una pequeña porción de la fase de glicerina formada de 0,6 g; la fase de ésteres en tanto, corresponde a 72,0 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: Los 78,2 g del conjunto de fracciones de glicerina, que presentan un pH 9, son tratados con 10,5 g de ácido fosfórico diluido al 21,25 % para lograr un pH 7. Luego se agrega un 50 % en masa de agua destilada y se agita por 5 minutos, para observar a continuación, luego de 1 hora de reposo, la formación de dos fases. La fase inferior se destila obteniendo primero agua y luego 6,9 g (66,6 %) de glicerina, p.e. 170°C / 25 mmHg. La glicerina obtenida es algo amarilla por lo que se le realiza una segunda destilación, obteniendo 3,6 g de glicerina color amarillo muy claro (34,7%; $n_D^{20}=1,4591$), casi incolora, p.e. 168-172 °C / 15 mmHg. El residuo de esta destilación fue de 0,2 g.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: Los 72,0 g de ésta fracción se agitan durante 30 minutos con una solución de 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada, luego, durante 10 minutos se deja decantar para posteriormente eliminar la fase ácida inferior. La fase superior se lava con 3 porciones de 100 mL de agua destilada para alcanzar un pH neutro. La mezcla se deja una noche desecar con Na_2SO_4 anhidro.

El líquido se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con 4 porciones de éter etílico. La totalidad de líquido filtrado corresponde a 49,3 g, los cuales se disponen en un sistema de destilación al vacío para coleccionar 44,7 g de un líquido incoloro p.e. 165-173°C / 4 mmHg ($n_D^{20} = 1,4519$); el residuo de destilación fue de 1,6 g de un líquido muy espeso y oscuro. El rendimiento de ésteres metílicos corresponde a un 44,4% expresado como estearato de metilo.

II.20 Muestra: Aceite de fritura usado. Índice de Acidez: 22,1mg KOH / g muestra.

Condiciones: Transesterificación de aceite de fritura usado con metanol, a 26°C de temperatura y sin reciclaje de la fase de glicerol. Catalizador KOH.

En un matraz Erlenmeyer se agita a 26°C por 60 minutos 100,1 g de muestra pretratada (filtrada en caliente y secada por 1 hora a un vacío de 12 mmHg a 230 °C) y 2,5 g de KOH disueltos en 60 mL de metanol (relación molar alcohol aceite = 13,2/1). Luego se transfiere a un embudo de decantación donde con el paso del tiempo la turbidez que presentaba la totalidad de la muestra da paso a una fase superior color café un poco más claro que la inferior. Tras 1 hora de reposo se puede separar con claridad 81,5 g de la fase de glicerol y 64,7 g de la fase de ésteres.

Esta última, se transfiere al matraz Erlenmeyer donde se agita durante 45 minutos a 26°C de temperatura con 0,3 g de KOH disueltos en 0,9 mL de metanol. La mezcla se deja decantar posteriormente por 1 hora en el embudo de decantación presentando la separación de dos fases: la inferior, minoritaria de 4,6 g y la superior de la fase de ésteres de 60,1 g.

Tratamiento de la Fase de Glicerol: La totalidad de esta fase, que originalmente presentaba un pH de 11, es neutralizada con ácido fosfórico diluido al 21,25%. A continuación se adiciona el 50% de masa en agua destilada y se agita vigorosamente por 5 minutos. Luego la mezcla se transfiere a un embudo de decantación y se deja reposar por 1 hora transcurrida la cual se presenta la formación de dos fases claramente definidas: la superior café oscura y la inferior de color amarillo anaranjado.

La fase inferior que corresponde a 74,2 g se destila a un vacío de 15 mmHg, obteniendo primero agua y luego 6,5 g de glicerina color amarillo claro (62,9 %) a 165 °C /150mmHg; $n_D^{20} = 1,4359$.

Tratamiento de la Fase de Ésteres: La neutralización de ésta fase se logra adicionando 5 g de ácido cítrico en 3,3 mL de agua destilada. La mezcla se agita por 30 minutos y luego se deja reposar por otros 10 en un embudo de decantación. A continuación se elimina la fase ácida inferior y la fase orgánica superior se lava con 4 porciones de 50 mL de agua destilada. La fase orgánica, se deja secar durante una noche en un matraz Erlenmeyer con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el Na_2SO_4 remanente se lava con pequeñas porciones éter etílico, con lo que la totalidad del líquido colectado es de 53,7 g. Esta fase se destila al vacío para producir 43,4 g de un líquido incoloro, p.e. 160-185 °C / 5 mmHg

($n_D^{20}=1,4520$). El residuo de esta destilación fue 1,9 g de un sólido café pegado a las paredes del balón. El rendimiento de ésteres metílicos expresado en estearato de metilo corresponde a un 43,2%.

2.5 METODOLOGÍA DE LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE INVERSIÓN EN MEDIO ÁCIDO PARA PRODUCIR BIODIESEL.

Los aceites de inversión, con un alto contenido de ácidos grasos libres se someten a un tratamiento térmico a presión reducida con el propósito de eliminar la humedad. Posteriormente, el aceite se sometió a un simultáneo proceso de esterificación de los ácidos grasos libres presentes y de transesterificación de los triglicéridos minoritarios usando metanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calienta suavemente a reflujo bajo agitación magnética por espacios prolongados de tiempo (entre 10 y 30 horas). El exceso de alcohol se elimina en un evaporador rotatorio y la fracción remanente orgánica se sometió a lavados sucesivos con agua, seguido de una neutralización con solución acuosa de KOH al 5 %. Se decanta una fase orgánica la cual fue lavada nuevamente con agua hasta alcanzar un pH neutro.

La fracción orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se destiló a presión reducida para obtener Biodiesel de una alta pureza.

2.5.1 Metodología de la reacción de esterificación de los aceites de inversión en medio ácido para producir Biodiesel. Descripción de las experiencias

III.1 Muestra: Aceite de inversión. Índice de Acidez: 87,6 mg de KOH/g de muestra

Condiciones: Esterificación de aceite de inversión en medio ácido. 10 horas de reacción.

En un balón de 1 L, se coloca 25,12 g de la muestra (fluida, de color café con aglomerados que parecen indicar la presencia de agua retenida), sometiéndola a un tratamiento térmico, bajo vacío y enérgica agitación. Para esto, se elevó gradualmente el vacío hasta 46 mmHg aproximadamente, momento en el cual la espumación sufrida por la muestra es aún controlable. Se elevó la temperatura del sistema calentando suavemente durante 30 minutos. Pasada la espumación inicial, se observa una fuerte burbujeo y la condensación de humedad en las paredes del balón, la cual desaparece al finalizar este pretratamiento. La muestra, de mayor fluidez y sin los aglomerados iniciales, es sometida al un doble proceso de esterificación de los ácidos grasos libres y de transesterificación en medio ácido de los triglicéridos minoritarios. La concentración de ácido sulfúrico es de 1% aproximadamente, en relación al aceite.

Se adiciona 500 mL de metanol técnico, observando la aparición de un sedimento de color café claro en el fondo del balón, cuyo volumen es algo menor al de la muestra. A continuación se agrega 1 mL de ácido sulfúrico conc. (técnico) calentando la mezcla suavemente a reflujo y con agitación magnética por espacio de 10 horas. El producto resultante es una solución de color café un poco más oscuro que el color inicial y presentando un escaso y fino sedimento en el fondo del balón. Esta solución se

concentra en un evaporador rotatorio a 50°C obteniendo un residuo fluido de color café. Se debe señalar que no se aprecian signos de carbonización de la muestra.

La muestra es sometida a lavados sucesivos con agua (4 x 50 mL), observando largos tiempos de separación de las fases. La fracción orgánica superior es neutralizada con 40 mL de solución acuosa de KOH al 5%, separando dificultosamente una porción orgánica superior y una inferior de color café oscuro y con pH básico. La porción superior es lavada con agua formándose una emulsión, la cual sólo es separada al agregar solvente orgánico (50 mL de éter dietílico) y NaCl. De esta forma, se repiten los lavados con agua (3x40 mL) hasta que la fase acuosa registra un pH cercano al neutro.

La fracción orgánica, de color café, se seca con CaCl_2 anh., se filtra empleando papel y se lava con éter dietílico. Finalmente, la solución etérea se concentra en un evaporador rotatorio a 50°C, obteniendo 19,6 g de una muestra fluida de color café, la cual es transferida a un balón de volumen adecuado para una destilación al vacío.

La destilación a presión reducida (50 mmHg) se realiza empleando un cabezal de destilación Claisen, debido a la fuerte espumación inicial sufrida por la muestra. Se recolectaron dos fracciones y un residuo. La primera fracción, de color levemente amarillo, es destilada entre los 172-190°C a 6 mmHg y representa una masa de 15,1 g. La segunda fracción, de igual apariencia, es recolectada entre los 190-194°C a 6 mmHg y presenta una masa de 0,8 g. Se considera la primera fracción mayoritaria la cual representa un rendimiento del 57,2% expresado como estearato de metilo. El residuo que queda en el balón luego de finalizada la destilación (1,19 g), es de apariencia oleosa y de color café oscuro, sin dar signos de carbonización.

III.2i Muestra: Aceite de inversión. Índice de Acidez: 87,6 mg de KOH/g de muestra

Condiciones: Esterificación de aceite de inversión en medio ácido. 30 horas de reacción.

En un balón de 1L se colocan 26,3 g de muestra se somete a un secado al vacío tratando de controlar el excesivo burbujeo. Luego de 30 minutos se detuvo el secado habiéndose reducido el peso de la muestra a 25,2 g.

A la muestra, ahora homogénea y con un color café más oscuro, se le agregan 500 mL de metanol y 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando y calentando suavemente a reflujo durante 30 horas. Transcurrido dicho periodo de tiempo, es posible observar un fino sedimento en el fondo del balón. El exceso de metanol se elimina en un evaporador rotatorio. El concentrado obtenido se transfiere a un embudo de decantación y se le realizan 5 lavados con porciones de 50 mL de agua destilada cada uno. Los tiempos de reposo entre los primeros lavados son bastante largos debido a la gran cantidad de grumos que se forman, los que con el paso del tiempo quedan en la fase superior. En los siguientes lavados la fase superior ya no tiene grumos sino que se presenta como una fase homogénea color café oscuro. Las aguas de lavado van continuamente subiendo de pH (de 1 a 6) sin embargo la fase superior continúa ácida.

Los 31,7 g de la fase superior separada se tratan con 40 mL de una solución acuosa de KOH al 5 %, se agitan por unos minutos y luego se deja decantar por 30 minutos tras los cuales es posible separar y eliminar una fase inferior. La fase superior de color café oscuro se lava con 2 porciones de 50 mL de agua destilada cada una para luego secarla con Na_2SO_4 anhidro.

La solución se filtra y el agente desecante se lava con pequeñas porciones de éter etílico para obtener 28,2 g totales. La destilación de la solución genera 14,0 g de un líquido incoloro p.e. 171-180 °C / 5 mmHg ; $n_D^{20} = 1,4531$. El residuo de la destilación fue de 0,9 g de un líquido café muy espeso. El rendimiento de éster metílico expresado como estearato de metilo es de un 55,1 %. En los anexos 12 y 13 es posible observar los espectros de esta muestra: la espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ muestra solo 1 señal para los protones metoxílicos a 4 ppm; asimismo la espectroscopia infrarroja permite apreciar una absorción $1742,8 \text{ cm}^{-1}$ característica del carbonilo del éster, dando cuenta del buen desarrollo de la transesterificación.

III.2ii Se repite exactamente el mismo procedimiento anterior ahora con 25,8 g de muestra, destilando 13,3 g de un líquido incoloro lo que corresponde a 49,1 % expresado en estearato de metilo, p.e. 165-170°C/ 4 mmHg; $n_D^{20} = 1,4515$.

2.6 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ÁCIDEZ.

Para la determinación del % de ácidos grasos libres en aceites se procede de la siguiente manera:

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se coloca la cantidad especificada de etanol al 95 %, de acuerdo a la tabla 2.2 y previamente neutralizado con álcali. A continuación, se agrega la cantidad especificada de muestra (completamente líquida y bien mezclada), se calienta y agita hasta ebullición, para posteriormente agregar gotas del indicador (fenolftaleína 1%). Se procede a la titulación con álcali agitando vigorosamente hasta la aparición del primer color rosado permanente; el color debe persistir por 30 segundos.

De acuerdo a la siguiente tabla se puede determinar las cantidades de muestras y de alcohol a ser usado con varios rangos de ácidos grasos.

Tabla 2.2 Determinación de índice de acidez. Cantidad de muestra y de alcohol usado según el rango de ácidos grasos libres

Rango de Ácidos Grasos Libres %	Gramos de Muestra	mL de alcohol	Fuerza del álcali
0 a 0,2	56,4 +- 0,2	50	0,1 N
0,2 a 1,0	28,2 +- 0,2	50	0,1 N
1,0 a 30,0	7,05 +- 0,05	75	0,25 N
30,0 a 50,0	7,05 +- 0,05	100	0,25 o 1 N
50,0 a 100	3,525 +- 0,001	100	1 N

El % de ácidos grasos libres en los principales tipos de grasas y aceites es calculado como Ácido Oleico aunque en otros casos se expresa como Ácido Laurico y Palmítico.

$$\text{Ácidos Grasos libres como Oleico \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 28,2}{\text{peso de muestra}}$$

$$\text{Ácidos Grasos libres como Laurico \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 20,0}{\text{peso de muestra}}$$

$$\text{Ácidos Grasos libres como Palmítico \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 25,6}{\text{peso de muestra}}$$

donde N representa la normalidad del álcali y 28,2, 20,0 y 25,6 corresponden a factores referidos al peso molecular de los ácidos oleico, laurico y palmítico respectivamente.

Los ácidos grasos libres son frecuentemente expresados en términos de índices de acidez en lugar de % de ácidos grasos libres. El índice de acidez es definido como “El número de mg de KOH necesario para neutralizar 1 g de muestra”. Para convertir % a índice de acidez se requiere multiplicar el porcentaje por el factor 1,99.

2.7 INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Para los análisis realizados a las muestras de ésteres metílicos y glicerina obtenidos, se emplearon los siguientes equipos:

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) se realizaron en un espectrofotómetro Bruker, modelo Avance DRX 300, usando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno y cloroformo deuterado como solvente.

Los índices de refracción (n_D) se realizaron en un refractómetro Schmidt +Haensch -DUR y los valores se expresan corregidos a 20°C (n_D^{20})

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Bruker modelo IFS-28. Las bandas de absorción se expresan en centímetros recíprocos (cm^{-1}) y las muestras se analizaron entre placas de bromuro de potasio.

Los puntos de ebullición obtenidos en las destilaciones a presión reducida no son corregidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de establecer los parámetros que condicionan la transformación de triglicéridos en ésteres metílicos de ácidos grasos (Biodiesel) mediante la transesterificación en medio básico, se estimó necesario estudiar primeramente estas variables en aceites vegetales refinados. Para este estudio, los aceites vegetales refinados constituyen excelentes modelos puesto que permitirá distinguir y separar los efectos de las impurezas presentes en los aceites usados sobre el curso de las reacciones de transesterificación.

3.1 TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO DE ACEITES VEGETALES REFINADOS

Se estudió el efecto de la temperatura a 20°C y a 58°C, la naturaleza del catalizador, el efecto del reciclaje en la obtención de productos, el tiempo necesario para un mejor transcurso de la reacción y el efecto provocado por los ácidos grasos libres presentes en la transesterificación. La tabla 3.1 muestra un resumen de las experiencias realizadas con éstos aceites dando cuenta de las condiciones empleadas y de los resultados obtenidos.

Tabla 3.1 Transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico: Obtención de ésteres metílicos (Biodiesel).

Exp.	Muestra de aceite	Condiciones	Catalizador	Fase de ésteres sin purificar		Ésteres Metílicos purificados	
				% ^a	n _D ²⁰	% ^b	n _D ²⁰
I.1	Maravilla (I.A. = 0,009)	T° 20°C, c/reciclaje de glicerol	1% KOH	95,0	1,4580	83,6 p.e. 172-182°C/5mmHg	1,4574
I.2i	Soya (I.A. = 0,042)	T° 20°C, c/reciclaje de glicerol	1% KOH	92,0	1,4584	73,7 p.e. 160-178°C/5mmHg	1,4568
I.2ii	Soya (I.A. = 0,042)	T° 20°C, c/reciclaje de glicerol	1% KOH	84,3	N.D.	74,8 p.e. 170-180°C/5mmHg	1,4558
I.3i	Soya (I.A. = 0,042)	T° 20°C, s/reciclaje de glicerol	1% KOH	85,5	1,4563	78,7 p.e. 140-162°C/4mmHg	1,4579
I.3ii	Soya (I.A. = 0,042)	T° 20°C, s/reciclaje de glicerol	1% KOH	83,2	N.D.	77,2 p.e. 170-182°C/5mmHg	1,4587
I.4	Soya (I.A. = 0,042)	T° 58°C, c/reciclaje de glicerol	1% KOH	81,9	1,4578	66,2 p.e. 164-172°C/5mmHg	1,4568
I.5	Soya (I.A. = 0,042)	T° 58°C, s/reciclaje de glicerol	1% KOH	83,0	1,4565	77,2 p.e. 158-170°C/3mmHg	1,4571
I.6	Soya (I.A. = 0,042)	T° 20°C, c/reciclaje de glicerol	1% NaOH	58,3	N.D.	51,7 p.e. 160-172°C/5mmHg	1,4566

- a) Se expresan los rendimientos de ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación que han sido neutralizados pero no destilados

- b) Para los cálculos de rendimiento, en la estequiometría de la reacción el aceite se expresa como estearato de glicerilo y el biodiesel como estearato de metilo.

-Todas las muestras se emplearon con una relación molar alcohol/aceite = 4,40/1 donde el aceite refinado se expresa como estearato de glicerilo y las reacciones se desarrollaron durante un periodo de 40 minutos.

- Todas las experiencias estudiadas comprenden el reciclaje de la fase de ésteres metílicos separada. La variable es el reciclaje de la fase de glicerol.

- N.D. No Determinado

- I.A. = Índice de acidez (mg KOH / g de muestra)

Reproducibilidad de las experiencias realizadas: En toda experiencia realizada es necesario que los resultados obtenidos sean reproducibles. De esta forma se logra una confiabilidad sobre las condiciones de trabajo realizadas. En la tabla 3.1, la

comparación de las experiencias I.2i y I.2ii, efectuadas en las mismas condiciones de tiempo, temperatura, cantidad de catalizador y con reciclaje de la fase de glicerol, permite apreciar que prácticamente se obtienen los mismos rendimientos de Biodiesel purificado.

La reproducibilidad del trabajo se verifica también al comparar las experiencias I.3, donde las reacciones se efectuaron en las mismas condiciones pero no empleando reciclaje de la fase glicerol. Los rendimientos de Biodiesel obtenidos son del mismo orden aunque algo mayor en la reacción I.3i.

Efecto de los ácidos grasos libres presentes en la transesterificación de aceites vegetales refinados: Se reconoce que la presencia de ácidos grasos libres presentes en aceites vegetales puede provocar un mayor consumo de la base usada en la reacción de transesterificación. De la tabla 3.1, se puede observar que en general, los rendimientos de Biodiesel obtenidos a partir de este tipo de aceites son bastante altos, debido principalmente a la poca cantidad de ácidos grasos libres presentes y a la casi ausencia de humedad de las muestras, resultado del refinamiento al que han sido sometidos para su comercialización. Se aprecia que el aceite de maravilla (experiencia I.1) que posee un índice de acidez menor al del aceite de soya, en iguales condiciones (experiencias II.2i y II.2ii) presenta un mayor rendimiento de ésteres metílicos.

Efecto del reciclaje de la fase glicerol en la transesterificación de aceites vegetales refinados: Frecuentemente, en la industria se utiliza el reciclaje como operación necesaria para aumentar el rendimiento de los productos obtenidos. Un análisis de la tabla 3.1 permite comparar las experiencias recicladas (I.2) con aquellas sin reciclaje (I.3), efectuadas todas ellas a 20 °C. Los resultados indican que el reciclaje

no produce aumento en la formación de Biodiesel; por el contrario se observa una disminución de éste indicando claramente que no es necesario. De igual forma la comparación de las experiencias I.4 (con reciclaje) con I.5 (sin reciclaje), ambas realizadas a 58°C de temperatura, muestra rendimientos de Biodiesel purificado de 66,2 y 77,2% respectivamente, llevando a reconocer que no es conveniente el reciclaje de la fase de glicerol para la reacción de transesterificación en medio básico. Esto se puede atribuir a que al reincorporar la fase de glicerina en una segunda transesterificación, se tiende a revertir la reacción pudiendo formar además de los esperados ésteres metílicos, mono- y di-glicéridos, los que quedarían en la fase de glicerol, haciendo disminuir así el porcentaje de la fracción de ésteres metílicos y aumentando la fracción de glicerina.

Efecto de la base usada como catalizador: La comparación en la tabla 3.1 de las experiencias I.2 (utilizando KOH) y I.6 (usando NaOH), reconoce rendimientos de 73,7 y 51,7% respectivamente, para los ésteres metílicos purificados, mostrando una mayor eficiencia para el proceso que utiliza hidróxido de potasio como catalizador en la producción de Biodiesel. Además, el uso de hidróxido de sodio obliga al empleo de una metodología más compleja puesto que la separación de fases, después de ocurrida la transesterificación, es deficiente, llevando a emulsificaciones de la mezcla de reacción. Estas experiencias, definen el uso de KOH como catalizador en las reacciones de transesterificación para producir Biodiesel.

Efecto de la temperatura en la transesterificación de aceites vegetales refinados: La comparación de las experiencias I.2, realizadas a 20 °C de temperatura y la experiencia I.4 efectuada a 58 °C, ambas estudiadas en condiciones de reciclaje y manteniendo constante todas las otras condiciones de trabajo, permite establecer que un

aumento de la temperatura de reacción en estas experiencias disminuye la producción de ésteres metílicos.

Por otra parte, en reacciones efectuadas sin emplear reciclaje, la confrontación de las experiencias I.3 (20 °C) con I.5 (58 °C), tampoco reconoce un mejor efecto de la temperatura en la obtención de Biodiesel. Para explicar estos resultados, se reconoce que la reacción de transesterificación transcurre en competencia con la saponificación; es posible que a temperaturas más altas las reacciones de saponificación estén más favorecidas que las de transesterificación, disminuyendo así la producción de Biodiesel.

Efecto del tiempo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales refinados: Todas las experiencias presentadas en la tabla 3.1 se desarrollaron durante un periodo de 40 minutos durante la primera transesterificación. Sin embargo se estudió el efecto de la variación del tiempo de reacción en la experiencia I.5 cuyos resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Estudio del tiempo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico.

Exp.	Muestra de aceite	Condiciones	Tiempo (min.)	Fase ésteres sin purificar		Ésteres metílicos destilados	
				% ^a	n _D ²⁰	% ^b	n _D ²⁰
I.5	Soya	Temperatura 58°C ; sin reciclaje f. glicerol; 1% KOH; relación alcohol/aceite 4,40/1	40	83,0	1,4565	77,2	1,4571
			60	87,5	1,4566	82,5	1,4566
			90	85,5	1,4576	81,0	1,4567

- Índice de acidez = 0,042 mg KOH / g de muestra

- a) Se expresan los rendimientos de ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación que han sido neutralizados pero no destilados

- b) Para los cálculos de rendimiento, en la estequiometría de la reacción el aceite se expresa como estearato de glicerilo y el biodiesel como estearato de metilo

Los resultados obtenidos muestran que el tiempo óptimo de reacción es de 60 minutos para obtener un 87,5 % de rendimiento para los ésteres metílicos sin purificar y de un 82,5 % para el Biodiesel purificado. Un tiempo mayor de reacción (90 min.) no modifica sustancialmente la producción de Biodiesel. Estos resultados llevaron a estudiar todas las experiencias de transesterificación de aceites usados en medio básico empleando un tiempo de 60 minutos de reacción.

Purificación del Biodiesel obtenido por transesterificación de aceites vegetales refinados: Los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de los triglicéridos provenientes de aceites vegetales refinados, pueden ser altamente purificados por destilación a presión reducida. En la tabla 3.1 y 3.2 se pueden observar los índices de refracción (n_D^{20}) para Biodiesel obtenidos en todas estas experiencias y que muestran pequeñas diferencias solo en la tercera cifra decimal. La tabla 3.3 muestra los valores de referencia de índices de refracción (n_D^{20}) y los puntos de ebullición para los principales ésteres metílicos de ácidos grasos.

La efectividad de la destilación a presión reducida, como método de purificación de Biodiesel, también se comprueba al observar los espectros de resonancia magnética protónica ($^1\text{H-RMN}$) de las diferentes muestras purificadas (anexos 3-8) los cuales son prácticamente idénticos. Se observa una sola absorción para el grupo alcoxi (4ppm singulete) señalando la presencia del grupo metoxilo y descartando absolutamente la presencia de mono o diglicéridos. La transformación de ésteres de glicerilo en ésteres de metilo, en las reacciones de transesterificación, puede así ser estudiada por espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ al comparar los espectros obtenidos directamente con los aceites comerciales de maravilla (anexo 1) y de soya (anexo 2).

Tabla 3.3 Referencia de Índices de Refracción y Punto de Ebullición para algunos ésteres metílicos de ácidos grasos y para la glicerina²⁵.

Éster Metílico	n_D^{20}	p.e.
estearato de metilo	1,4457	181-182 °C/ 4mm
linoleato de metilo	1,4620	192 °C/ 4mm
linolenato de metilo	1,4710	182°C/ 3mm
oleato de metilo	1,4520	168-170 °C/ 2mm
palmetato de metilo	1,4512	163-164 °C/ 4mm
Glicerina	1,4746	182,2 °C/20mm

Producción de Glicerina por transesterificación de aceites vegetales refinados: Se ha definido que un coproducto importante en la producción de Biodiesel es la glicerina. Con el fin de decidir la metódica más conveniente para la recuperación de ésta, se realizó una serie de ensayos con las fases de glicerina apartadas de la transesterificación de aceites refinados. En la tabla 3.4 se muestran las condiciones estudiadas y los resultados alcanzados.

Tabla 3.4 Transesterificación de aceites vegetales refinados en medio básico:
Obtención de glicerina.

Exp.	Muestra	Condiciones	Tratamiento Fase Glicerol	Glicerina, 1ª destilación	Glicerina, 2ª destilación
I.1	Acetate de Maravilla Chef 100 g I.A=0,009	T° 20 °C con reciclaje de glicerol	Acido fosfórico 85 % Filtración	4,2 g (40,7 %) p.e. 133-142°C/ 10mmHg; n _D ²⁰ 1,4739	-
I.2i	Acetate de Soya 100,8 g I.A=0,042	T° 20 °C con reciclaje de glicerol	Acido clorhídrico 32% Filtración Sulfato de aluminio Hidróxido de sodio	-	-
I.2ii	Acetate de Soya 103,1 g I.A=0,042	T° 20 °C con reciclaje de glicerol	Acido fosfórico 21,25% Dilución al 50% en agua Separación de fases	2,0 g (19,2 %) p.e. 150°C/ 5mmHg	-
I.3i	Acetate de Soya 102 g I.A=0,042	T° 20 °C sin reciclaje de glicerol	Acido sulfúrico 10% Dilución 50% en agua Separación de fases	1,4 g (14,7 %) p.e. 155°C/ 20mmHg; n _D ²⁰ 1,4710	0,7 g (7,3 %) p.e. 158°C/ 20 mmHg; n _D ²⁰ 1,4739
I.3ii	Acetate de Soya 100,1 g I.A=0,042	T° 20 °C sin reciclaje de glicerol	Acido fosfórico 21,25% Dilución al 50% en agua Separación de fases	5,3 g (51,3 %) p.e.175°C/ 27mmHg	-
I.4	Acetate de Soya 100 g I.A=0,042	T° 58 °C con reciclaje de glicerol	Acido fosfórico 21,25% Dilución 100% en agua Separación de fases	3,5 g (46,8 %) p.e. 146°C/ 10 mmHg; n _D ²⁰ 1,4741	3,0 g (40,1 %) p.e. 142°C/ 8 mmHg; n _D ²⁰ 1,4739
I.5	Acetate de Soya 100,1 g I.A=0,042	T° 58°C sin reciclaje de glicerol	Acido sulfúrico 21,25% Dilución 100% en agua Separación de fases	3,84 g (38,7 %) p.e. 155-160°C/16 mmHg; n _D ²⁰ 1,4739	2,6 g (26,2 %) p.e.158°C/ 20mmHg; n _D ²⁰ 1,4739
I.6	Acetate de Soya 100,7 g I.A=0,042	T° 20 °C sin reciclaje de glicerol	Esta muestra no fue tratada pues no hay separación después del reciclaje y finalmente, no pudo ser destilada.		

Nota: - I.A.: Índice de acidez (mg KOH/ g de muestra)

- Las condiciones generales de las reacciones de transesterificación son las ya expresadas en la tabla 3.1

Al observar la tabla 3.4 se puede reconocer que las mejores metodías de operación y los más altos rendimientos de glicerina se obtienen del tratamiento desarrollado en la experiencia I.3ii, donde la fracción de glicerina se neutraliza con ácido fosfórico diluido, para destruir el exceso de base una vez terminada la transesterificación. Posteriormente, la fase neutralizada se diluye con un 50% de agua, se deja decantar para separar las fases formadas y luego se purifica la fase orgánica por

destilación a presión reducida. Este es el tratamiento que se siguió para tratar la fase de glicerina en las muestras con aceites usados.

3.2 TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO DE ACEITES USADOS.

La obtención de Biodiesel a partir de aceites vegetales refinados nunca podrá competir en precios y en volúmenes con el diesel generado a partir del petróleo. Sin embargo, la producción de Biodiesel a partir de aceites usados puede ser altamente rentable considerando que la materia prima se puede obtener a muy bajo costo solucionando a su vez un problema de contaminación en la disposición de residuos.

Por otra parte se ha destacado que la producción de Biodiesel a partir de triglicéridos presentes en aceites vegetales permite obtener además, como coproducto, glicerina, de alta importancia en la industria farmacéutica lo cual aumentará la rentabilidad del proceso.

Los resultados obtenidos con los aceites vegetales refinados permitirán establecer condiciones de trabajo para la transesterificación de los aceites usados. Así, se empleará hidróxido de potasio como catalizador, se realizarán las reacciones a bajas temperaturas (26 °C), se desarrolló la primera transesterificación en un tiempo no mayor a los 60 minutos y se consideró no emplear el reciclaje de la fase separada de glicerina. Por otra parte para el tratamiento de la fase de glicerol se utilizará ácido fosfórico para su neutralización.

Como se ha descrito, los aceites usados (aceites de fritura) al sufrir un severo tratamiento térmico presentan un aumento de la humedad y de los ácidos grasos libres presentes así como de materia orgánica y de productos de la descomposición térmica del

aceite. Por lo tanto fue necesario realizar un pretratamiento a éstos aceites. Éste consistió, como ya ha sido indicado con anterioridad, en realizar una filtración en caliente y luego un tratamiento térmico a presión reducida para eliminar la humedad.

Los ácidos grasos libres presentes, en tanto, fueron neutralizados a través de la aplicación de una cantidad adicional de catalizador, lo cual se determinó mediante la titulación de las muestras realizada para calcular el índice de acidez.

En una experiencia preliminar se comprobó que la reacción de transesterificación no transcurre si no se efectúa previamente este pretratamiento. La eliminación de la humedad se realiza mejor por un tratamiento térmico a presión reducida puesto que el uso de agentes desecantes (experiencia II.7) no lleva a buenos resultados.

La tabla 3.5 muestra las condiciones y rendimientos de ésteres metílicos y de glicerina obtenidos en 20 experiencias realizadas con muestras de aceites usados.

Tabla 3.5 Transesterificación de aceites usados en medio básico: Obtención de Glicerina y Biodiesel.

Exp ^a	Gramos de muestra I.A.	Condiciones	Fase Ésteres Metílicos sin	Ésteres Metílicos	Glicerina			
			purificar	purificados	1 ^a destilación		2 ^a destilación	
			g % n _D ²⁰	g % p.e.; n _D ²⁰	g; %; p.e.; n _D ²⁰	g; %; p.e.; n _D ²⁰		
II.1	98,3 g I.A.=9,7	Temperatura 48°C; con reciclaje f. glicerol; 2% KOH; alcohol/aceite=5,59/1	67,4 g 68,3% 1,4534	60,0 g 60,8% 165-182°C/5mmHg 1,4523	5,9 g 58,1% 165-170°C/22mmHg	4,3 g 42,4% 165-178°C/21mmHg 1,4671		
II.2	100,1 g I.A.=17,1	Temperatura 48°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=5,49/1	52,9 g 52,6% 1,4536	45,1 g 44,8% 160-171°C/5mmHg 1,4522	5 g 48,4% 160-165°C/22mmHg 1,4289	-		
II.3	100,1 g I.A.=17,1	Temperatura 26°C; con reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite= 5,49/1	53,2 g 52,9% 1,4556	43,4 g 43,1% 162-178°C/7mmHg 1,4521	4,6 g 44,5% 155-160°C/20mmHg	3,3 g 31,9% 180°C/23mmHg 1,4624		
II.4	100 g I.A.=17,1	Temperatura 48°C; con reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=5,50/1	49,2 g 49,0% 1,4537	41,0 g 40,8% 158-175°C/4mmHg 1,4521	1,1 g 10,6% 150°C/23mmHg 1,45256	-		
II.5	100,3 g I.A.=17,1	Temperatura 26°C; con reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=11,83/1	34,2 g 33,9% 1,4570	25,9 g 25,7% 158-170°C/5mmHg 1,4543	4,7 g 45,4% 160°C/20mmHg	-		
II.6	100,3 g I.A.=17,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=5,48/1	62 g 61,5% 1,4541	52,2 g 51,8% 155-172°C/5mmHg 1,4523	6,4 g 61,8% 170°C/20mmHg	4,7 g 45,4% 180°C/22mmHg 1,4718		
II.7	90,2 g I.A.=17,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,5% KOH; alcohol/aceite=6,09/1	48,1 g 53,1% 1,4540	38,5 g 42,4% 160-170°C/5mmHg 1,4524	4,2 g 45,1% 172°C/20mmHg	3,3 g 35,4% 175°C/19mmHg 1,4691		
II.8	100,3 g I.A.=17,3	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=4,38/1	65 g 64,5% 1,4543	53,8 g 53,4% 165-175°C/5mmHg 1,4521	4 g 38,6% 160-170°C/25mmHg 1,4662	-		
II.9	100,3 g I.A.=17,3	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 1,7% KOH; alcohol/aceite=6,14/1	67,9 g 67,40% 1,4540	59,4 g 58,9% 165-170°C/5mmHg 1,4521	5,2 g 50,2% 160°C/20mmHg	4,7 g 45,4% 175°C/18mmHg 1,4627		
II.10	100,3 g I.A.=17,3	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 1,7% KOH; alcohol/aceite=8,11/1	68,4 g 67,9% 1,4540	61,5 g 61,0% 160-178°C/5mmHg 1,4520	4,7 g 45,4% 162°C/18mmHg	3,3 g 31,9% 170°C/20mmHg 1,4688		
II.11	100,3 g I.A.=17,3	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 1,7% KOH; alcohol/aceite=9,97/1	70,3 g 69,8% 1,4540	62,7 g 62,2% 168-177°C/5mmHg 1,4519	5,7 g 55,0% 173°C/19mmHg	4,2 g 40,5% 165°C/17mmHg 1,4718		
II.12	100,3 g I.A.=17,3	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,7% KOH; alcohol/aceite=9,97/1	72,8 g 72,3% 1,4534	59,8 g 59,4% 170-175°C/5mmHg 1,4518	5,3 g 51,2% 150-160°C/9mmHg 1,4700	-		

Tabla 3.5 Transesterificación de aceites usados en medio básico: Obtención de Glicerina y Biodiesel (continuación).

Exp ^a	Gramos de muestra I.A.	Condiciones	Fase Ésteres Metílicos sin purificar	Ésteres Metílicos purificados	Glicerina			
			g	g	1 ^a destilación		2 ^a destilación	
			% nd ²⁰	% p.e.; nd ²⁰	g; %; p.e.; nd ²⁰	g; %; p.e.; nd ²⁰		
II.13	100,1 g I.A.=6,3	Temperatura 26°C; con reciclaje f. glicerol; 1% KOH; alcohol/aceite=4,39/1	84,5 g 84,0% 1,4561	72,0 g 71,6% 172-180°C/5mmHg 1,4537	-	-		
II.14	100,3 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 3,5% KOH; alcohol/aceite=8,77/1	54,6 g 54,2% 1,4535	48,4 g 48,0% 180-190°C/8mmHg 1,4527	7 g 67,6% 162-172°C/15mmHg	5,7 g 55,0% 185°C/22mmHg 1,4697		
II.15	100,3 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 3,5% KOH; alcohol/aceite=5,92/1	38,1 g 37,8% 1,4538	31,1 g 30,9% 172-180°C/5mmHg 1,4537	6,8 g 65,6% 160-165/15mmHg	4,1 g 39,6% 178-180°C/22mmHg 1,4661		
II.16	100,1 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 3,5% KOH; alcohol/aceite=9,88/1	54,4 g 54,1% 1,4538	47,0 g 46,7% 172-185°C/5mmHg 1,4528	4,6 g 44,5% 190°C/20mmHg	3,4 g 32,9% 170°C/15mmHg 1,4703		
II.17	100,3 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,5% KOH; alcohol/aceite=9,86/1	61,8 g 61,3% 1,4532	52,7 g 52,3% 175-185°C/5mmHg 1,4527	6,9 g 66,6% 170°C/25mmHg	4,4 g 42,5% 178°C/18mmHg 1,4600		
II.18	100,3 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,5% KOH; alcohol/aceite=8,77/1	53,1 g 52,7% 1,4530	45,6 g 45,3% 160-170°C/4mmHg 1,4519	5,8 g 56,0% 165°C/25mmHg	2,9 g 28,0% 170°C/15mmHg 1,4553		
II.19	100,3 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,5% KOH; alcohol/aceite=14,90/1	49,3 g 48,9% 1,4530	44,7 g 44,4% 165-173°C/4mmHg 1,4519	6,9 g 66,6% 170°C/25mmHg	3,6 g 34,7% 168-172°C/15mmHg 1,4591		
II.20	100,1 g I.A.=22,1	Temperatura 26°C; sin reciclaje f. glicerol; 2,5% KOH; alcohol/aceite=13,18/1	53,7 g 53,4% 1,4531	43,4 g 43,2% 160-185°C/5mmHg 1,4520	6,5 g 62,9% 165°C/15mmHg	-		

a) Las Experiencias II.1- II.12 utilizan muestras de aceite usado Mc Donald's . Las Experiencias II.13- II.20 emplean aceite de fritura sin un origen particularmente definido.

- I.A. =Índice de Acidez (mg KOH/ g de muestra)

- Para todas las reacciones se empleó un período de transesterificación de 60 min para la transesterificación e igualmente de 60 min para el reciclaje.

-En las relaciones molares alcohol/aceite, el aceite se expresa como estearato de glicerilo.

-Para los calculos de rendimiento, en la estequiometría de la reacción el aceite se expresa como estearato de glicerilo y el Biodiesel como estearato de metilo.

Efecto de los ácidos grasos libres presentes en la transesterificación de

aceites usados: Es importante observar en la tabla 3.5 como influye el índice de acidez en los rendimientos de Biodiesel obtenido. Al aumentar la cantidad de ácidos grasos

libres presentes, disminuyen los rendimientos de ésteres metílicos. Así en la experiencia II.13 con un relativamente bajo índice de acidez (I.A.= 6.3 mg de KOH/ g de muestra) se obtiene un alto rendimiento de Biodiesel (72,0 %), en correlación a las otras experiencias realizadas con aceites usados. Excepcionalmente en la experiencia II.13, que presenta bajo índice de acidez se observa el porcentaje más alto de Biodiesel obtenido a partir de aceites usados aunque ésta, a diferencia de las otras experiencias no tuvo un pretratamiento.

Efecto del reciclaje de la fase de glicerol en la transesterificación de aceites usados: Al comparar las experiencias II.2 vs. II.4 y II.3 vs. II.6 se observa que en las reacciones realizadas con reciclaje de la fase de glicerol, al igual que en las experiencias realizadas con aceites refinados, el rendimiento es menor que en aquellas transesterificaciones realizadas sin el reciclaje de dicha fase. Esto ocurre tanto a 26 como a 48 °C, aunque el efecto es mucho más notorio en la reacción desarrollada a menor temperatura (43,2% de ésteres metílicos purificados para la Exp. II.3 vs. 51,8% para la Exp. II.6). Como era de esperarse, tanto en las experiencias realizadas a 26°C como las llevadas a cabo a 48°C, la glicerina obtenida en aquellas reacciones sin reciclaje, es menor que la obtenida con reciclaje. El conjunto de estas experiencias corrobora plenamente los resultados obtenidos al trabajar con aceites refinados.

Efecto de la temperatura de reacción en la transesterificación de aceites usados: Las experiencias II.3 y II.4 desarrolladas a 26 y 48 °C respectivamente manteniendo constantes todas las otras variables de reacción, presentan resultados que reafirman los ya obtenidos al estudiar éste efecto con aceites refinados donde las reacciones efectuadas a menor temperatura llevan a la obtención de mejores

rendimientos de Biodiesel. El mismo efecto se observa en la producción de glicerina. Como ya se ha analizado, un aumento de la temperatura de reacción favorecería en mejor forma a las reacciones de saponificación en desmedro de la producción de Biodiesel.

Efecto del porcentaje de catalizador usado y de la relación molar alcohol/aceite empleada en la transesterificación de aceites usados: Una variación de la concentración de la base (KOH) utilizando aceites usados con un mismo índice de acidez (I.A.= 17,3 mg de KOH/ g de muestra) y manteniendo constante la temperatura (26 °C), el tiempo de reacción y suprimiendo el reciclaje de la fase de glicerol, permite apreciar que los mejores rendimientos de Biodiesel se obtienen al usar una concentración de la base de 1,7 % (experiencias II.9, II.10 y II.11; 58,9 %, 61,0% y 62,2% de Biodiesel, respectivamente).

Una comparación de las experiencias II.3 vs. II.5 y II.9 vs II.10 vs. II.11, parece indicar que las variaciones de la relación alcohol/aceite tienen una dependencia en la específica concentración de la base usada. Así, a concentraciones más altas de base (2,7% de KOH), un aumento de la relación alcohol/aceite de 5,49/1 a 11,83/1 (Exp. II.3 y II.5), reduce el rendimiento de Biodiesel de 43,1% a 25, 7%. En cambio, a concentraciones más bajas de KOH (1,7 %) un aumento de la relación alcohol/aceite de 6,14/1 a 8,11/1 y a 9,97/1 lleva a un incremento en los rendimientos de 58,9%, 61,0% y 62,2%, respectivamente.

Concentraciones altas de KOH (3,5%) y relaciones elevadas de metanol/aceite (experiencias II.14 y II.16), no parecen mejorar la eficiencia del proceso para producir Biodiesel.

Las experiencias II.8 vs II.12 realizadas con el mismo tipo de muestra, con igual cantidad de catalizador, en idénticas condiciones pero diferentes razones molares alcohol/aceite, presentan rendimientos de 53,4 y 59,4 % respectivamente de ésteres metílicos purificados. Con lo que se puede estimar que en estas condiciones un aumento en la razón metanol/aceite (de 4,38/1 a 9,97/1) genera una mayor producción de Biodiesel. La cantidad de glicerina generada en estas experiencias se ve incrementada significativamente con el aumento de dicha razón molar.

Los resultados informados en la tabla 3.5 parecen indicar que para la producción optimizada de Biodiesel existe un balance entre la concentración del catalizador y las relaciones molares de alcohol/aceite empleada.

3.3 PRODUCCIÓN DE BODIESEL POR ESTERIFICACIÓN EN MEDIO ÁCIDO DE ACEITES DE INVERSIÓN.

La saponificación de los aceites vegetales y su posterior acidificación da lugar a los llamados aceites de inversión que se caracterizan por tener un alto contenido de ácidos grasos libres y un menor porcentaje de triglicéridos. Estos ácidos grasos libres pueden ser directamente esterificados con alcoholes en medio ácido constituyendo una alternativa para la producción de Biodiesel.

Los aceites de inversión, al igual que los aceites ya usados, exigen un tratamiento previo a la esterificación para eliminar el agua presente. Este pretratamiento se realiza al igual que en los aceites usados a través de un calentamiento a presión reducida.

La Tabla 3.6 permite observar los resultados obtenidos en la producción de ésteres metílicos a partir de aceites de inversión por esterificación en medio ácido.

Tabla 3.6 Esterificación de Aceites de Inversión en medio ácido.

Exp.	Tiempo de Reacción (Horas)	Cantidad inicial de aceite (g)	Biodiesel destilado (g)	Porcentaje de Biodiesel destilado (%)	Destilación de Biodiesel a presión reducida	n_D^{20}
III.1	10	25,1	15,1	57,2	172-190°C/6mmHg	N.D.
III.2i	30	26,3	14,0	50,7	171-180°C/5mmHg	1,4531
III.2ii	30	25,8	13,3	49,1	165-170°C/4mmHg	1,4515

- N.D. :No determinado

- Todas las reacciones se efectuaron con calentamiento a reflujo y usando la misma cantidad de solvente.

- Se empleó una relación alcohol/aceite promedio de 136,4/1

- Para los cálculos de rendimiento, en la estequiometría de la reacción el aceite se expresa como ácido esteárico y el Biodiesel como estearato de metilo.

- El índice de acidez, determinado por titulación del aceite de inversión es de 87,6 mg de KOH/ g de muestra.

Los resultados indican que a las 10 horas de reacción se obtiene un mejor rendimiento de Biodiesel que a periodos más prolongados de tiempo. Una comparación de las experiencias III.2i con III.2ii indica que la metodología empleada en esta reacción permite su reproducibilidad.

La pureza obtenida del Biodiesel a partir de aceites de inversión es de alta calidad, lo cual se evidencia al comparar su espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$ (anexo 12) con aquella ya estudiada proveniente de aceites refinados. También se aprecia la similitud existente entre los espectros de Infrarrojo obtenidos por esta muestra (anexo 13) y el obtenido por una muestra de aceite usado (anexo 11), los cuales presentan similares absorciones, destacando la señal presente aproximadamente a 1743 cm^{-1} atribuible al carbonilo del éster.

CONCLUSIONES

- Se estudió a nivel de laboratorio la producción de Biodiesel por transesterificación directa en medio básico, de los triglicéridos presentes en aceites vegetales.
- Como alternativa se investigó la formación de Biodiesel por esterificación de aceites de inversión en medio ácido.
- La transesterificación de aceites vegetales lleva también a la generación de glicerina como coproducto de reacción.
- Se estudió las diversas variables que afectan el curso de la reacción de transesterificación empleando aceites vegetales refinados. Posteriormente, éste estudio se proyecta a la transesterificación de aceites usados.
- El estudio de éstos factores que condicionan la reacción de transesterificación lleva a las siguientes conclusiones:
 1. Se obtienen mejores resultados y una mayor simplicidad en las metódicas, al usar KOH en lugar de NaOH como catalizador de reacción.
 2. El tiempo de reacción influye en la producción de Biodiesel, estableciéndose como tiempo óptimo de reacción 60 minutos.
 3. Los resultados indican que mejores rendimientos en la producción de Biodiesel se obtienen a una temperatura de 26°C. Temperaturas más altas disminuyen el rendimiento, favoreciendo posiblemente reacciones de saponificación.

4. El reciclaje de la fase de glicerina no es necesario para la obtención de mayor producción de Biodiesel.
 5. La relación metanol/aceite esta estrechamente relacionada con la cantidad de base empleada, obteniéndose buenos resultados de Biodiesel con una baja cantidad de catalizador y una razón molar metanol/aceite cercana a 10/1
- Los mejores rendimientos de Biodiesel purificado para aceites refinados son del orden de 84 % y para aceites usados de 72 % en las reacciones de transesterificación en medio básico.
 - Las reacciones de esterificación en medio ácido de aceites de inversión el mejor rendimiento alcanzado es de 57 % obtenido en un tiempo no mayor a 10 horas de reacción, con una razón molar metanol/aceite de 140/1 y cantidades catalíticas de H_2SO_4 .
 - En las reacciones de transesterificación en medio básico de aceites usados los mejores rendimientos en la producción de glicerina son de 67 %.
 - La esterificación de los aceites de inversión, siendo una buena alternativa para la producción de Biodiesel, no permite sin embargo la producción de glicerina.
 - Tanto el Biodiesel como la glicerina obtenida a través de las reacciones de transesterificación en medio básico y el Biodiesel obtenido en la esterificación en medio ácido son de alta calidad.
 - Los estudios realizados a nivel de laboratorio tanto para la producción de Biodiesel como de glicerina utilizan metódicas y condiciones experimentales apropiadas para su aplicación a escala industrial.

- Un análisis de la rentabilidad del proyecto permite estimar que el proceso es rentable a nivel industrial. Esta estimación es altamente relevante al hacer uso de aceites usados en la producción de Biodiesel y de Glicerina.

BIBLIOGRAFÍA

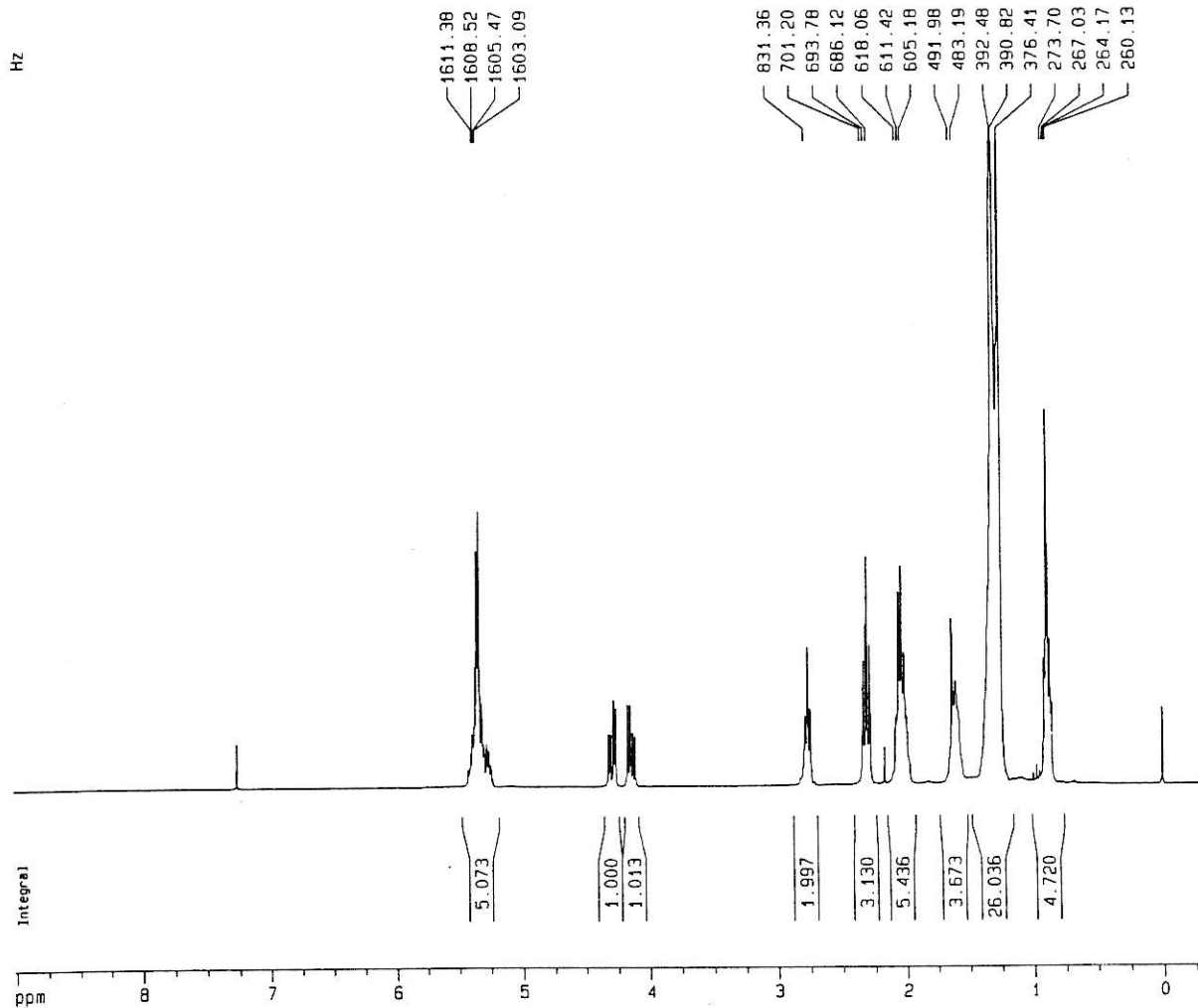
1. Zaher, F.A (1990).- “Vegetable oil as alternative fuel for diesel engines: a review”.- *Grasas y aceites* 41,82-91.
2. Staat, F.; Vallet, E. (1994).- “Vegetable oil methyl ester as a diesel substitute”.- *Chem. Ind.*, 863-865.
3. Gómez Herrera, C. (1995).- “Ésteres metílicos de ácidos grasos como carburantes. Implicaciones económicas, ecológicas y energéticas”.- *Grasas y Aceites* 46,121-129.
4. Página Web: www.biodiesel.org
5. Lee, K-T.; Foglia, T. A.; Chang, K-S. (2002).- “Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease”.- *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79,191-195.
6. Murayama, T. (1994).- “Evaluating vegetable oils as a diesel fuel”.- *INFORM 5* ; 1138-1145.
7. Peterson, C. L.; Cook, J. L.; Thompson, J. C.; Taberski, J. S. (2002).- “Continuous flow biodiesel production”.- *Applied Engineering in Agriculture* 18,5-11.
8. Haas, M. J. (2002).- “Process for the production of fatty acid alkyl esters”.- U.S. Patent 6,399,800.
9. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde E. H. (1986).- “Transesterification kinetics of soybean oil”.- *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63,1375-1380.

10. Mittelback, M.; et al. (1998).- "Method for the preparation of fatty acid alkyl esters".- U.S. Patent 5,849,939
11. Wimmer, T. (1995).- "Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols".- U.S. Patent 5,399,731.
12. Arrowsmith, C. J.; Ross, J. (1945).- "Treating Fatty Materials".- U.S. Patent 2,383,580.
13. Nimcevic, D.; Puntigam, R.; Wörgetter, M.; Gapes, J. R. (2000).- "Preparation of Rapessed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols".- *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77,275-280.
14. Freedman, B.; Pryde E. H.; Mounts, T. L. (1984).- "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils".- *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61,1638-1643.
15. Allen, R. R.; Forno, M. W.; Krishnamurthy, R. G.; McDermott, G. N.; Norris F.A.; Sonntag, N. O. (1982).- "Bailey`s Industrial Oil and Fat Products".- Fourth Edition. Vol. 2. Research Institute and Temple University 132-154.
16. Brandin, B. (1996).- "Biodiesel Fuel".- U.S. Patent 5,578,090.
17. Peter, S.; et al. (2001).- "Method for producing fatty acid esters".- U.S. Patent 6,211,390.
18. Stern, R.; et al. (2000).- "Process for producing esters of fatty substances and the high purity esters produced".- U.S. Patent 6,147,196.
19. Foglia, T. (1998).- "Production of biodiesel, lubricants and fuel and lubricant additives".- U.S. Patent 5,713,965.

20. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda H. (2001).- "Biodiesel fuel production by transesterification of oils".- *J. of Bioscience and Bioengineering* 92,405-416.
21. Wu, W-T. (2002).- "Method of preparing lower alkyl fatty acids esters and in particular biodiesel".- U.S. Patent 6,398,707.
22. Bradshaw, G. B.; Meuly, W. C. (1942).- "Process of making pure soaps".- U.S. Patent 2,271,619.
23. Wimmer, T. (1995).- "Process for preparing fatty acid esters of short-chain monohydric alcohols".- U.S. Patent 5,434,279.
24. Mittelbach, M.; Enzelsberger, H. (1999).- "Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel".- *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76,545-550.
25. Lide, David R. (1994).- "CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready reference book of chemical and physical data".- Boca Ratón.
26. Kirk, Raymond E.; Othmer, Donald F. (1962);.- "Enciclopedia de Tecnología Química" Tomo VIII.

ANEXOS

Anexo 1: Espectro ¹H-RMN de Aceite Vegetal refinado de Maravilla



Current Data Parameters
 NAME 1H.1202
 EXPNO 59
 PROCNO 1

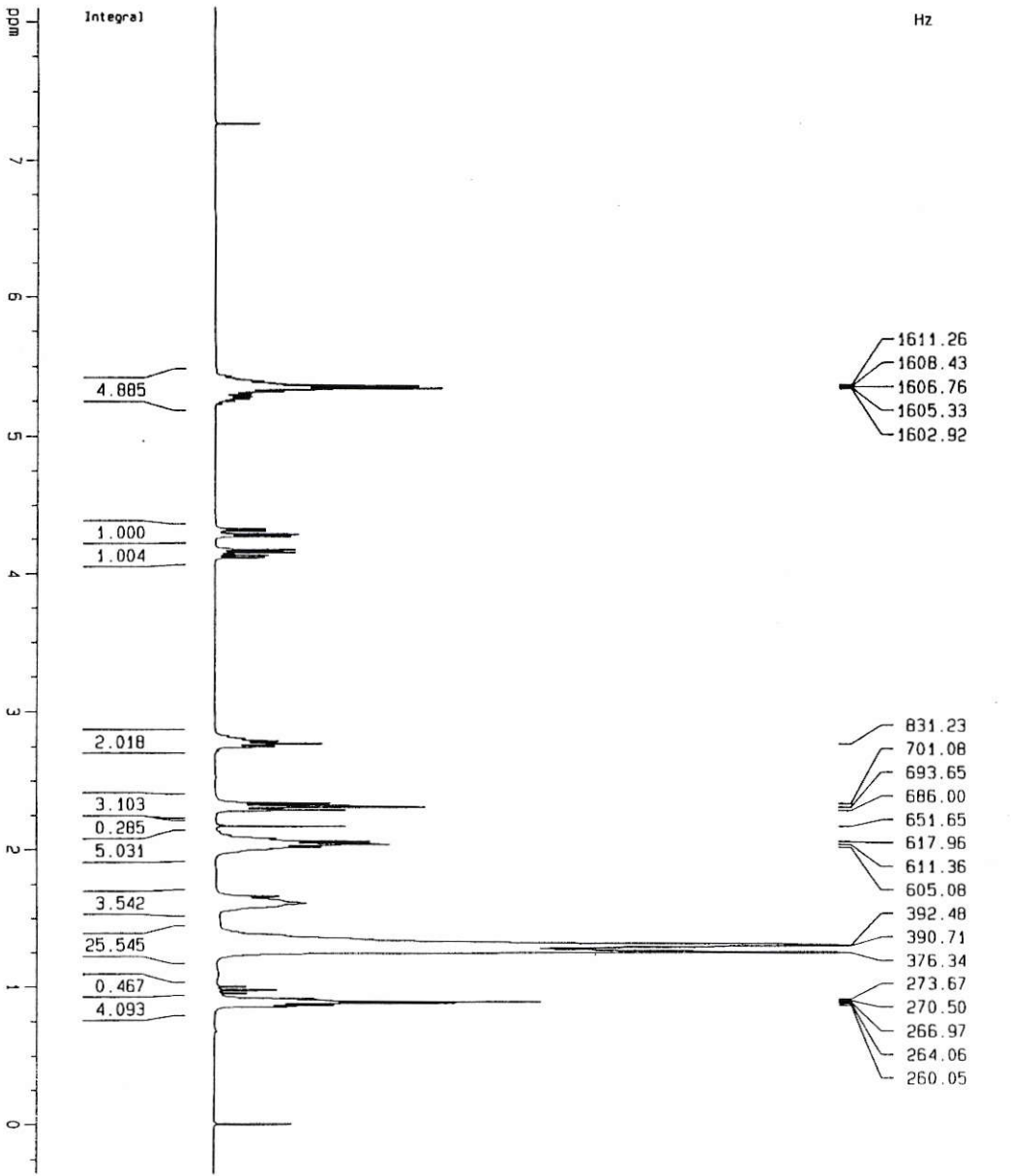
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021230
 Time 10.40
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SWH 4496.403 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.6219508 sec
 RG 57
 DW 111.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.00 usec
 PL1 10.00 dB
 SFO1 300.1320109 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300040 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 9.025 ppm
 F1 2708.67 Hz
 F2P -0.377 ppm
 F2 -113.28 Hz
 PPMCM 0.47012 ppm/cm
 HZCM 141.09743 Hz/cm

Anexo 2: Espectro ¹H-RMN de Aceite Vegetal refinado de Soya



Current Data Parameters
 NAME 1H 1202
 EXPNO 60
 PROCNO 1

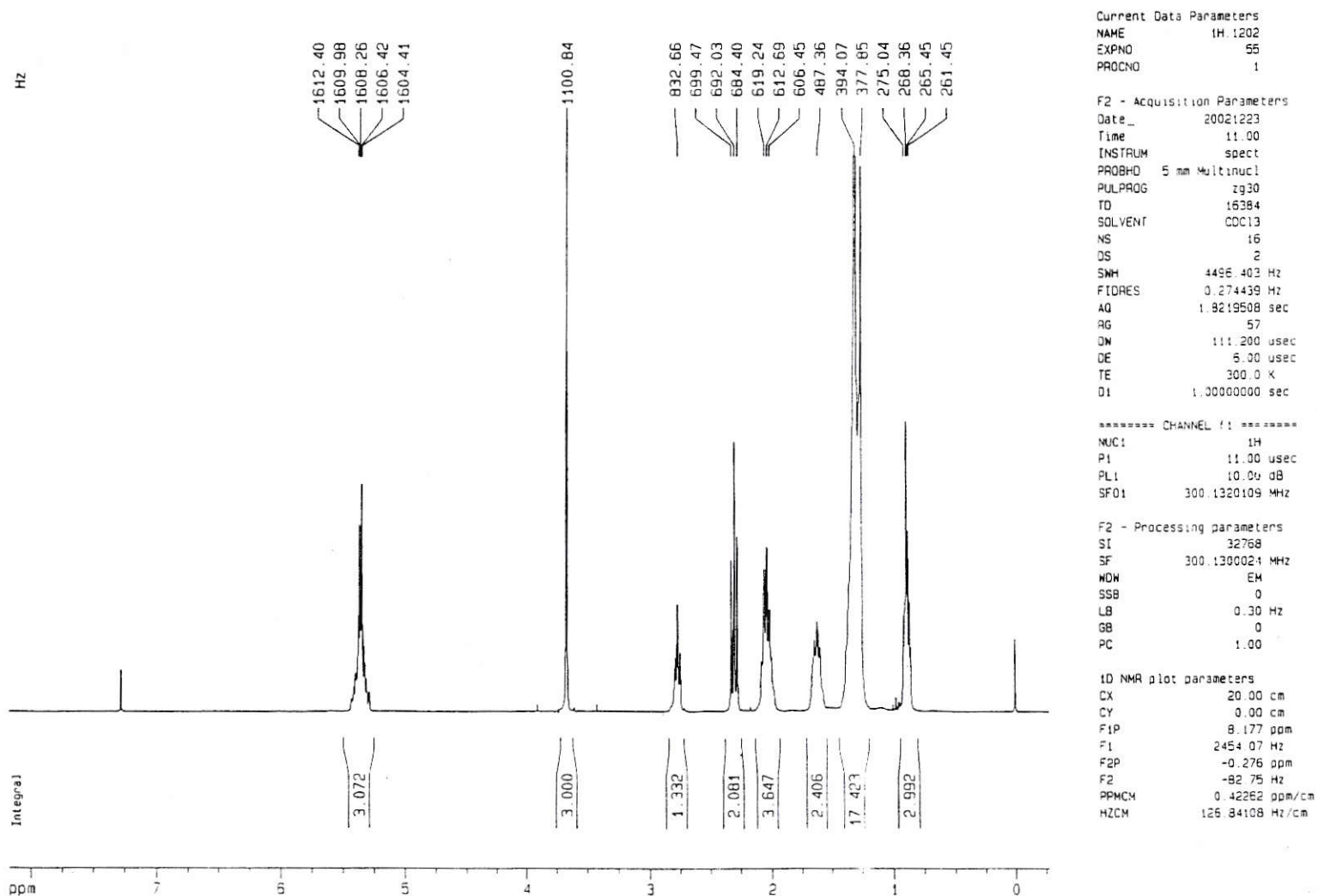
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021230
 Time 10.46
 INSTRUM spect
 PROBH4 5 mm Multinuc1
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SMH 4486.403 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.8219508 sec
 RG 57
 DM 111.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 11.00 usec
 PL1 10.00 dB
 SFO1 300.1320109 MHz

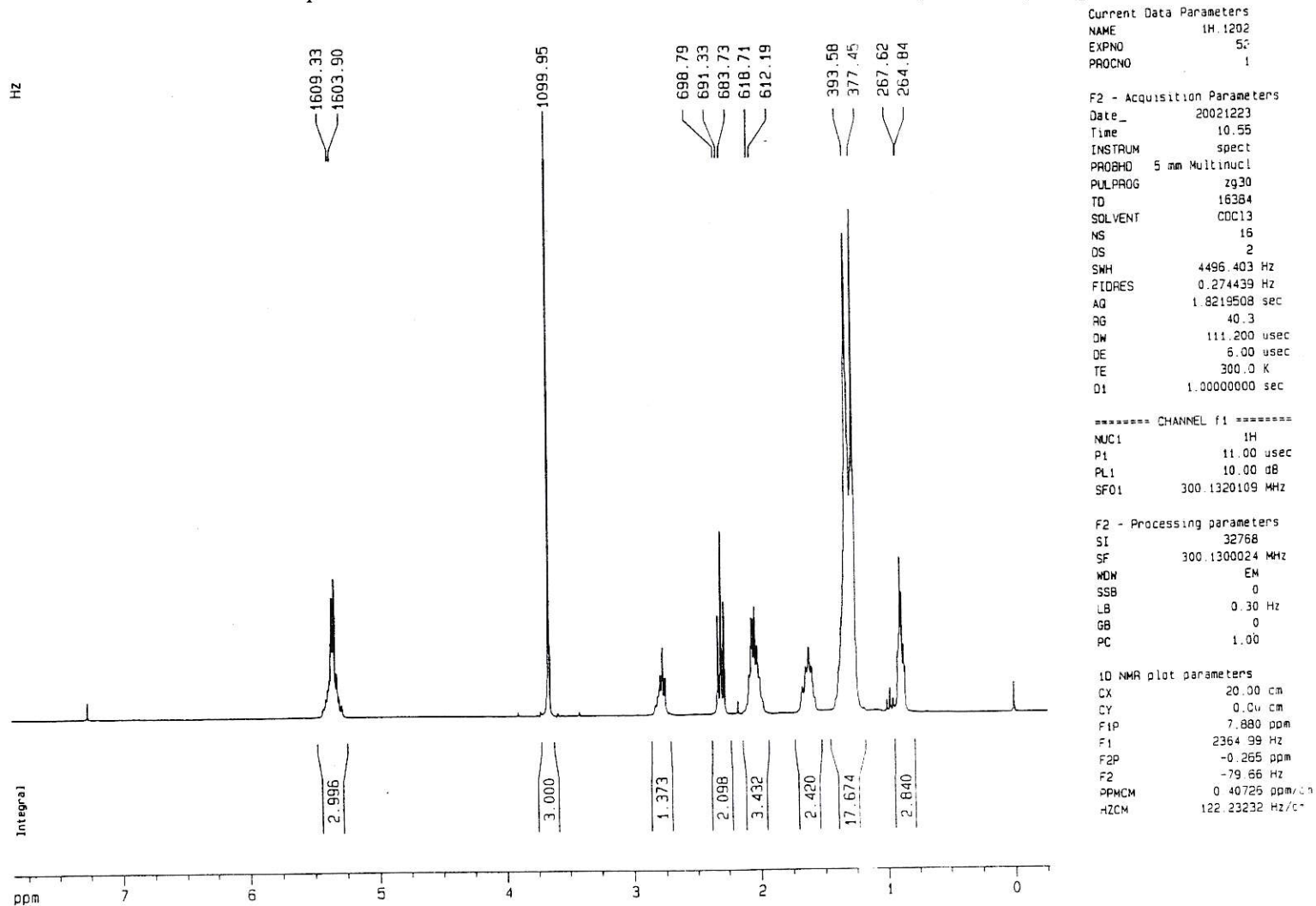
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300036 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

10 NMR plot parameters
 CX 20.00 um
 CY 0.00 cm
 F1P 8.107 ppm
 F1 2433.23 Hz
 F2P -0.360 ppm
 F2 -108.00 Hz
 PPMCM 0.42336 ppm/cm
 HZCM 127.06155 Hz/cm

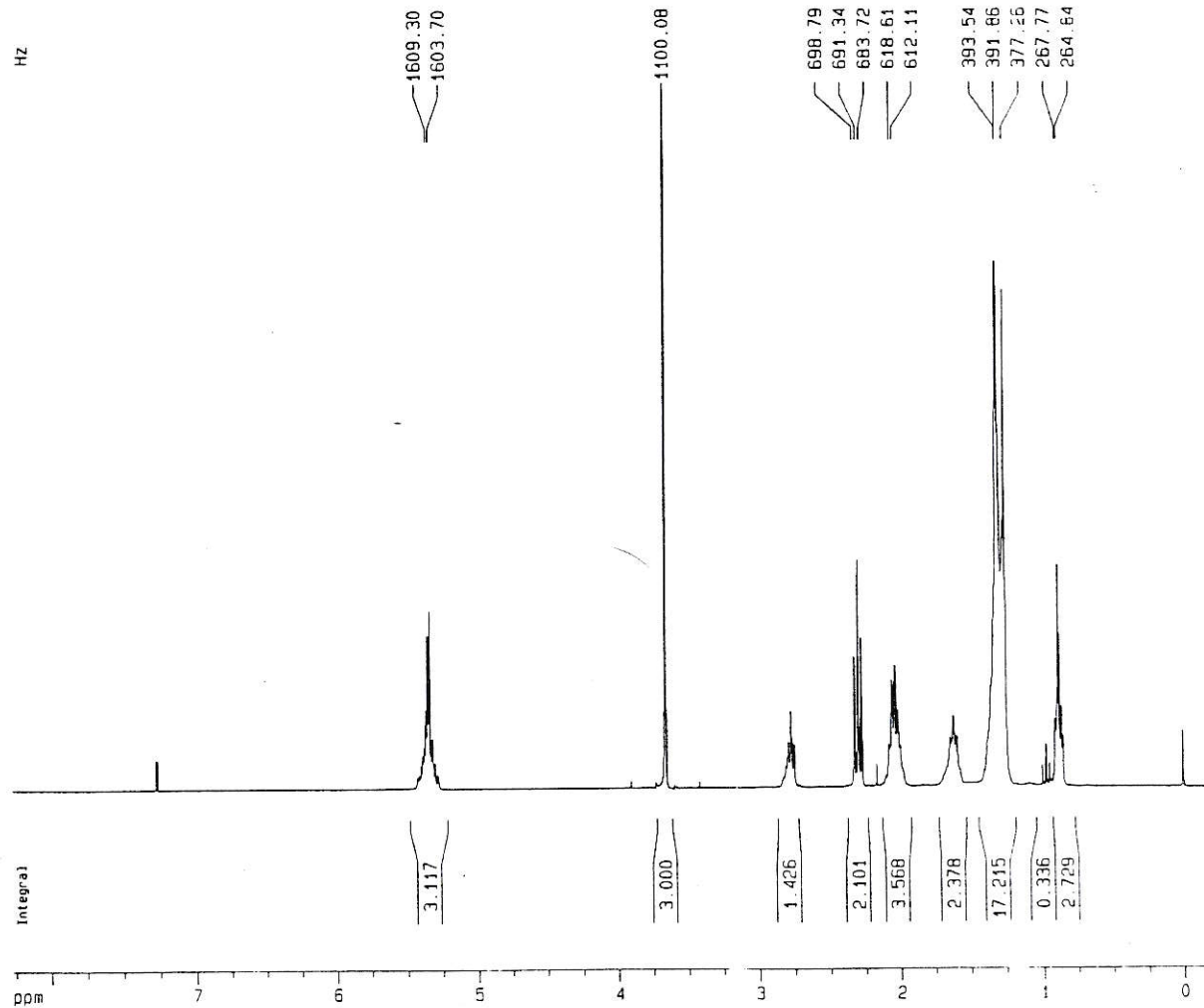
Anexo 3: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.1



Anexo 4: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.2.



Anexo 5: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.3.



Current Data Parameters
 NAME 1H 1202
 EXPNO 54
 PROCNO 1

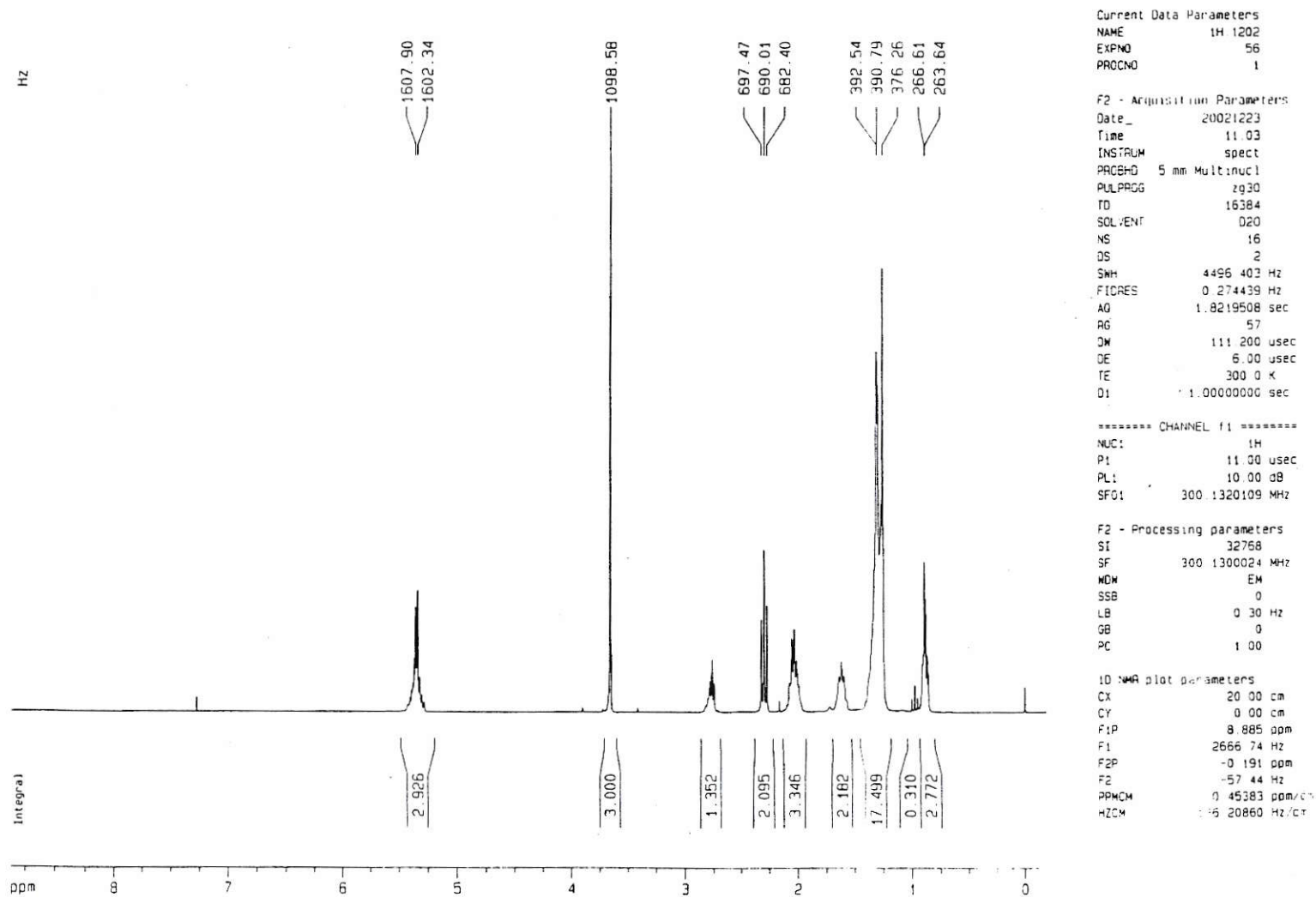
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021223
 Time 10.57
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4496.403 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.8219508 sec
 RG 35.9
 DW 111.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.00 usec
 PL1 10.00 dB
 SFO1 300.1320109 MHz

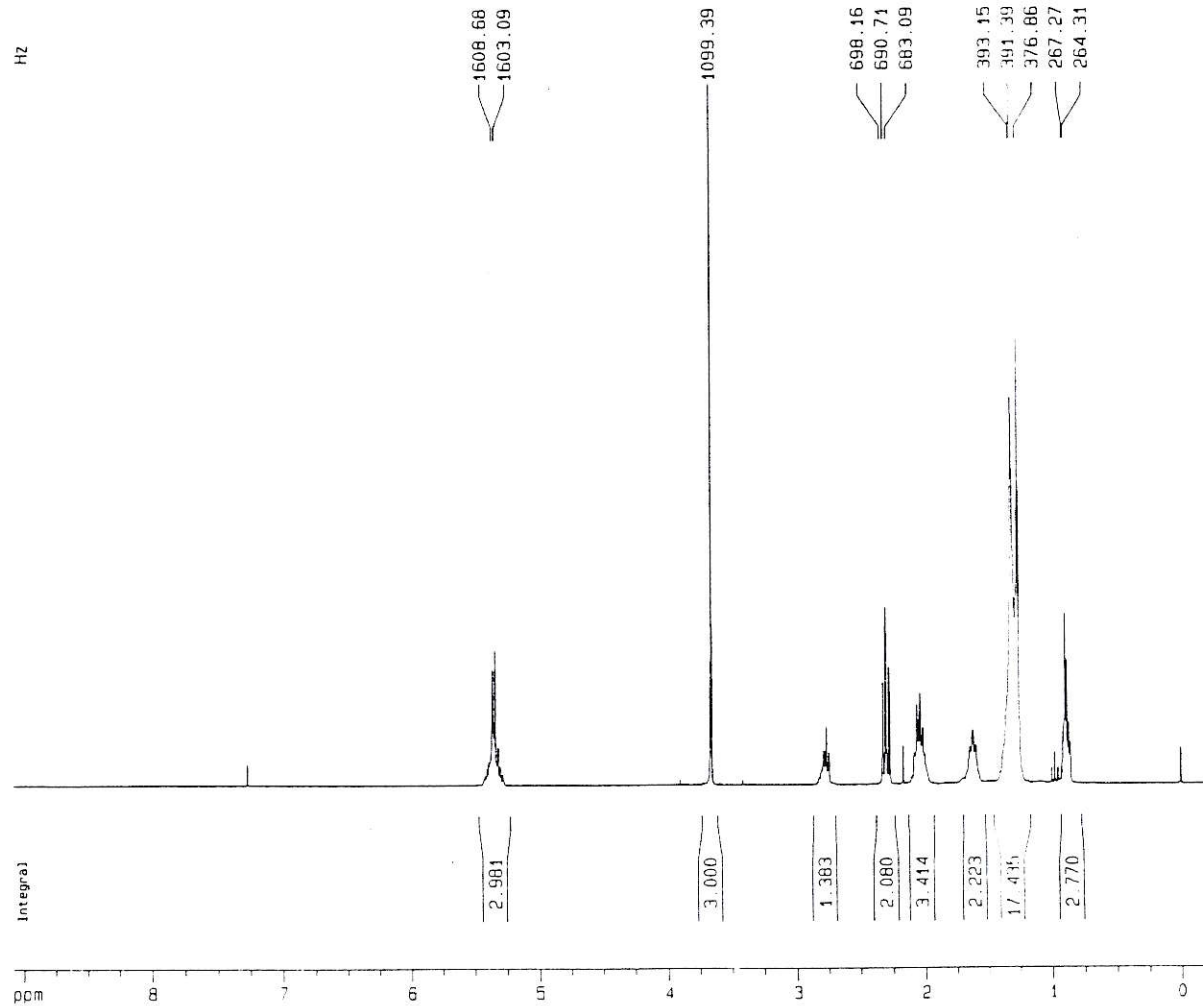
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300024 MHz
 MDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 8.278 rpm
 F1 2484.45 Hz
 F2P -0.242 ppm
 F2 -72.63 Hz
 PPMCM 0.42599 ppm/cm
 HZCM 127.85378 Hz/cm

Anexo 6: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.4.



Anexo 7: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.5.



Current Data Parameters
 NAME 1H.1202
 EXPNO 51
 PROCNO 1

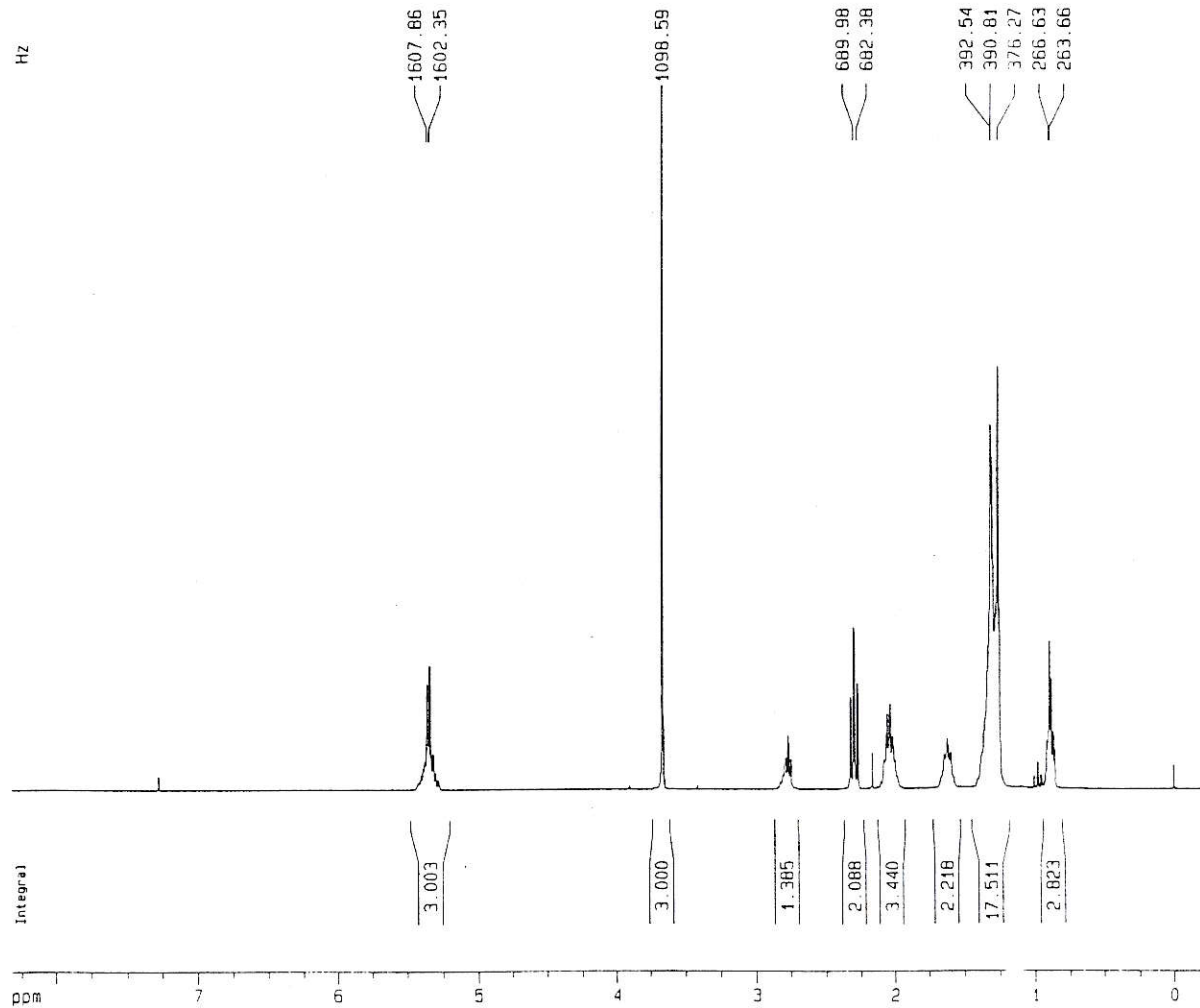
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021223
 Time 10.46
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4496.403 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.8219508 sec
 RG 45.3
 DW 111.200 usec
 DE 5.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.00 usec
 PL1 10.00 dB
 SFO1 300.1320109 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300024 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 0.00 cm
 Fip 9.092 ppm
 F1 2728.78 Hz
 F2P -0.282 ppm
 F2 -84.51 Hz
 PPMCH 0.46868 ppm/cm
 HZCM 140.66415 Hz/cm

Anexo 8: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia I.6.



Current Data Parameters
 NAME 1H.1202
 EXPNO 53
 PROCNO 1

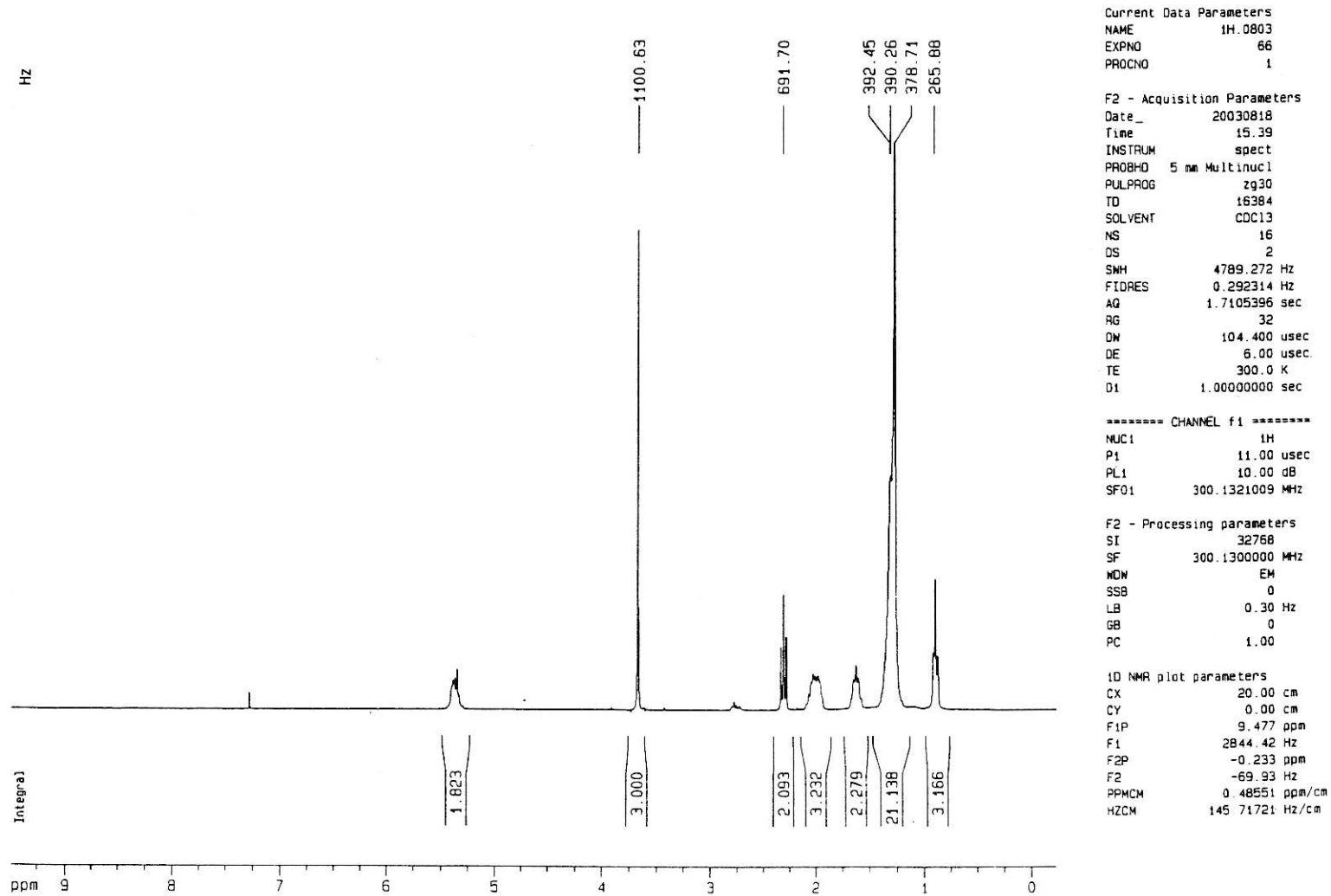
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021223
 Time 10.51
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT COC13
 NS 16
 DS 2
 SWH 4496.403 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.9219508 sec
 RG 40.3
 DW 111.200 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 11.00 usec
 PL1 10.00 dB
 SFO1 300.1320109 MHz

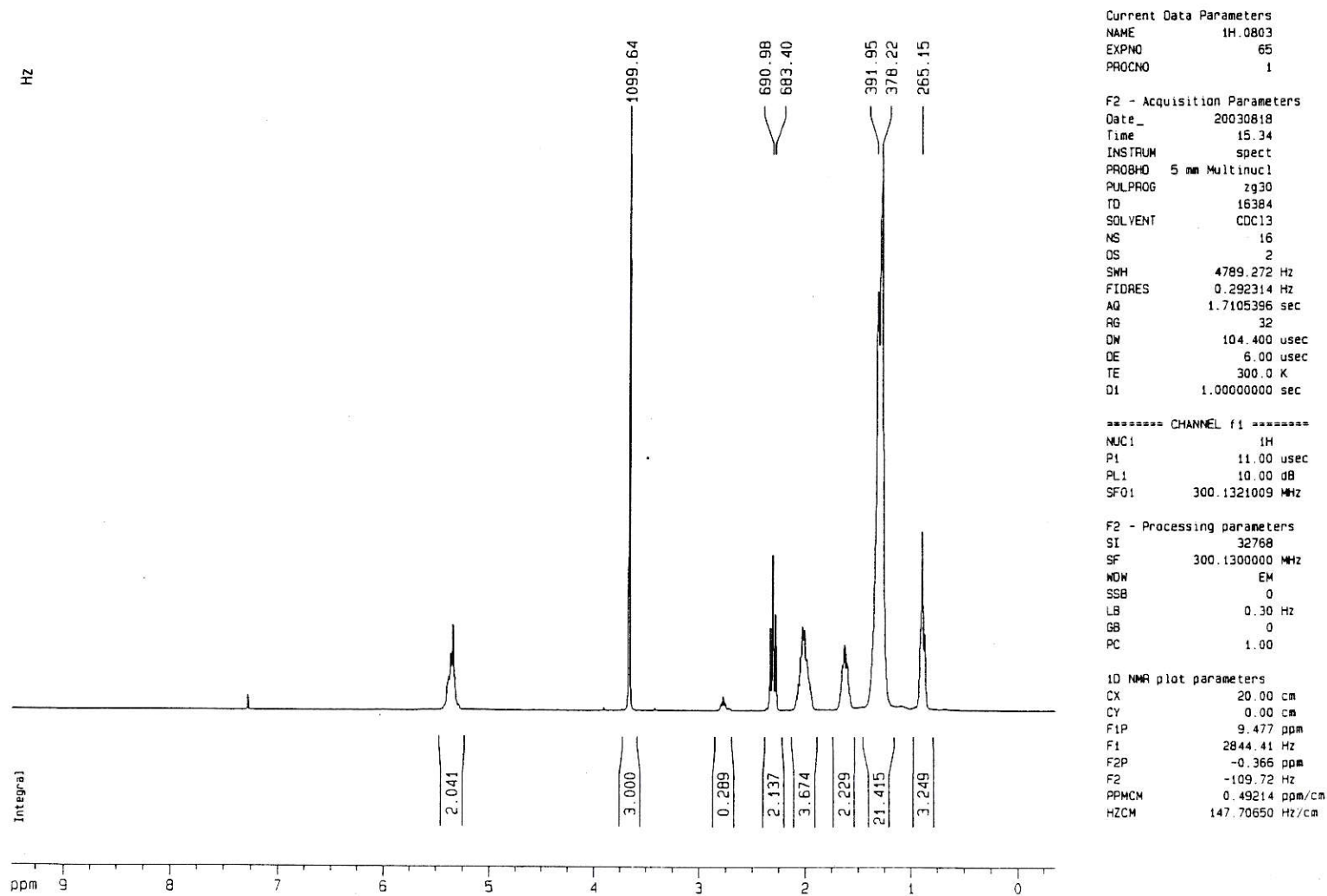
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300024 MHz
 NDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

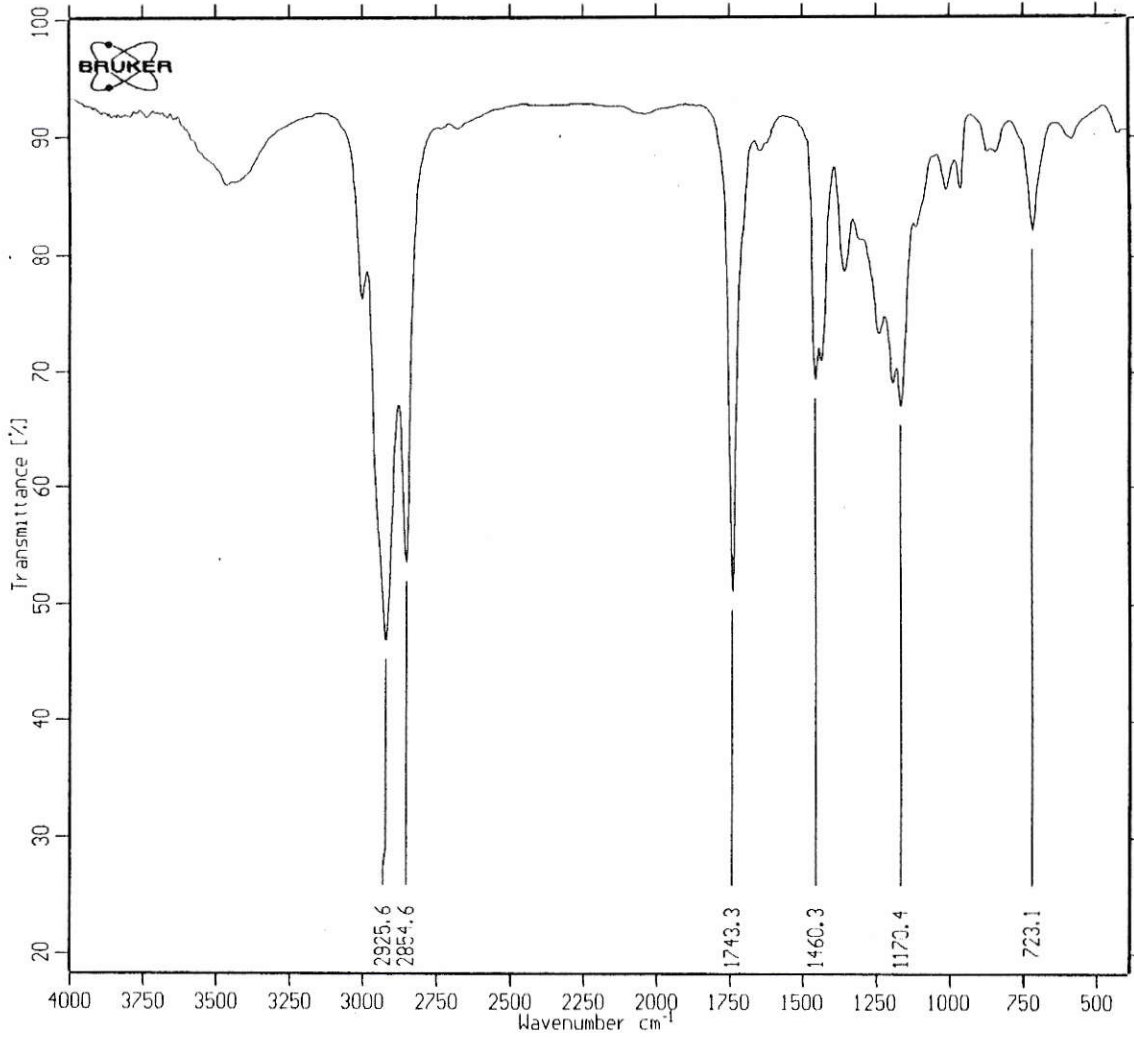
1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 8.329 ppm
 F1 2499.64 Hz
 F2P -0.309 ppm
 F2 -92.88 Hz
 PPMCM 0.43190 ppm/cm
 HZCM 129.62602 Hz/cm

Anexo 9: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia II.1.



Anexo 10: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia II.17

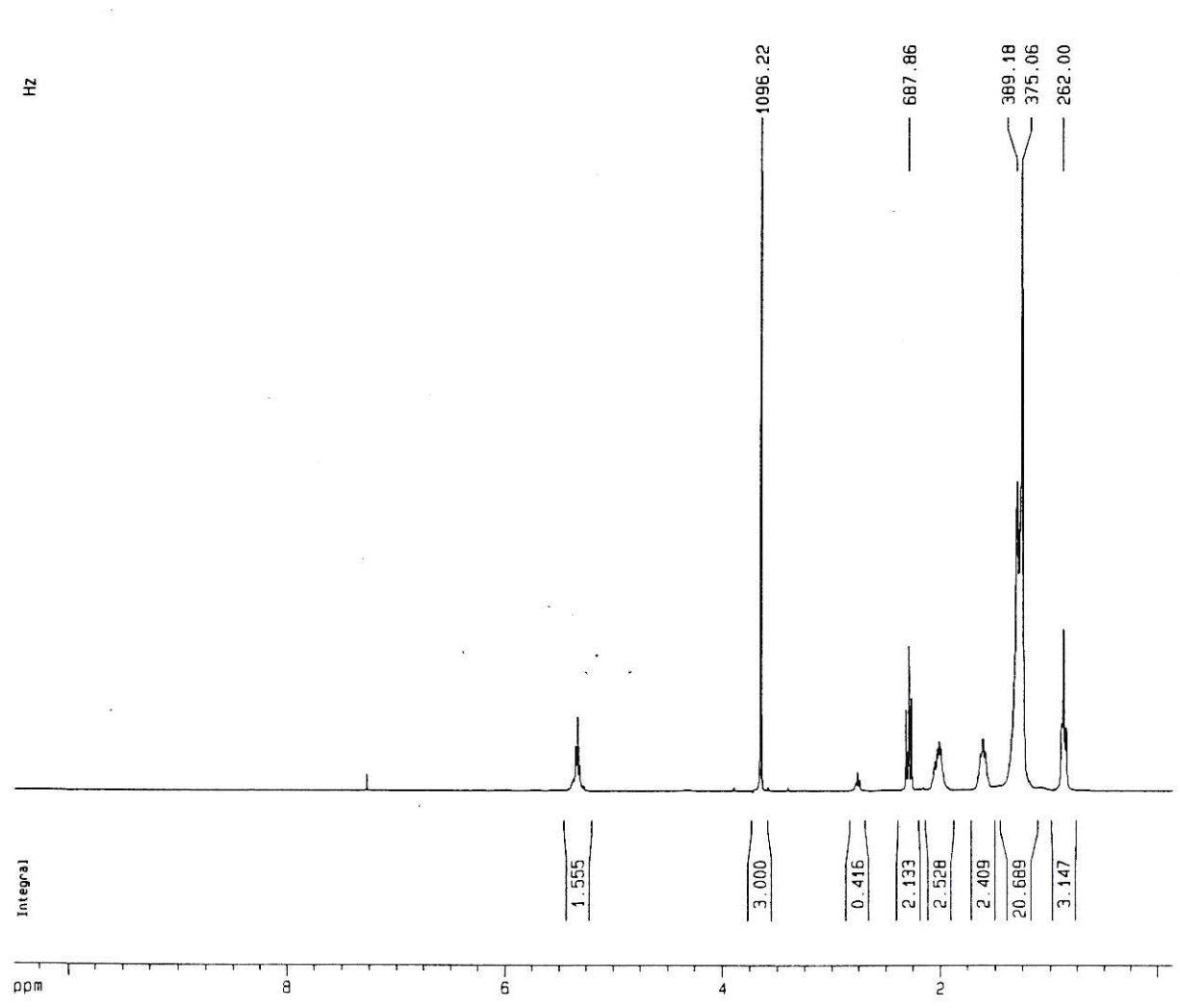




**Anexo 11: Espectro Infrarrojo de Ésteres
Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel).
Experiencia II.17.**

Instrumento	: IFS55
Técnica	: Film
Resolución	: 4.0 cm-1
Fecha	:
Archivo	: WORK.6

Anexo 12: Espectro ¹H-RMN de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel). Experiencia III.2i



```

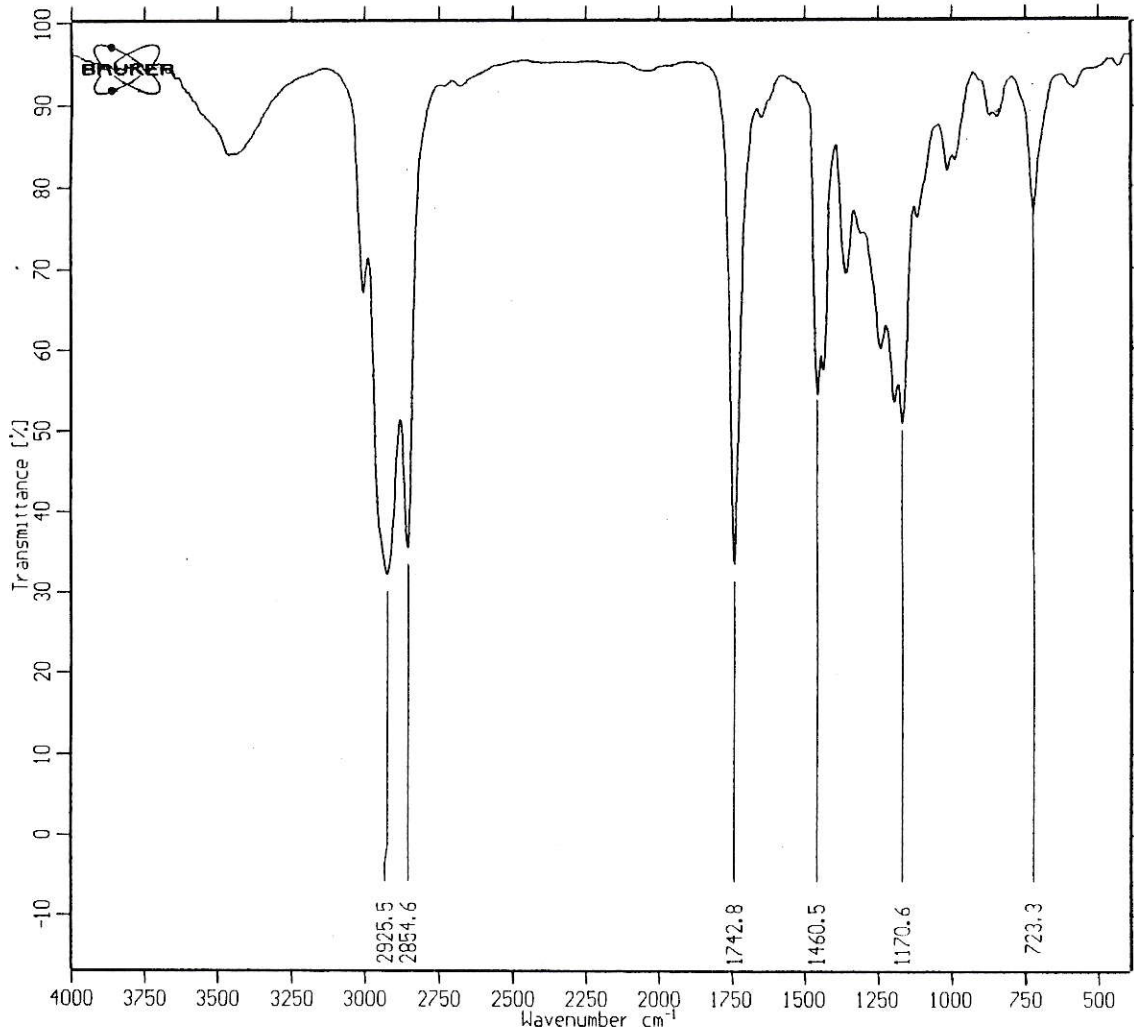
Current Data Parameters
NAME      1H.0803
EXPNO     67
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20030818
Time      15.41
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Multinucl
PULPROG   zg30
TD         16384
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        4789.272 Hz
FIDRES     0.292314 Hz
AQ         1.7105396 sec
RG         22.6
DM         104.400 usec
DE         6.00 usec
TE         300.0 K
OI         1.0000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        11.00 usec
PL1       10.00 dB
SFO1     300.1321009 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        300.1300000 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        0.30 Hz
GB        0
PC        1.00

ID NMR plot parameters
CX        20.00 cm
CY        0.00 cm
F1P       10.488 ppm
F1        3147.79 Hz
F2P       -0.150 ppm
F2        -45.06 Hz
PPMCM     0.53191 ppm/cm
HZCM      159.64240 Hz/cm
    
```



Anexo 13: Espectro Infrarrojo de Ésteres
Metílicos de Ácidos Grasos (Biodiesel).
Experiencia III.2i.

Instrumento	: IFS55
Técnica	: Film
Resolución	: 4.0 cm ⁻¹
Fecha	:
Archivo	: WORK, 5