

# Proceso de producción de biodiesel: efecto de variables operativas en la formación de glucósidos esteroides.

**Barrios, Erica Inés**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química / Universidad Nacional del Litoral.*

*Área: Ingeniería*

*Sub Área: Química*

## INTRODUCCION

El consumo y producción de biodiesel se ha incrementado de manera sostenida en los últimos años. Argentina, en particular, ha pasado a ser uno de los grandes productores mundiales y el principal exportador. Durante los años 2011 y 2012 se produjeron en Argentina aproximadamente 2,5 millones de toneladas, habiéndose exportado cada año 1,7 millones aproximadamente. La resolución 828/2010 de la Secretaría de Energía estableció las especificaciones de calidad del biodiesel puro (B100), para que pueda ser usado en el corte obligatorio. Esta norma divide los análisis en dos grupos. En el primer grupo se encuentra el parámetro que ha traído las mayores dificultades operativas y que debe ser analizado obligatoriamente en cada partida a comercializar, la contaminación total. Este parámetro, que se determina según la norma EN12662, presenta la cantidad de impurezas o sustancias naturalmente presentes en los aceites vegetales, retenidas en un filtro de membrana y que una vez producido el biodiesel, precipitan. La formación de estos sedimentos está vinculada con la presencia de glucósidos esteroides (GE) y, glucósidos esteroides acilados (GEA) que se encuentran en el aceite de soja en cantidades importantes y que además son solubles en el mismo. Sin embargo, al pasar por el reactor de transesterificación, los GE acilados se saponifican y generan el glucósido esteroil no acilado, que tiene baja solubilidad en el biodiesel. Estos compuestos al precipitar lentamente no son fáciles de separar por filtración, provocando el taponamiento del mismo.

Es por ello que en el presente trabajo se estudia el impacto que cada variable de proceso tiene sobre el parámetro de contaminación total, como así también la influencia de las mismas en la formación de los cristales de los glucósidos esteroides.

## OBJETIVO

En este trabajo se tiene por objetivo evaluar el impacto de diferentes tratamientos de purificación y decantación de manera de determinar su influencia en el contenido de glucósidos esteroides en el biodiesel y su influencia en el parámetro de contaminación total. Particularmente se evaluará el efecto de la temperatura de lavado, temperatura de decantación biodiesel-glicerina y el tiempo de lavado.

## METODOLOGIA

La secuencia de procesos seguida en todas las experiencias del presente trabajo se esquematiza en el gráfico 1.

### Reacción

La reacción se lleva a cabo en una sola etapa durante dos horas. El reactor (R-1) consiste en un balón con muy buena agitación, mediante un agitador magnético. El mismo se encuentra en un baño de agua a la temperatura de trabajo (60°C). Como materias primas se utilizaron aceite de soja refinado y metanol. El catalizador

**Proyecto acreditado en el que se enmarca la investigación:** Programa Cambio de Escala.

Proyecto: *“Proceso para disminuir en forma simultánea monoglicéridos y glucósidos esteroides en biodiesel.”* Director proyecto y autora: Dr. Gustavo Mendow.

empleado es metóxido de sodio ( $\text{NaOCH}_3$ ). Se introduce 250 g del aceite en el reactor y luego se procede al agregado del alcohol junto con el catalizador, considerando ese momento el punto inicial de la reacción. La cantidad de metanol agregada es de 46,02 g y de catalizador 4,95 g.

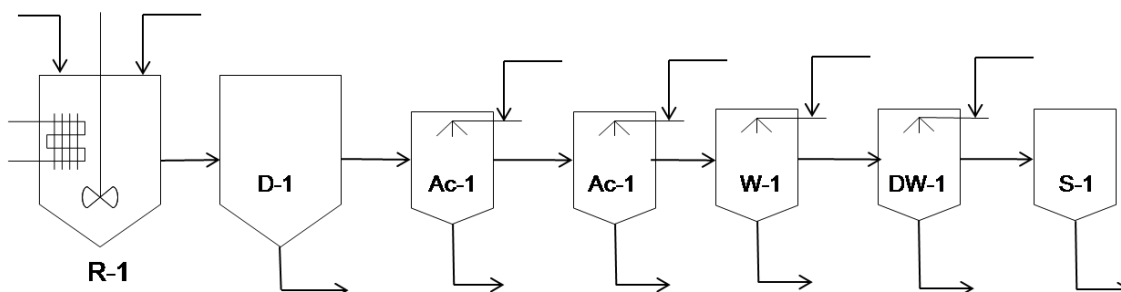


Gráfico 1

### Lavados

Se realizan dos lavados, el primero con ácido (Ac-1) a 2,5 y 10 minutos mientras que el segundo con agua (W-1) durante 10 minutos invariablemente, ambos a una temperatura de 20°C, 40°C, 60°C y 90°C. El primero consiste en emplear ácido clorhídrico 1% y dosificado al 5% (masa de solución ácida/masa aceite inicial). Por otra parte, para el segundo se utiliza 12,5 g (5 %) de agua destilada.

### Decantaciones

Se realizan tres decantaciones durante 10 minutos a 20°C, 40°C, 60°C y 90°C. La primera de ellas se lleva a cabo luego de transcurrido el tiempo de reacción establecido para separar la glicerina del biodiésel. Asimismo, las dos restantes se realizan finalizados los lavados para separar el agua de lavado de la fase biodiésel.

### Secado

Se realiza a 120°C en burbujeo de nitrógeno para evitar la oxidación del biodiésel y aumentar la velocidad de eliminación de agua.

### Contaminación total

Para la determinación de contenido de partículas presentes en el biodiésel se procede según la norma ASTM D6217-98. Se colocan las membranas "test" y "control" sobre un soporte de vidrio en cajas de Petri limpias (tamaño de poro 0,8 micrones) y se dejan secar en estufa durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo, se retiran y se dejan enfriar en condiciones ambientales para luego ser pesadas tres veces sucesivamente.

Se arma el equipo de filtrado conectándose a la bomba de vacío y se coloca sobre el vidrio poroso la membrana "control" y luego la membrana "test". Con respecto a la muestra, se pesa el volumen a filtrar, se precalienta durante 30 minutos a 40°C y luego se vuelca la misma en el equipo pesando nuevamente, determinando la masa de la muestra por diferencia. Se pone en funcionamiento la bomba de vacío y una vez finalizado el filtrado se lava con n-heptano. Por último, se secan las membranas en estufa durante 30 minutos, se dejan enfriar al ambiente y se pesan nuevamente 3 veces.

## RESULTADOS

### Efecto de la temperatura de los lavados y decantaciones

En estas experiencias, se realizaron los lavados (Ac-1 y W-1) a diferentes temperaturas (Tabla 1), mientras que las decantaciones (DAc-1, DW-1 y D-1) se realizaron a 60°C.

Los resultados mostrados en la tabla 1, indican que aunque los lavados se lleven a cabo a distintas temperaturas, si la decantación se realiza a 60°C, se obtienen los mismos valores de contaminación total. Se observa, además, que en los tres casos el pH de las aguas de Ac-1 y W-1 son ácidas. Esto implica que la cantidad de ácido dosificada en el primer lavado (Ac-1) es suficiente para neutralizar todos los jabones y el catalizador presentes en el biodiesel luego de la decantación biodiesel-glicerina. Por consiguiente, los sólidos obtenidos en el análisis de contaminación total no contienen jabones que enmascaren estos resultados.

Tabla 1. Temperatura de lavados, de decantaciones, contaminaciones totales y pH de las aguas de lavado de las respectivas experiencias.

| Temperatura Lavados | Temperatura Decantación | Contaminación Total | pH 1 <sup>er</sup> lavado | pH 2 <sup>do</sup> lavado |
|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 40°C                | 60°C                    | 33.05               | 1                         | 2                         |
| 60°C                | 60°C                    | 33.05               | 1                         | 2                         |
| 90°C                | 60°C                    | 33.6                | 1                         | 4                         |

Una posibilidad que surge de observar los resultados de la tabla 1 es que la temperatura de decantación de los lavados estaría modificando las contaminaciones totales. Por este motivo se realizaron experiencias, donde tanto los lavados (Ac-1 y W-1) como las decantaciones (D-1, DAc-1 y DW-1) se efectuaron a la misma temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 2. En este caso, se evaluó la contaminación total cuando las temperaturas fueron de 20°C, 40°C, 60°C y 90°C. El ácido utilizado en el primero lavado fue HCl 1% y dosificado al 5% (masa de solución de HCl/ masa de aceite de soja refinado). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Se observa una tendencia muy clara, a mayor temperatura, mayor contenido de glucósidos esteroides. Esto se puede explicar ya que, al enfriarse el biodiesel en la decantación biodiesel-glicerina (D-1) y en los lavados, la formación de cristales de glucósidos esteroides se ve favorecida. Esto provoca la decantación de los mismos junto con la fase más pesada (glicerina o agua de 1<sup>er</sup> o 2<sup>do</sup> lavado). Posiblemente, una parte de deposita en la interfase glicerina-biodiesel y sean eliminados en la primera decantación (D-1), o bien se eliminaría la totalidad de los mismos en las aguas de lavado.

Tabla 2. Temperaturas de lavados, de decantaciones y contaminaciones totales de las respectivas experiencias.

| Temperatura Lavados | Temperatura Decantación | Contaminación Total |
|---------------------|-------------------------|---------------------|
| 40°C                | 60°C                    | 33.05               |
| 60°C                | 60°C                    | 33.05               |
| 90°C                | 60°C                    | 33.60               |

Para determinar la influencia de la temperatura de decantación biodiesel glicerina (D-1) se realizó una experiencia adicional, donde la misma se llevó a cabo a 60°C, mientras que los lavados y decantaciones (Ac-1, DAc-1, W-1 y DW-1) fueron a 20°C. Se

obtuvo una contaminación total de 3.48 mg/kg. Este resultado demostraría que los glucósidos esteroides se estarían yendo solamente con las aguas de lavado, y que la temperatura de decantación biodiesel-glicerina (D-1) no estaría influyendo en la distribución en las fases de glucósidos esteroides. Dado que la decantación tiene una duración de solamente 10 minutos, probablemente los cristales de glucósidos esteroides no alcanzarían a formarse, en ese corto tiempo.

### Efecto del tiempo en el 1<sup>er</sup> lavado

En esta experiencia, se analizó el tiempo del 1<sup>er</sup> lavado correspondiente a la del HCl 1% dosificado al 5%. Los lavados, como así también las decantaciones (D-1, DAC-1, DW-1) se hicieron a 60°C. Y con respecto al tiempo de W-1, se realizó durante 10 minutos al igual que las experiencias mostradas anteriormente. Los resultados se muestran en el tabla 3. Al observar el pH de aguas del 2<sup>do</sup> lavado (W-1), se puede concluir que a los 2 minutos no se alcanzan a neutralizar la totalidad de los jabones y el catalizador (pH básico) presentes en el biodiesel, por lo que los resultados de contaminación total son mayores debido a la presencia de los mismos. Por otro lado, se puede notar que a mayor tiempo de lavado menor es la contaminación total. A 10 y 30 minutos prácticamente no hay variación en la contaminación total lo que indica que a los 10 minutos de lavado, todos los jabones y catalizador ya se encuentran neutralizados.

Tabla 3. Temperaturas de lavados y de decantaciones, tiempos, contaminaciones totales y pH de las aguas de lavados de las respectivas experiencias.

| T Lavados y Decantación | Tiempo 1 <sup>er</sup> lavado | Contaminación Total | pH 1 <sup>er</sup> lavado | pH 2 <sup>do</sup> lavado |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 60°C                    | 2 min.                        | 54.16               | 1                         | 10                        |
| 60°C                    | 10 min.                       | 33.05               | 1                         | 2                         |
| 60°C                    | 30 min.                       | 30.08               | 1                         | 2                         |

### CONCLUSIONES

Se logró determinar una secuencia óptima de producción de biodiesel que minimiza el parámetro de contaminación total. Realizando la reacción y decantación biodiesel-glicerina (D-1 y R-1) a 60°C, y los lavados y decantaciones (Ac-1, DAC-1, W-1 y DW-1) a 20°C, se logró obtener una contaminación total de 3.48 mg/kg, que es un valor muy bajo. Se observó además que el tiempo de lavado cumple un rol muy importante en estas experiencias: si los tiempos son muy cortos, no se alcanzan a neutralizar la totalidad de los jabones, y los mismos, incrementan el valor de la contaminación total, siendo 10 minutos el tiempo óptimo de lavado.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Hilbert, J., Sbarra R., López Amoros M.**, 2013. Producción de biodiesel a partir de aceite de soja, Bs As, Ediciones INTA, 2012. **Secretaría de Energía**, Informe de tendencias del sector energético Argentino.

**Na-Ranong, D., Kitchaiya, P.**, 2014. Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage. Fuel 122, 287 – 293.