

Optimización del proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite de palma y etanol, mediante el método de superficie de respuesta

Ernesto Camilo Zuleta Suárez*, Jair David Bonet Oballe, Luis Carlos Díaz Muegue, Marlon José Bastidas Barranco

**Grupo de Energías Alternativas y Biomasa, Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico del Cesar. Universidad Popular del Cesar, Valledupar, Cesar, Colombia. eczuletas@gmail.com*

RESUMEN

Este trabajo consiste en la optimización del proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma africana mediante transesterificación básica con etanol. Se utilizó un diseño factorial 32. Los factores de entrada fueron la relación etanol/aceite y la concentración de catalizador, mientras que el factor de salida fue el rendimiento de biodiesel. A partir del diseño experimental se realizó un análisis de varianza y un análisis de superficie de respuesta. La concentración de catalizador tiene efectos principales sobre el rendimiento de biodiesel, mientras que la relación etanol/aceite no tiene efecto principal; existe interacción entre estas variables. Las mejores condiciones son 0.59 % de catalizador y una relación molar etanol/aceite de 6.0

Palabras clave: Biodiesel, aceite de palma africana, método de superficie de respuesta.

ABSTRACT

This work consists in optimization of the process of obtaining biodiesel from crude palm oil through basic transesterification with ethanol. A factorial design 32 have been used. Inputs Factors were the ethanol/oil ratio and the concentration of catalyst, while the output factor was biodiesel yield. An analysis of variance and a response surface methodology were accomplished as from the experimental design. The concentration of catalyst has principal effects on yield of biodiesel, while than the ethanol/oil ratio does not have principal effect; interaction among these variables exists. The best conditions are 0.59 % of catalyst and 6.0 ethanol/oil molar ratio.

Keywords: Biodiesel, palm oil, response surface methodology.

NOMENCLATURA

CC Concentración de Catalizador [%]
Rb Rendimiento de biodiesel [%]
REA Relación etanol/aceite [mol/mol]

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como un combustible conformado por monoalquilésteres de ácidos grasos

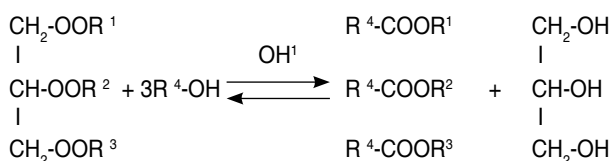
de cadena larga derivado de aceites vegetales o grasas animales [1]. En los últimos treinta años este biocombustible ha tenido un auge en su utilización sobre el diesel fósil tradicional debido a los problemas de encarecimiento y contaminación que genera este último.

El método más extendido para producir monoalquilésteres a partir de las grasas y aceites de origen natural, es la reacción de transesterificación, la cual consiste en hacer reaccionar los triglicéridos de las grasas y aceites naturales con un alcohol, y producir ésteres lineales

de bajo peso molecular; estos nuevos ésteres presentan propiedades físicas muy similares al combustible diesel fósil. A nivel industrial el alcohol más utilizado para la transesterificación de los triglicéridos es el metanol, pero puede darse también con otros alcoholes lineales (etanol, propanol, butanol, etc.) y obtener resultados similares. Un subproducto de la reacción de transesterificación es el glicerol, un alcohol ramificado de gran utilización a nivel industrial.

La reacción de transesterificación debe ser catalizada para disminuir el tiempo de reacción y para esto se pueden usar un variado número de compuestos como bases (KOH, NaOH), ácidos (HCl, H₂SO₄), y muy recientemente, enzimas naturales (Lipasas) [2]. Los catalizadores más utilizados a nivel industrial son las bases, ya que ofrecen cortos tiempos de reacción con rendimientos aceptables y tecnología económica.

Figura 1. Representación general de la reacción de transesterificación entre una molécula de triglicérido y tres moléculas de alcohol



La transesterificación es una reacción reversible y para dirigirla hacia los productos se agrega alcohol en exceso [7]. El exceso de alcohol que ha de adicionarse, así como la concentración del catalizador a utilizar, y la temperatura y tiempo de reacción, son condiciones que hay que establecer experimentalmente para cada tipo de aceite (triglicérido) a utilizar. La Fig. 1 muestra la reacción general entre un triglicérido y un alcohol para producir biodiesel.

El aceite crudo de palma africana es el aceite de mayor producción en Colombia (quinto productor a nivel mundial), lo que lo convierte en una materia prima promisoría para la producción de biodiesel a nivel nacional. Al igual que otros aceites y grasas pertenece a los compuestos orgánicos denominados ésteres, que son el producto de la reacción de un alcohol con ácidos orgánicos. El alcohol que participa en la formación de cada molécula de triglicérido es el glicerol, y los ácidos orgánicos son los ácidos grasos. Asociado a la fase compuesta por los triglicéridos, se encuentra una serie de sustancias que influyen en las características del aceite crudo de palma; entre estas sustancias tenemos las siguientes: carotenos, tocoferoles y tocotrienoles, fosfatidos, ácidos grasos libres, agua.

Los carotenos, que se hallan en concentraciones de 500 y 700 ppm en aceite crudo extraído, son sustancias de gran importancia para la estabilidad del aceite de pal-

ma africana ya que lo previenen de la oxidación causada por el oxígeno del aire y acelerada por las altas temperaturas y los rayos UV de la luz solar. Al igual que los carotenoides, los tocoferoles y tocotrienoles, que pueden alcanzar en el aceite crudo de palma las 1000 ppm, le confieren a este una gran estabilidad contra la oxidación [6]; estos, aunque son glicéridos, se diferencian de triglicéridos por contener fósforos en sus moléculas. Por su parte los fosfatidos, que junto con fragmentos de proteínas y almidones reciben el nombre genérico de gomas, son sustancias indeseables en los aceites, ya que merman su calidad y acortan la vida útil de ellos.

Diluidos en el aceite se encuentran casi siempre cierta cantidad de ácidos grasos libres (sin esterificar), producto de la hidrólisis causada por enzimas naturales que provienen de los frutos de la palma o de bacterias del ambiente. En el aceite de palma africana el ácido graso que se encuentra en mayor proporción es el ácido palmítico, y junto con los demás ácidos grasos libres son los responsables de los niveles de acidez del aceite. Presente en pequeñas gotas que están ligadas a otras sustancias, el aceite crudo de palma contiene cierta cantidad de agua que puede ser generadora de la hidrólisis de los triglicéridos si se exceden niveles críticos. Esta agua o humedad proviene en parte de los mismos frutos de la palma, o puede provenir del agua añadida en las diferentes etapas del proceso de obtención del aceite.

El objetivo de este proyecto de investigación es obtener biodiesel a partir de aceite crudo de palma africana por transesterificación, determinando experimentalmente las concentraciones de alcohol (etanol) y catalizador (KOH) que maximizan el rendimiento de la reacción de obtención de biodiesel.

METODOLOGÍA

El aceite crudo de palma africana utilizado en el proyecto se obtuvo de las empresas Oleoflores S.A. y a C.I. Alamosa, ubicadas en el departamento del Cesar. El etanol absoluto para análisis Merck® (99.9% de pureza) y el hidróxido de potasio grado analítico Merck® (85% de pureza) utilizados para la transesterificación fueron adquiridos mediante la empresa Distrumédica S.A. (Barraquilla, Colombia).

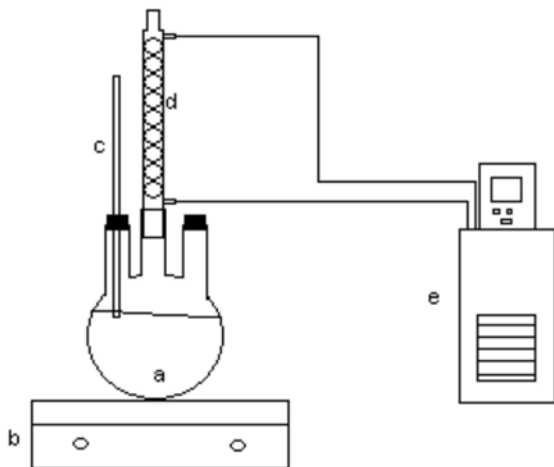
Para la preparación del catalizador, se agregó un volumen específico de etanol en un beaker, y a esta se le adicionó una cantidad previamente pesada de KOH, la cual se disolvió completamente con la ayuda de un agitador magnético. Esta solución se conservó tapada para impedir que reaccionara con el dióxido de carbono y la humedad del medio.

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en

un balón de fondo redondo de tres bocas, y con capacidad total para 500 ml (Fig. 2). En una de sus bocas se instaló un termómetro de mercurio para medir la temperatura de reacción, mientras que en la segunda se conectó un condensador de reflujo. La tercera boca del balón se utilizó para adicionar los reactivos. Todo el sistema estaba montado sobre una manta de calentamiento con agitación magnética. Una vez pesada la cantidad necesaria de los diferentes reactivos se adicionaban al reactor y se llevaba a una temperatura de $79 \pm 2^\circ\text{C}$ por un tiempo de 2 horas.

Trascurrido el tiempo de reacción, se llevó el producto a un embudo de decantación en donde, transcurridas veinticuatro horas se forma una capa superior de glicerina y una inferior de etilesteres. La capa inferior fue retirada y llevada a un segundo embudo de decantación en donde se le adicionó agua con un pulverizador par retirar residuos de etanol, catalizador y glicerina. El secado final del biodiesel obtenido se llevo a cabo en un matraz sumergido en un baño de María y conectado a una bomba de vacío.

Figura 2. Montaje experimental para realizar la reacción de transesterificación: a. balón de tres bocas, b. manta de calentamiento con agitación magnética, c. termómetro de mercurio, d. condensador de reflujo, e. refrigerante



La determinación del rendimiento de biodiesel (R_b) se realizó mediante la Ec. (1), en donde los gramos de biodiesel puro son los gramos de biodiesel obtenidos al final del proceso (reacción, separación, lavado y secado), y los gramos de aceite crudo de palma son los gramos de aceite adicionados al reactor al inicio de la reacción.

$$R_b = \frac{\text{gr biodiesel puro}}{\text{gr aceite de palma}} \times 100\% \quad (1)$$

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de las pruebas realizadas al aceite cru-

do de palma africana se resumen en la Tabla 1. Los valores registrados fueron comparados con los requisitos para el aceite de palma africana según la Norma Técnica Colombiana para aceite crudo natural de palma africana [3].

En el procedimiento fue necesario evaluar la acidez o porcentaje de ácidos grasos libres ya que estos interferían en la reacción de transesterificación consumiendo el catalizador añadido a la reacción. Al calcular la cantidad de estos ácidos grasos libres se determinó un exceso de KOH que se adicionaba a la reacción para neutralizarlos. Según Choo [5], este debe ser el procedimiento a seguir cuando se trabaja con aceites de hasta un 5% de ácidos grasos libres.

La presencia de agua en la reacción de transesterificación básica promueve la formación de jabones entre los ácidos grasos libres del aceite y el catalizador básico agregado. Van Gerpen et al [1] sostienen que valores por encima del 1% de humedad incrementa la formación de jabón impidiendo una completa reacción de transesterificación. Teniendo en cuenta lo anterior, para una humedad de 0.251% y despreciando la que hayan podido adquirir el etanol y el KOH, ya que se tuvo gran cuidado para que esto no ocurriera en la preparación del catalizador, se está en un rango aceptable para el proceso utilizado.

El índice de saponificación se encuentran dentro de los límites que requiere la norma, mientras que el valor de la densidad esta por encima del parámetro (0.876-0.868 g/cm³), sin embargo esto no fue impedimento para desarrollar los posteriores estudios.

Tabla 1. Resultados análisis realizados al aceite crudo de palma africana y comparación con la Norma Técnica Colombiana 431

Parámetro	Unidad	Resultado	NTC 431
Acidez como ácido palmítico	%	2.372	< 5
Humedad	%	0.251	< 0.5
Índice de saponificación	-	199.289	195-205
Densidad a 25 °C	g/cm ³	0.913	0.876-0.868

Para la determinación de la concentración da catalizador (CC), y la relación molar etanol/aceite (REA) que maximizan el rendimiento de biodiesel en la reacción de transesterificación se realizó un diseño experimental de tipo factorial con dos factores y tres niveles. Los factores de entrada fueron la CC y la REA, mientras que la variable de salida fue rendimiento de biodiesel; cada tratamiento se realizó por triplicado. La Tabla 2 muestra los resultados de las corridas del diseño experimental.

Tabla 2. Resultados de rendimiento promedio de biodiesel para cada tratamiento

Tratamiento	REA mol/mol	CC %	Rb.promedio (S_d) %
1	5.0	0.50	56.80 (5.21)
2	5.5	0.50	64.31 (5.28)
3	6.0	0.50	74.64 (3.34)
4	5.0	0.75	68.32 (3.28)
5	5.5	0.75	72.06 (5.72)
6	6.0	0.75	74.12 (7.37)
7	5.0	1.00	73.57 (8.65)
8	5.5	1.00	55.69 (8.91)
9	6.0	1.00	58.88 (9.28)

S_d = desviación estándar

En la Tabla 2 se puede observar cómo los tratamientos que dan mayores rendimientos de biodiesel (3 y 7) son los que contienen el nivel de REA de 6, el cual es el más alto nivel utilizado para este factor; este resultado concuerda con el descrito por Meher, et al, para quienes la máxima conversión de aceites a biodiesel se obtiene con este nivel [7]. Además, ratifica el carácter de reacción de equilibrio de la transesterificación, ya que al agregar más alcohol la reacción se dirige hacia los productos.

Los resultados de la Tabla 2 muestran también cómo los valores más bajos de rendimiento de biodiesel se obtuvieron a partir del mayor nivel concentración de catalizador (1.00%). Esto se debe a que al agregar más KOH, se favorece la reacción de saponificación en lugar de la transesterificación, lo que además crea pérdidas en las etapas de separación y lavado del biodiesel obtenido [8].

En general, los valores de rendimiento de biodiesel para cada tratamiento son bajos en comparación con otros estudios en donde se utilizan aceites refinados (con muy pequeños niveles de acidez y humedad) en lugar de aceites crudos [9]. Esto se puede explicar por la presencia de las demás sustancias que están presentes en el aceite como los carotenos, tocoferoles, tocotrienoles, y gomas, que no reaccionan con el alcohol y son retirados en parte en las siguientes etapa de decantación, lavado y secado del biodiesel; pero especialmente a los ácidos grasos libres y al agua, que consumen parte del catalizador y forman jabones, lo que disminuye el rendimiento de la reacción.

A partir de los resultados de rendimiento de cada tratamiento se realizó un análisis de varianza (Anova) para diseños factoriales 32. Esto se realizó con el fin de evaluar la variación en la respuesta producida por los cambios en los niveles de los factores o efectos principales, y evaluar la diferencia en la respuesta entre los

niveles de un factor con respecto al otro, es decir si existe interacción entre los factores [4]. En la Tabla 3 se resume el análisis de varianza factorial realizado.

A partir de los resultados de la Tabla 3, y para un nivel de significación α de 0.05 tenemos que:

- Para el factor REA se encuentra que el cambio en los niveles escogidos para este factor, no tiene efecto sobre los cambios en variable de respuesta, por lo que no tiene efecto principal.
- El factor CC, tiene efecto principal sobre el rendimiento de biodiesel, ya que los cambios en los niveles de este factor origina cambios en la variable de respuesta.
- Existe interacción entre los factores de entrada, lo que indica que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma en todos los niveles del otro factor.

Tabla 3. Anova factorial para el rendimiento de biodiesel

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	F_0
REA	122.216	2	61.108	1.36
CC	368.107	2	184.053	4.10
Interacción	956.829	4	239.207	5.33
Error	808.561	18	44.9201	
Total	2255.71	26		

Las Figuras 3 y 4 representan las gráficas de interacción de las variables de entrada contra el rendimiento de biodiesel. En ellas vemos cómo las líneas de REA (Fig. 3) y de CC (Fig. 4) constante no son perpendiculares, y en algún punto se cortan entre sí; esto confirma lo establecido sobre los efectos principales de los factores de entrada.

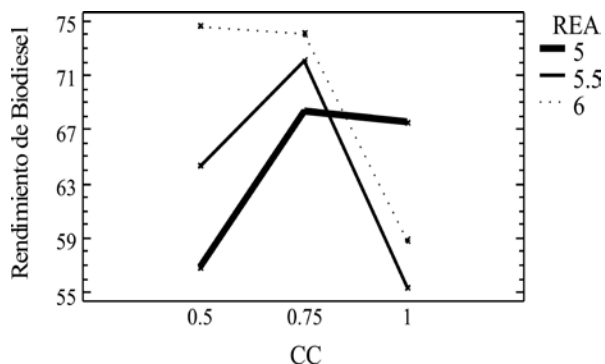
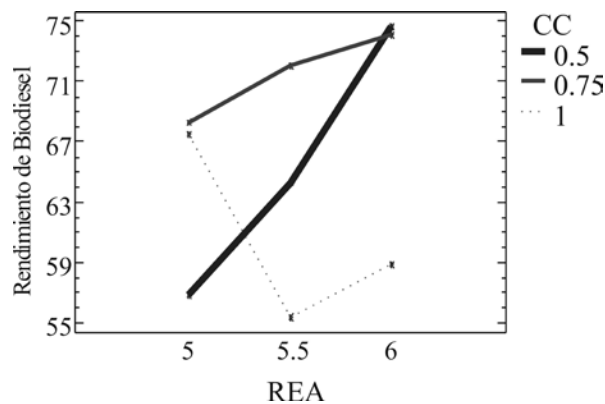
Figura 1. Gráfica de interacción para relación etanol/aceite

Figura 2. Gráfica de interacción para concentración de catalizador.



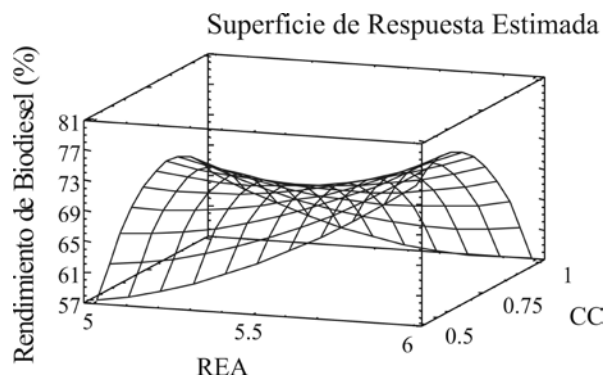
A partir de los resultados de rendimiento de biodiesel se desarrolló un análisis de superficie de respuesta con arreglo factorial 32, el cual permitió desarrollar un modelo estadístico no lineal que describiera el rendimiento de biodiesel en la reacción de transesterificación a partir de la relación etanol/aceite y la concentración de catalizador. La Ec. 2 representa el modelo estadístico que describe el rendimiento de biodiesel (intervalo de confianza del 95%).

$$Rb = 93.4118 - 78.9006 \times REA + 487.89 \times CC + 11.2378 \times REA^2 - 137.262 \times CC^2 - 52.9667 \times REA \times CC$$

$$r^2 = 61.9771 \quad (2)$$

A partir del modelo estadístico se determinó los valores de REA y de CC que maximizan el rendimiento de biodiesel, el cual es equivalente al punto más alto en la gráfica de superficie de respuesta (Fig. 5). Este punto óptimo fue estimado por el método de máxima pendiente en ascenso, el cual es un procedimiento para recorrer secuencialmente en la dirección del máximo incremento en la respuesta [4]. Mediante el método anteriormente citado se encontró que para valores de relación etanol/aceite de 6.0 mol/mol y concentración de catalizador de 0.59 %, se obtiene un valor máximo de 77.21 % de rendimiento de biodiesel.

Figura 5. Superficie de respuesta estimada para rendimiento de biodiesel



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El rendimiento de biodiesel en la reacción de transesterificación se ve afectado por la variación de los niveles de del factor CC, situación que no se presenta con la variación del factor REA. Al existir interacción entre los factores, no todas las combinaciones de los tratamientos presentan el mismo efecto en el rendimiento de biodiesel. Según el modelo estadístico un máximo rendimiento de biodiesel (77.21%) se obtendrá utilizando una concentración de catalizador de 0.59% y una relación etanol/aceite de 6.0 mol/mol.

El aceite de palma africana utilizado en el proyecto presentó una acidez de 2.372% y una humedad de 0.251%, valores que aunque son manejables en la reacción de transesterificación, disminuyen el rendimiento de biodiesel.

Se recomienda realizar una investigación en donde se analice la composición química del aceite crudo de palma y el biodiesel obtenido, con la ayuda de métodos instrumentales (Cromatografía, espectroscopia, etc.), para así poder obtener resultados en términos de conversión o pureza, y poder comparar con otras investigaciones.

Igualmente se recomienda investigar más a fondo la influencia de factores como porcentaje de acidez y contenido de humedad sobre el rendimiento y pureza del biodiesel obtenido mediante transesterificación básica con etanol; también es recomendable estudiar otros métodos de separación de las fases biodiesel-glicerina (centrifugación, etc.), lavado y secado del biodiesel obtenido, que garanticen un proceso con el mínimo de pérdidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R. *et al.* Biodiesel Production Technology, August 2002–January 2004. Colorado National Renewable Energy Laboratory. [online] EEUU. jul 2004. [citado abril 2006]. Disponible en la World Wide Web: <http://www.osti.gov/bridge>.
- [2] ZAPATA, Paula y MENDOZA, Raúl. Obtención de biocombustible mediante la transesterificación del aceite de palma con etanol. Medellín, 2003, 154 p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Nacional sede Medellín. Facultad de Minas.
- [3] NTC 431: 2000, Grasas y Aceites. Aceite crudo natural de palma africana. Icontec. Colombia.
- [4] MONTGOMERY, Douglas C. *Diseño y análisis de experimentos*. México D.F.: Grupo editorial iberoamericana S.A. de C.V., 1991. 589 p.

- [5] CHOO, Y. M. Transesterification of palm oil: effect of reaction parameters. *Journal of Oil Palm Research* Vol. 16 No. 2. [online] December 2004. [citado abril 2006]. Disponible en la World Wide Web: [http://palmoilis.mpob.gov.my/publications /jopr16n2-idris.pdf](http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/jopr16n2-idris.pdf).
- [6] OOI, C.K. Refinación del aceite rojo. En: *Palmas*. Bogotá. Vol. 18, No. 1 (1997); p. 79 – 85.
- [7] MEHER, L.C. *et al.* Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [online]. Septiembre 2004. [citado mayo 2006]. Disponible en la World Wide Web: www.sciencedirect.com.
- [8] DORADO, M. Pilar, *et al.* Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. En: *Energy & Fuels* [online] Vol. 18, No. 1, 2004. [citado mayo 2006]. Disponible en la World Wide Web: <http://pubs.acs.org>.
- [9] VICENTE, G., *et al.* Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Vol. 92 [online] 2004. [citado enero 2006]. Disponible en la World Wide Web: www.sciencedirect.com