

Trans-esterificación de una mezcla de aceites de soya y girasol con etanol empleando catálisis alcalina y ultrasonido

José Andrés Hernández¹ & Carlos Rolz²

¹Centro de Procesos Industriales, ²Centro de Ingeniería Bioquímica, Instituto de Investigaciones, Universidad del Valle de Guatemala
jahernandez@uvg.edu.gt - carlosrolz@uvg.edu.gt

RESUMEN: La reacción de trans-esterificación consiste en remover el glicerol de la molécula de una grasa y unir los ácidos grasos generados a otro alcohol por la intervención química de un catalizador. En la producción de *biodiesel* el alcohol más empleado ha sido el metanol y el catalizador, el hidróxido de sodio. De manera que el producto formado son ésteres metílicos de ácidos grasos o FAME por sus siglas en inglés y el glicerol como subproducto. Los FAME, entonces, se conocen como el *biodiesel*. Es factible emplear etanol en lugar de metanol. El presente trabajo explora la utilización del etanol y un aceite comercial como materias primas para producir ésteres etílicos de ácidos grasos o FAEE por sus siglas en inglés. Los experimentos realizados han comprobado que la producción de ésteres etílicos a partir de un aceite vegetal, etanol, KOH como catalizador y ultrasonido se logra con una alta conversión. La reacción toma lugar rápidamente en los primeros 10 a 15 min, dependiendo de la relación molar inicial de etanol: aceite y el % del catalizador empleado. Al utilizar la estrategia de un diseño factorial fue posible identificar la cantidad de catalizador empleada como el factor más significativo, seguido de la relación molar inicial etanol: aceite. La interacción entre ambos factores tuvo una significancia más débil indicando que la conversión aumentó cuando la relación molar de etanol: aceite se incrementó, pero la magnitud fue mayor cuando la concentración del catalizador era la menor. Se generó una ecuación que permite estimar la conversión en función de las variables estudiadas, con la cual se simuló el cambio de conversión en la superficie limitada por los valores de los factores. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden con respecto al aceite por medio de un análisis integral de reacción, estimándose la constante de reacción para las diferentes pruebas. Se comprobó que la constante de reacción disminuyó conforme la conversión lograda a los 60 min de reacción fue menor.

PALABRAS CLAVE: Biodiesel, ultrasonido, etanol, FAEE, diseño factorial, cinética de la reacción.

Ethanolysis of a mixture of soya and sunflower oils using alkaline catalysis and ultrasound

ABSTRACT: The catalytic replacement of glycerol by a low molecular weight alcohol in a fatty molecule is called transesterification. In *biodiesel* industrial production methanol and sodium hydroxide have been the main alcohol and catalyst respectively. Methyl esters, or FAME or *biodiesel*, is the reaction product and glycerol the main byproduct. Ethanol can be used instead of methanol. The present work deals with the ethyl ester production from a commercial vegetable oil employing ultrasound. It was found that it is possible to obtain a high conversion during the first 10 to 15 minutes. The amount of catalyst was the most significant factor followed by the initial oil to ethanol molar ratio and a weak interaction among the variables was found by a factorial experimental design. Conversion increased when the initial oil to ethanol ratio was at its highest level; however its magnitude was dependent on the amount of catalyst present. The resulting equation was used to simulate the conversion change in a surface defined by the levels of the two factors studied. The experimental data was adjusted to a pseudo-second order reaction with respect to oil which allowed the determination of the kinetic constant. The constant decreased as the conversion at 60 min was lower.

KEY WORDS: Biodiesel, ultrasound, ethanol, FAEE, factorial design, reaction kinetics.

Introducción

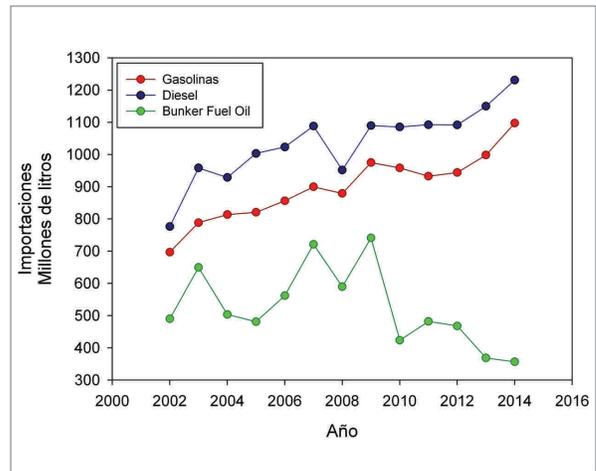
Guatemala es un país importador neto de combustibles líquidos derivados del petróleo, tal como puede apreciarse en la Gráfica 1 (MEM - Ministerio de Energía y Minas, 2015). Las cifras muestran que el *diésel* es el combustible fósil que más se importa, con un consumo del orden de los 1,200 millones de litros por año y con una tendencia alcista. El *diesel* es el

combustible empleado por vehículos con motores diésel de combustión por compresión. Es interesante que Rodolfo Diesel lo diseñara para emplear aceites vegetales como combustible y debido a la alta viscosidad de los mismos el motor poseía inyectores relativamente grandes. Este inconveniente y además, una baja volatilidad y alto costo, incidió en que los aceites vegetales no se empleen actualmente en los diseños modernos del motor diésel (Bart et al, 2010). Se han ensayado, sin embargo, varias alternativas para disminuir la viscosidad de los aceites vegetales. Entre ellas están, la dilución, la micro-emulsificación y la pirolisis (Sarin, 2012). Sin embargo la alternativa que originó el combustible denominado *biodiesel* fue la transformación de los aceites vegetales por una reacción de trans-esterificación, en donde el glicerol se reemplazaba por un alcohol de bajo peso molecular,

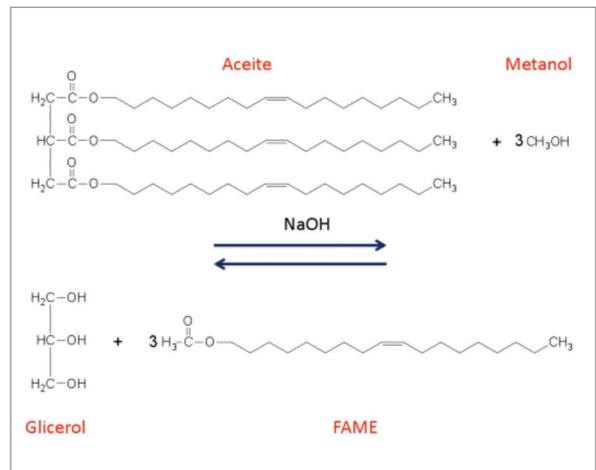
El aceite vegetal es un compuesto formado por triglicéridos, o sea, ácidos grasos unidos al glicerol. Ver Gráfica 2. La reacción de trans-esterificación consiste en remover de la molécula el glicerol y unir los ácidos grasos a otro alcohol por la intervención química de un catalizador. El alcohol más empleado ha sido el metanol y el catalizador, el hidróxido de sodio. De manera que el producto formado son ésteres metílicos de ácidos grasos o FAME por sus siglas en inglés y el glicerol como subproducto. Los FAME o *biodiesel* se emplean comúnmente en mezclas con el diésel sin problema en los motores diésel.

En algunas circunstancias resultaría pertinente el empleo del etanol en lugar del metanol. Una de las razones es la sustentabilidad del etanol ya que se obtiene de materias primas renovables, por ejemplo, en el país se produce a partir de vinazas en los ingenios que procesan la caña de azúcar. También los FAEE muestran propiedades químicas que para la combustión son atractivas (Encinar et al, 2007). Por lo tanto es posible considerarlo una potencial materia prima para la producción del *biodiesel*. Se han realizado ensayos empleando etanol y aceites de diversas materias primas como reaccionantes empleando tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. En el Cuadro 1 se lista en un orden cronológico algunos de los experimentos llevados a cabo, informando el tipo de aceite empleado, la relación molar etanol: aceite, la cantidad de catalizador homogéneo, la temperatura y la conversión lograda al tiempo especificado.

Se observan variedad de condiciones de operación. Por ejemplo, a) relación etanol: aceite, desde 4:1 hasta 25:1, b) cantidad de catalizador, de preferencia KOH, desde 0.3 hasta 1.25 %, c) temperaturas de operación en un rango de 23 hasta 80 °C, y d) rendimientos de ésteres etílicos en un intervalo de una baja conversión, 72%, hasta una conversión casi completa, 97.6 %. Estas variaciones pueden haber sido causadas por varios factores incluyendo la manera de operación y el equipo empleado, y sobre todo, la materia prima utilizada. Es de notar que en algunos casos se ha empleado el ultrasonido como una fuente de energía que produce una onda de presión que se desplaza en la fase líquida, originando micro burbujas que se forman, crecen y colapsan en un proceso *quasi* adiabático que resulta



Gráfica 1. Importaciones de gasolinas superior y regular y diesel en el periodo 2002 al 2014



Gráfica 2. Reacción de transesterificación

en la generación de alta temperatura y presión por nanosegundos de tiempo; denominándose al proceso cavitación acústica (Cravotto & Cintas, 2007). Los efectos de la cavitación se han clasificado en: a) de carácter químico (formación de radicales libres) y b) de naturaleza física (turbulencia intensa) (Gole y Gogate, 2012). La aplicación específica de ultrasonido a la producción de biodiesel ha sido recientemente documentada por Gole y Gogate (2012) y Texeira et al (2014).

El objetivo de este trabajo consistió en indagar el efecto de la concentración del catalítico alcalino, KOH, y la relación inicial de etanol: aceite sobre la conversión de un aceite comercial (mezcla de aceites de girasol y soja) a ésteres etílicos, o FAEE, empleando ultrasonido con el objeto de mejorar la transferencia de masa entre fases y acelerar la reacción.

Materiales y métodos

Se utilizó un aceite comercial refinado conteniendo una mezcla de aceites de girasol y soja. El etanol anhidro y el hidróxido de

Cuadro 1. Ejemplo de reacciones de transesterificación empleando etanol y ultrasonido ^a

Referencia	Aceite	Etanol: aceite molar	Catalizador % peso aceite	Temperatura °C	Conversión % (tiempo, min)
Zhou et al, 2003	Girasol	25: 1	1.4 (KOH)	23	98.5 (30)
Meneghetti et al, 2006	Algodón	6: 1	2.0 (NaOH)	80	88 (60)
Armenta et al, 2007 ^a	Pescado	6: 1	1.0 (KOH)	60	96.8 (60)
Bouaid et al, 2007	Girasol	7: 1	1.5 (KOH)	32	93.6 (60)
Encinar et al, 2007	Aceite de rechazo	12: 1	1.0 (KOH)	60	72 (60)
Kucek et al, 2007	Soya	12: 1	0.3 (KOH)	70	97.2 (60)
Avila et al, 2008	Palma	6: 1	1.3 (KOH)	50	88.2 (100)
Georgogianni et al, 2008	Algodón	7: 1	1.0 (NaOH)	80	65 (60)
			1.5 (NaOH)		68 (60) ^a
			2.0 (NaOH)		81 (60)
					77 (60) ^a
					86 (60)
					90 (60) ^a
Anastopoulos et al, 2009	Oliva Colza Aceite de rechazo	12: 1	1.0 (NaOH)	80	81.4 (150)
Rodriguez et al, 2009 ^a	Soya	10.2: 1	0.35 (NaOH)	29	91.8 (30)
Silva et al, 2011	Soya	9: 1	1.3 (KOH)	80	95.0 (80)
Hájek et al, 2012	Colza	6.7: 1	1.11 (KOH)	25	91.1 (180)
Kumar y Kumar, 2013	Jathropa	4: 1	0.75 (KOH)	-	97.8 (10)
Paiva et al, 2013	Babassu	9: 1	1.0 (KOH)	30	96.7 (60)
Velickovic et al, 2013	Girasol	12: 1	1.25 (NaOH)	75	97.6 (5)
Fadhil et al, 2014	Mostaza	8: 1	0.90 (KOH)	60	94.0 (60)

potasio empleados fueron de grado reactivo. Las pruebas se llevaron a cabo en un balón de vidrio de tres bocas. El balón se encontraba en una chaqueta con la que se llevó la temperatura inicial de reacción a un valor que osciló en las diferentes pruebas entre 30 a 50 °C, posteriormente no se controló sino que se dejó que disminuyera lentamente. En todas las pruebas se empleó un sistema de ultrasonido con una potencia de salida de 100 vatios, trabajando a 30 kHz, a 90 % de amplitud, y operada intermitentemente, 0.3 seg de acción y 0.7 seg de descanso por espacio de una hora (Hielscher Ultrasonic UP100H, Alemania). El equipo se ilustra en la Gráfica 3.

Las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo a un diseño factorial 2³ con repetición del punto central empleando para su análisis el logicial *Design Expert* 7.0.3. El protocolo experimental fue el siguiente: a) se disolvió el KOH en el etanol anhidro, b) el aceite

se vertió en el balón y se calentó, c) se adicionó el etanol anhidro alcalino, y d) se activó el ultrasonido. Se tomaron muestras de aproximadamente 3 mL a diferentes tiempos hasta 60 min. Las muestras se lavaron con agua tres veces, se removió el agua residual de la capa aceitosa por calor y se registró su índice refracción a 40 °C (Refractómetro Atago RX 5000, USA). Los datos de índice de refracción se convirtieron a porcentaje de reacción empleando la ecuación de Santos et al (2013). Las dos variables estudiadas fueron la concentración del catalítico alcalino, KOH, y la relación inicial de etanol: aceite. Los niveles de dichos factores se encuentran listados en el Cuadro 2. Nótese que la proporción de los dos reaccionantes, el aceite y el etanol, está en moles; en cambio la concentración del catalizador está dada en % del peso del aceite empleado. Las condiciones se establecieron con el objeto de comprobar que con la ayuda de



Gráfica 3. Reactor de transesterificación con probeta de ultrasonido en donde se llevaron a cabo las pruebas del diseño factorial ²³



Gráfica 4. Equipo de transesterificación "escala de banca" (bench scale)

Cuadro 3. Matriz de experimentos del diseño factorial ²²

Experimento	Relación etanol: aceite	KOH
1	10	0.7
2	10	0.3
3	8	0.7
4	9	0.5
5	9	0.5
6	8	0.3

ultrasonido podía reducirse el empleo de catalizador y del exceso de etanol al inicio de la reacción, valores que en la transesterificación normal se han encontrado alrededor de 12 y de 1 % respectivamente (Encinar et al, 2007; Anastopoulos et al, 2009).

La matriz del diseño factorial se encuentra en el Cuadro 3. La unidad positiva indica el nivel superior del factor. La unidad negativa, el nivel inferior. El cero, el punto central. Notar que cada experimento es único, con la salvedad del punto central que se repite dos veces.

Se llevó a cabo una prueba a mayor volumen empleando una relación molar etanol: aceite de 8 y aumentando la concentración de KOH a 1.0 % del peso del aceite. La reacción de transesterificación en dichas condiciones se llevó a cabo en un reactor de dos litros (ACE Glass) empleando un sistema de ultrasonido Branson (Modelo SLPe) con potencia máxima de 150 vatios, trabajando a 40 kHz, una probeta 4C15, con una amplitud de 60 % operando en forma intermitente con un ciclo repetitivo de operación de 3 seg seguido de un descanso de 10 seg. La reacción se llevó a cabo por 60 min y con leve agitación mecánica a una temperatura entre 40 y 50 °C. Ver Gráfica 4.

El análisis de ácidos grasos se llevó a cabo por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Agilent Modelo 6850, una columna DB-WAX de 60 m, 0.25 mm de diámetro interno y una recubierta de 0.25^om. El programa de temperatura del horno fue: temperatura inicial 50°C, rampa a 5°C/min y temperatura final de 250°C por 20 min. La temperatura del inyector fue de 250°C. Se empleó un detector de masas Agilent Modelo 5975C VLMSD para la identificación de los compuestos separados.

Cuadro 2. Niveles de los factores en el diseño factorial ²²

Variable	Nivel inferior	Nivel superior	Punto central
Relación molar etanol: aceite (A)	8	10	9
KOH % del peso de aceite (B)	0.3	0.7	0.5

Resultados

Diseño factorial

Los resultados de las seis pruebas del diseño factorial se encuentran en la Gráfica 5. Notar lo siguiente: a) la conversión lograda a 60 min varió en todos los casos, lo que demuestra el efecto que tuvieron los factores explorados, b) la mayoría de la conversión se logra en los primeros 10 a 15 min de reacción, b) la réplica del punto central dio resultados similares.

Los resultados de la conversión a 60 min y a 5 min se listan en el Cuadro 4. Para el análisis de los datos se empleó la conversión a los 5 min por la razón expuesta anteriormente.

La Gráfica 6 muestra la magnitud de los efectos sobre la conversión a los 5 min. Se observa que los dos factores tienen una influencia significativa, siendo mayor la relación molar etanol: aceite. La interacción entre ambos tiene una significancia relativamente menor. La conversión fue mayor al cambiar los factores de su nivel bajo al nivel alto, en otras palabras, la conversión aumentó cuando inicialmente en el balón había mayor cantidad de etanol y de KOH.

La Gráfica 7 muestra la interacción entre los dos factores. Se observa que la conversión aumentó cuando la relación molar de etanol: aceite se incrementó, pero la magnitud fue mayor cuando la concentración del catalizador era la menor.

La significancia de los factores queda corroborada por los resultados de ANDEVA mostrados en el Cuadro 5. Debe notarse una significancia menor de $P = 0.05$ de las dos variables de estudio, la relación etanol: aceite y la concentración del KOH. La interacción está levemente arriba del anterior valor ($P = 0.0795$).

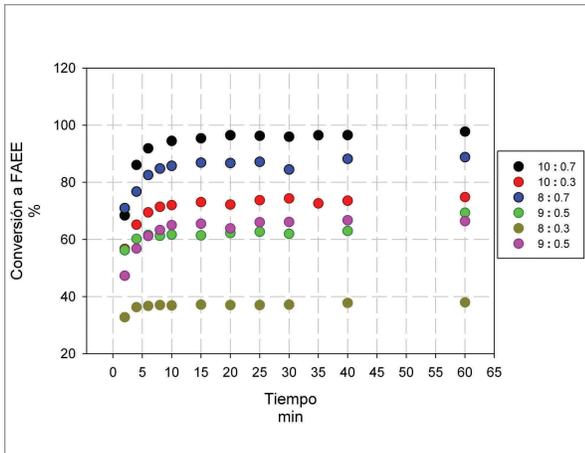
El modelo obtenido explica el 99.54 % de los datos (R^2 ajustado = 0.9954). La ecuación resultante permite estimar la conversión a los 5 min de reacción y se muestra a continuación; en donde Et:Ac es la relación molar de etanol:aceite y Cat es la concentración del catalizador.

$$\text{Conv}(5) = -183.225 + 23.425 \cdot \text{Et:Ac} + 321.75 \cdot \text{Cat} - 12.75 \cdot \text{Et:Ac} \cdot \text{Cat}$$

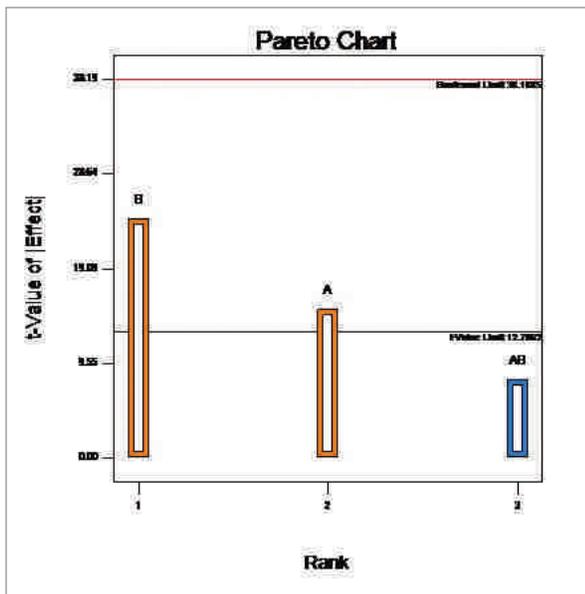
La simulación de la conversión predicha por la ecuación generada se presenta en la Gráfica 8. Se observa que la mayor conversión se obtuvo en los niveles altos de los dos factores.

Prueba a mayor volumen

El índice refracción inicial fue igual a 1.46732 y al final de la reacción de 1.45010. El cambio obtenido equivale a un 87.5 % de conversión. Luego de unas horas de reposo el líquido se separó en dos fases, como se muestra en la Gráfica 9.



Gráfica 5. Conversión del aceite comercial en ésteres etílicos para los seis experimentos del diseño factorial



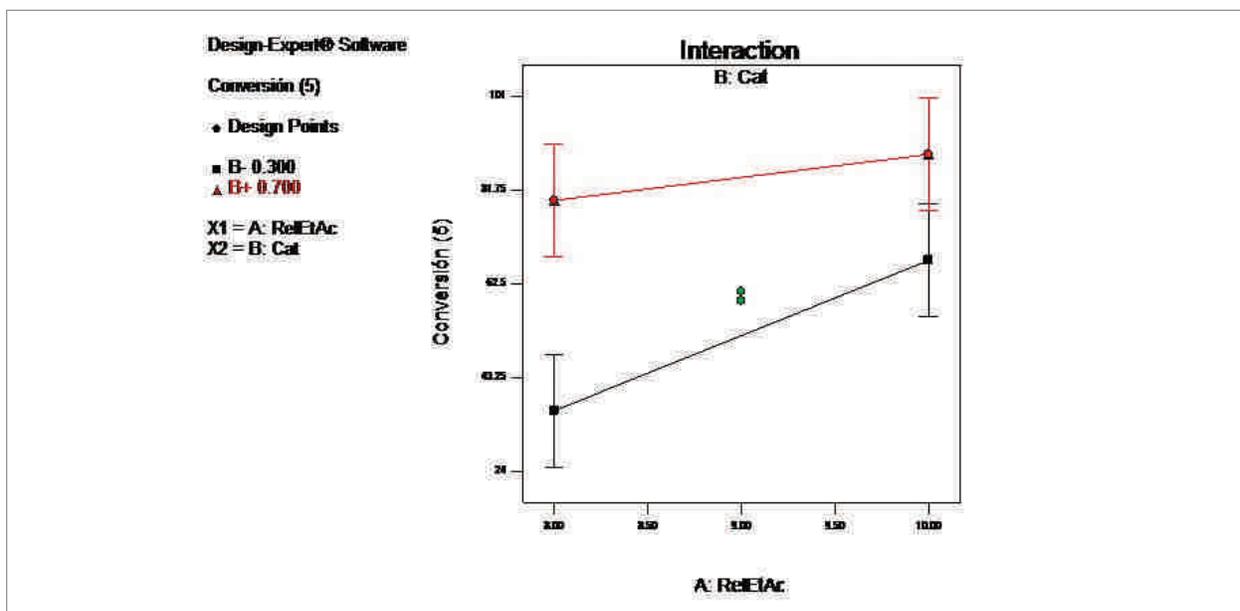
Gráfica 6. Magnitud de los efectos al analizar la conversión lograda a los 5 min de reacción

Cuadro 4. Conversión a 60 y 5 min lograda en los experimentos del diseño factorial ²

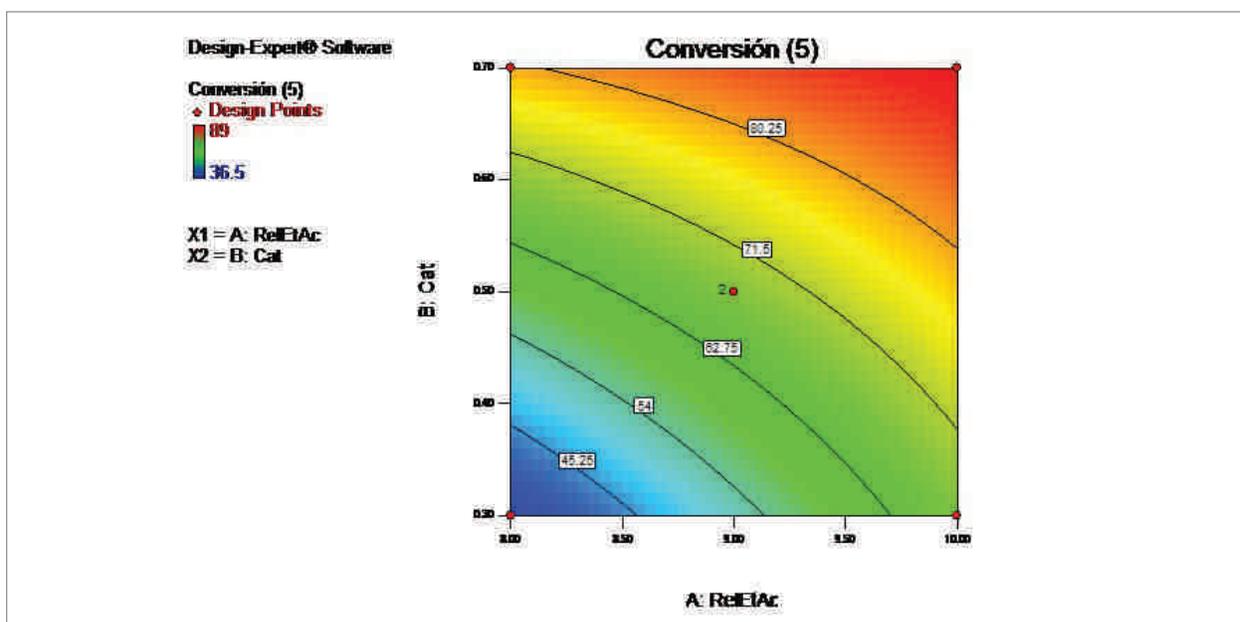
Experimento	Conversión % a 60 min	Conversión % a 5 min
1	97.7	89.0
2	74.8	67.3
3	88.8	79.6
4	69.4	60.9
5	66.4	59.0
6	38.0	36.5

Cuadro 5. Análisis de variancia (ANDEVA)

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado del promedio	F	P
Modelo	1568.26	3	522.75	289.61	0.0432
A-Etanol: aceite	404.01	1	404.01	223.83	0.0425
B-Catalizador	1049.76	1	1049.76	581.58	0.0264
C-AB	114.49	1	114.49	63.43	0.0795
Error experimental	1.80	1	1.80	289.61	0.0432
Modelo	1568.26	3	522.75		



Gráfica 7. Interacción de los factores a una conversión experimental de 5 min de reacción



Gráfica 8. Simulación de la conversión a 5 min calculada por el modelo matemático generado



Gráfica 9. Separación de fases en el reactor al finalizar la reacción

Cuadro 6. Análisis de la distribución de ésteres de etilo

Éster	%	Aceite de girasol %	Aceite de soya %
Palmitato de etilo C16:0	13.21	3-10	7-14
Estearato de etilo C18:0	6.36	1-10	1-6
Oleato de etilo C18:1	8.35	14-65	19-30
Linoleato de etilo C18:2	51.82	44-69	44-62

Se separó la fase superior, se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. El Cuadro 6 presenta la distribución de ésteres de etilo obtenida. La suma no es igual al 100 % ya que se obtuvieron en menor cantidad ésteres de otros ácidos grasos y además el producto todavía mostraba cantidades pequeñas de glicerol y etanol. En las dos últimas columnas se han anotado rangos representativos de valores de los ácidos grasos presentes en los aceites de girasol y de soya (Feofilova et al, 2010). Puede observarse que la mezcla de estos dos aceites convertida a ésteres estílicos en este trabajo es similar en la distribución de los ácidos grasos de los aceites originales.

Discusión de resultados

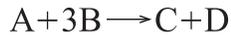
Los datos experimentales obtenidos demostraron que la mayoría de la conversión se lograba en los primeros 10 a 15 min de reacción. La razón fue el empleo del ultrasonido. El ultrasonido a bajas frecuencias induce la formación de mini-burbujas que originan una cavitación y que colapsan en la interface etanol: aceite aumentando considerablemente la transferencia de masa y la reacción, de manera que el tiempo de reacción para formar los ésteres disminuye considerablemente (Stavarache et al, 2005; Parkar et al, 2012).

El modelo matemático obtenido por medio del diseño factorial de experimentos explicó el 99.54 % de los datos (R^2 ajustado = 0.9954). La ecuación resultante permite estimar la conversión a los 5 min de reacción en función de la relación inicial molar etanol: aceite dentro de los límites establecidos por la experimentación, la concentración del catalítico expresada como % del aceite inicial empleado y de la interacción entre ambos factores. En esos experimentos la temperatura osciló entre 30 y 50 °C y la amplitud de la probeta de ultrasonido se mantuvo constante. Rodríguez et al (2009) encontraron para la transesterificación del aceite soya comercial con etanol empleando ultrasonido, que la concentración del catalítico y la relación molar etanol: aceite y su interacción eran factores significativos en la conversión. El modelo matemático generado incluyó términos cuadráticos dado al mayor número de experimentos realizados. Igual resultado obtuvo Joshi et al (2008) empleando aceite de semilla de algodón, sin ultrasonido. Nuestros resultados coinciden con dichas investigaciones previas.

La conversión lograda de aproximadamente 88 % en las condiciones de reacción con un mayor volumen inicial está entre los valores obtenidos por Georgogianni et al. (2008) con aceite de algodón y etanol empleando ultrasonido, los cuales variaron entre 68 a 90 % de acuerdo con el incremento del % de catalizador entre 1 y 2 %. Sin embargo, se notó que la conversión de 88 % fue relativamente menor a la mejor conversión lograda en las pruebas del diseño factorial que fue del 97.7 %. La causa de esta discrepancia podría estar en las diferentes condiciones de reacción empleadas, principalmente la referente a la intensidad del ultrasonido (Gole y Gogate, 2012). En la prueba de mayor volumen se empleó una probeta distinta, operando con una menor amplitud y un ciclo de encendido y en reposo menos intenso.

Los datos también se analizaron de acuerdo a la cinética de reacción en el período de mayor cambio, es decir hasta los 10 min. Empleando el método integral de análisis se analizaron los modelos de reacción de primero y segundo orden con el objeto de estimar la constante de reacción. Estos modelos previamente habían sido seleccionados por Colucci et al (2005) y Grant y Gude (2014), entre otros, como los más apropiados a bajas temperaturas.

Empleando el razonamiento de Grant y Gude (2014) se tiene, en donde A representa a los triglicéridos y B al alcohol:



La ecuación de la cinética general para la ecuación mostrada es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^\beta$$

Las concentraciones de los reaccionantes en función del tiempo pueden expresarse en términos de la concentración inicial, subíndice 0, y el grado de conversión en fracción X, así:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0}(1-X) \\ C_B &= C_{A0}(\theta_B - 3X) \\ \theta_B &= \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \end{aligned}$$

Substituyendo las expresiones en la ecuación de la cinética general anterior, y luego de un poco de álgebra, se tiene:

$$\frac{dX}{dt} = kC_{A0}^{a+\beta-1} (1-X)^a (\theta_B - 3X)^\beta$$

En los experimentos el alcohol se puso en exceso de manera que $\beta = 0$.

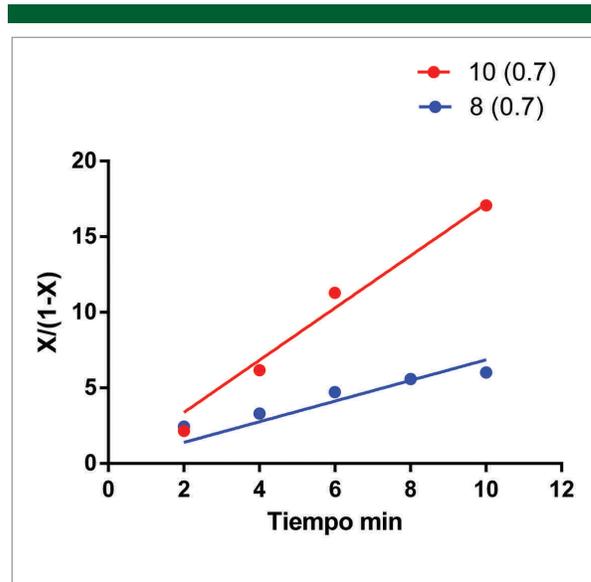
Si se supone que el mecanismo de reacción es de pseudo-primer orden con respecto al aceite, $a = 1$, por lo que la ecuación anterior puede integrarse respecto al tiempo, y luego de un poco de álgebra, se tiene:

$$\ln\left[\frac{1}{1-X}\right] = kt$$

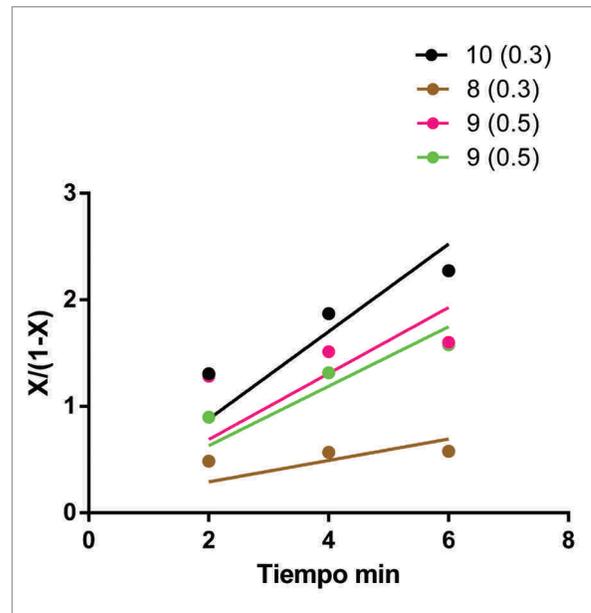
La relación anterior es un modelo lineal entre X y t, y significa que si se ajustan los datos experimentales, puede obtenerse el valor de la constante de reacción k.

Ahora, si se supone que el mecanismo de reacción es de pseudo-segundo orden con respecto al aceite, $a = 2$, por lo que la ecuación anterior puede integrarse respecto al tiempo, y luego de un poco de álgebra, se tiene:

$$\frac{1}{1-X} = kC_{A0}t$$



Gráfica 10. Ajuste de los datos experimentales a un modelo de segundo orden para las pruebas con la mayor conversión



Gráfica 11. Ajuste de los datos experimentales a un modelo de segundo orden para las pruebas con menores conversiones

La relación anterior es un modelo lineal entre X y t, y significa que si se ajustan los datos experimentales, puede obtenerse el valor de la constante de reacción k. Notar que C_{A0} se mantuvo constante en todas las pruebas.

El resultado de los ajustes puede observarse en las Gráficas 10 y 11 para el modelo de pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo-primer orden no representó adecuadamente los datos experimentales. La Gráfica 10 muestra el ajuste de los datos experimentales para las dos pruebas con la concentración mayor

Cuadro 7. Valores experimentales de la constante de reacción en el modelo de segundo orden

Etanol: aceite (% KOH)	Conversión % (60 min)	kC_{A0} (L/g min)	R^2
10 (0.7)	97.7	1.7270 ± 0.08042	0.9903
8 (0.7)	88.8	$0.6831 \pm .05340$	0.7812
10 (0.3)	74.8	$0.4108 \pm .05041$	0.3692
9 (0.5)	69.4	$0.3099 \pm .06845$	0.5013
9 (0.5)	66.4	$0.2793 \pm .03290$	0.2410
8 (0.3)	38.0	$0.1006 \pm .02309$	0.1691

del catalizador, en donde se lograron las mayores conversiones y por lo tanto se emplearon más puntos experimentales. La Gráfica 11 muestra el ajuste para las pruebas con un menor grado de reacción, en las que únicamente se utilizaron para el ajuste los primeros tres puntos experimentales.

En el Cuadro 7 se presenta un resumen de los valores de la constante reacción agrupada con la concentración inicial de aceite de acuerdo con el ajuste de un modelo de pseudo-segundo orden. Se observó lo siguiente: a) el valor estimado de la constante de reacción fue significativo, b) la constante de reacción disminuyó conforme la conversión lograda a los 60 min de reacción fue menor, y c) el ajuste de los datos al modelo de segundo orden se deterioró conforme el grado de conversión disminuyó.

Es pertinente preguntar ¿por qué la conversión y la velocidad de reacción disminuyeron cuando la proporción del catalizador fue relativamente menor? La formación de jabones por la reacción del KOH y ácidos grasos libres es posiblemente la respuesta a la pregunta (Vicente et al, 2004). Dicha reacción consume KOH y por lo tanto afecta directamente la formación del éster por catálisis. El aceite empleado en los experimentos fue un aceite de baja acidez, sin embargo el mecanismo de reacción secuencial, de tri, a di y a mono glicéridos, permite la posibilidad de cierta disponibilidad de ácidos grasos libres. La reacción de formación de jabones se ve favorecida al aumentar la temperatura (Paiva et al, 2013; Velickovic et al, 2012)).

Conclusiones

Los experimentos realizados han comprobado que la producción de ésteres etílicos a partir de un aceite vegetal, etanol, KOH como catalizador y ultrasonido se logra con una alta conversión. La reacción toma lugar rápidamente en los primeros 10 a 15 min, dependiendo de la relación molar inicial de etanol: aceite y el % del catalizador empleado. Al utilizar la estrategia de un diseño factorial fue posible identificar a la cantidad de catalizador empleada como el factor más significativo. La interacción entre ambos factores tuvo una significancia más débil indicando que la conversión aumentó cuando la relación molar de etanol:

aceite se incrementó, pero la magnitud fue mayor cuando la concentración del catalizador era la menor. Se generó una ecuación que permite estimar la conversión en función de los factores estudiados, con la cual se simuló el cambio de conversión en función de los parámetros estudiados. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden con respecto al aceite por medio de un análisis integral de reacción, estimándose la constante de reacción para las diferentes pruebas. Se comprobó que la constante de reacción disminuyó conforme la conversión lograda a los 60 min de reacción fue menor.

Agradecimiento

Se agradece a la Lic. Ana Luisa Mendizábal de Montenegro la realización de los análisis de ácidos grasos por cromatografía. La experimentación descrita en el artículo fue parte del proyecto FODECYT 003-2012; se reconoce el financiamiento parcial otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONCYT y el apoyo administrativo de la Secretaría Nacional de Ciencia y tecnología, SENACYT.

Bibliografía

- Anastopoulos G, Y Zannikou, S Stournas, S Kalligeros (2009) Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters *Energies* **2**: 362-376
- Armenta RE, M Vinatoru, AM Burja, JA Kralovec, CJ Barrow (2007) Transesterification of Fish Oil to Produce Fatty Acid Ethyl Esters Using Ultrasonic Energy *J Am Oil Chem Soc* **84**: 1045-1052
- Ávila A, A Bula, H Sanjuán (2008) Cinética de la transesterificación de oleína de palma africana con etanol *Interciencia* **33** (3): 232-236
- Bart J CJ, N Palmeri, S Cavallaro (2010) *Biodiesel science and technology: from soil to oil* CRC Press
- Bouaid A, M Martínez, J Aracil (2007) A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design *Chem Eng J* **134** (1-3): 93-99
- Colucci JA, EE Borrero, F Alape (2005) Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing *J Am Oil Chem Soc* **82**: 525-535
- Cravotto G, P Cintas (2007) Forcing and Controlling Chemical Reactions with Ultrasound *Angew Chem Int Ed* **46**: 5476 - 5478
- Grant GE, V G Gude (2014) Kinetics of ultrasonic transesterification of waste cooking oil *Environ Prog Sustain Energ* **33** (3): 1051-1058
- Encinar JM, JF González, A Rodríguez-Reinares (2007) Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization *Fuel Process Technol* **88**: 513-522
- Fadhil AB, WS Abdulahad (2014) Transesterification of mustard (*Brassica nigra*) seed oil with ethanol: Purification of the crude ethyl ester with activated carbon produced from de-oiled cake *Energy Convers Manag* **77**: 495-503
- Feofilova E, Y Sergeeva, A Ivashechkin (2010) Biodiesel-fuel: Content, production, producers, contemporary biotechnology (Review) *Appl Biochem Microbiol* **46** (4): 369-378
- Georgogianni KG, MG Kontominas, PJ Pomonis, D Avlonitis, V Gergis (2008) Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel *Energy Fuels* **22**: 2120-2115
- Gole VL, PR Gogate (2012) A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainable feed stock using sonochemical reactors *Chem Eng Process: Process Intensification* **53**: 1-9

- Hájek M, F Skopal, L Capek, M Cernoch, P Kutalek (2012) Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO *Energ* **48** (1): 392-397
- Joshi HC, J Toler, T Walker (2008) Optimization of Cottonseed Oil Ethanolysis to Produce Biodiesel High in Gossypol Content *J Am Oil Chem Soc* **85** (4): 357-363
- Kucek KT, M Aparecida, FC Oliveira, HM Wilhem, LP Ramos (2007) Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides *J Amer Oil Chem Soc* **84**: 385-392
- Kumar G, D Kumar (2013) Monitoring of base catalyzed ethanolysis of *Jatropha curcas* oil by reversed phase high performance liquid chromatography assisted by ultrasonication *J Environ Chem Eng* **1** (4): 962-966
- MEM - Ministerio de Energía y Minas (2015) Consumo de petróleo y productos derivados de petróleo, periodo 2005 - 2015. <http://www.mem.gob.gt/wp-content/uploads/2012/05/CONSUMO-2015-04.pdf>
- Meneghetti SMP, MR Meneghetti, CR Wolf, EC Silva, GES Lima, LL Silva, TM Serra, F Cauduro, LG de Oliveira (2006) Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis *Energ Fuels* **20**: 2262-2265
- Paiva EJM, da Silva MCP, JCS Barboza, PC de Oliveira, HF de Castro, DS Giodani (2013) Non-edible babassu oil as a new source for energy production - a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound *Ultrason Sonochem* **20** (3): 833-838
- Parkar PA, HA Choudhari, VS Moholkar (2012) Mechanistic and kinetic investigations in ultrasound assisted acid catalyzed biodiesel synthesis *Chem Eng J* **187**: 248-260
- Rodrigues S, LCA Mazzone, FFP Santos, MGA Cruz, FAN Fernandes (2009) Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol *Brazilian J Chem Eng* **26** (2): 361-366
- Santos RCR, RB Viera, A Valentini (2013) Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography *Microchem J* **109**: 46-50
- Sarin A (2012) *Biodiesel: production and properties* Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
- Silva GF, FL Camargo, ALO Ferreira (2011) Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol *Fuel Process Technol* **92** (3): 407-413
- Stavarache C, M Vinatoru, R Nishimura, Y Maeda (2005) Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy *Ultrason Sonochem* **12**: 367-372
- Teixeira CB, JV Madeira, GA Macedo (2014) Biocatalysis combined with physical technologies for development of a green biodiesel process *Renew Sustain Energ Rev* **33**: 333-343
- Velickovic AV, OS Stamenkovic, ZB Todorovic, VB Veljkovic (2013) Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis *Fuel* **104**: 433-442
- Vicente G, M Martínez, J Aracil (2004) Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems *Biores Technol* **92** (3): 297-305
- Zhou W, SK Konar, DGB Boocock (2003) Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils *J Am Oil Chem Soc* **80**: 367-371