

Cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir del aceite de *Jatropha curcas L.*, en la provincia de Manabí, Ecuador

Kinetics of the transesterification reaction for the production of biodiesel from the oil of *Jatropha curcas L.*, in the province of Manabí, Ecuador

MSc. Segundo Alcides García-Muentes 1 ; Dra. C. Ana Estela Sánchez del Campo-Lafita 2 ; Dr. C. Benigno Labrada-Vázquez 2 ; Dr. C. Francisco Lafargue-Pérez 2 ; Dr. C. Manuel Díaz-Velázquez 2 .

1 Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Manta, Manabí, Ecuador. sagarcia@utm.edu.ec

2 Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Resumen

En el presente trabajo se obtuvieron parámetros que caracterizan la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de la semilla de *Jatropha curcas L.* de la provincia de Manabí, República del Ecuador, con metanol utilizando como catalizador el NaOH en un sistema homogéneo básico para la obtención de biodiesel. Se trabajó a las temperaturas de 50°C y 60°C y presión atmosférica, con una relación de metanol/aceite de 10:1, con 1% en peso de catalizador respecto al aceite. Se emplearon el método integral y el método diferencial de análisis de datos, y el método de las velocidades iniciales para el desarrollo de la cinética de reacción. Los datos se obtuvieron de muestras a diferentes tiempos de reacción monitoreadas en cromatografía de gases, según la Norma Europea UNE-EN 14105. El orden de la reacción está en el rango de 1.3 a 1.5, y un valor de energía de activación en el orden de 12445.59 a 17798.96 J/mol, según los métodos de análisis de datos empleados. En el método integral los ajustes no son satisfactorios en las ecuaciones cinéticas para orden cero y orden uno. La ecuación cinética de segundo orden tiene un aceptable ajuste. Los resultados cinéticos son semejantes para todos los métodos lo que demuestra su validez y que están en correspondencia con el modelo ajustado por el método integral.

Palabras Clave : biodiesel, transesterificación, *Jatropha curcas L.*, cinética de reacción, método integral, método diferencial.

Abstract

In the present work parameters were obtained that characterize the kinetics of the transesterification reaction of the seed oil of *Jatropha curcas* L. from the province of Manabí, Republic of Ecuador, with methanol using as a catalyst the NaOH in a basic homogeneous system for the obtaining biodiesel. It was worked at temperatures of 50 ° C and 60 ° C and atmospheric pressure, with a methanol / oil ratio of 10: 1, with 1% by weight of catalyst with respect to the oil. The integral method and the differential method of data analysis, and the initial velocity method for the development of reaction kinetics were used. The data was obtained from samples at different reaction times monitored in gas chromatography, according to the European Standard UNE-EN 14105. The order of the reaction is in the range from 1.3 to 1.5, and an activation energy value in the order of 12445.59 to 17798.96 J/mol, according to the data analysis methods used. In the integral method, the adjustments are not satisfactory in the kinetic equations for order zero and order one. The second-order kinetic equation has an acceptable fit. The kinetic results are similar for all the methods, which demonstrate their validity and that are in correspondence with the model adjusted by the integral method.

Keywords : biodiesel, transesterification, *Jatropha curcas* L., reaction kinetics. integral method, differential method.

INTRODUCCION

La conciencia de tecnologías de producción limpia se incrementa globalmente. La necesidad por una alternativa para los combustibles fósiles ha generado extensas investigaciones en años recientes. Los combustibles fósiles no son fuentes renovables de energía lo cual genera polución y un vínculo al calentamiento global, cambios climáticos y hasta muchas enfermedades incurables. Los inminentes cuestionamientos y las implicaciones ambientales de los combustibles fósiles han sido revisados ampliamente en la literatura [1] . El biodiesel ha sido identificado como una de las notables opciones para al menos complementar los combustibles convencionales. Su producción desde fuentes biológicas renovables tales como aceites vegetales y grasas ha sido ampliamente revisada [1] . Sus ventajas sobre el diesel de petróleo no pueden ser minimizadas: es seguro, renovable, no tóxico y biodegradable, no contiene sulfuros, y es mejor lubricante. En adición, su uso genera numerosos beneficios sociales: revitalización rural, creación de nuevos empleos, y reduce el calentamiento global [2,1]

Si bien comercialmente su utilización todavía no es generalizada, sus efectos en la reducción de emisiones contaminantes son considerables; para una mezcla del 20% de biodiesel con el diesel convencional (B20), según [3] se alcanzan reducciones de 10,1% de materia particulada (PM), 21,1% de hidrocarburos (HC) y 11% de monóxido de carbono (CO), mientras que cuando su utiliza 100% biodiesel, las reducciones pueden ser hasta de un 41% de PM, 31% de HC y 32,2% de CO.

La posibilidad de usar aceites como combustibles ha sido considerada desde los inicios del motor de diesel. Los aceites vegetales tienen una viscosidad demasiado alta para su uso en la mayoría de motores diesel como un sustituto directo del combustible diesel [4]. Existen diferentes técnicas para reducir la viscosidad de los aceites vegetales. Disolución, microemulsificación, pirolisis y transesterificación son las cuatro técnicas aplicadas para solucionar el problema de la alta viscosidad. Uno de los métodos más comunes usados para reducir la viscosidad en la industria del biodiesel es la llamada transesterificación [5]

La transesterificación es la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar ésteres y glicerol. La figura 1 muestra la reacción de transesterificación de un triglicérido. Debido a que la reacción es reversible, se utiliza un exceso de alcohol para desplazar la reacción totalmente hacia la derecha.

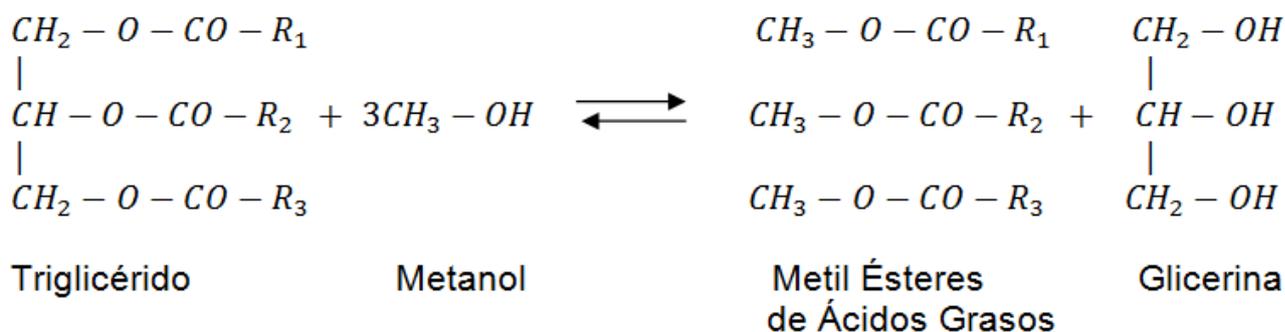


Figura 1. Reacción de transesterificación [6].

Durante la reacción por la presencia de un catalizador, la molécula de aceite se rompe y así una molécula de alcohol se combina con una de éster ya separado. De esta manera se obtiene el biodiesel o metil ésteres y como subproducto la glicerina [7]. En general, en el caso del diesel la experiencia ha demostrado que para este propósito la mejor opción es la utilización de ésteres a partir de aceites vegetales, cuya producción se obtiene por medio de una reacción de transesterificación utilizando alcohol (normalmente se usa metanol o etanol), en presencia de un catalizador alcalino como KOH o NaOH. A los ésteres resultantes (etil ésteres o metil ésteres según el alcohol utilizado) se les denomina biodiesel. El mecanismo de reacción bajo el cual se producen los ésteres [8 , 9 , 10 , 11] consta de tres reacciones consecutivas reversibles, partiendo de triglicéridos (TG) y alcohol (A), formando como productos intermedios diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG), y como producto final ésteres (E) y glicerina (GL) Este mecanismo, cuando se utiliza metanol como materia prima, es [6]



Y la reacción general del proceso de transesterificación es



En la cinética de la reacción de la transesterificación un mol de FAME (E), (El biocombustible es identificado como FAME por sus siglas en inglés *Fatty Acid Methyl Ester*) o también llamado metil éster se produce en cada paso, y monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG) son productos intermedios de la conversión de los triglicéridos (TG) mostrado en las ecuaciones 1-3. En cada paso de la reacción, una molécula de compuesto metilado (E) es producida por cada molécula de metanol (A) consumida. Como resultado, se obtienen seis constantes de equilibrio distintas.



El conjunto de ecuaciones diferenciales, caracterizando la cinética de reacción de cada paso implicado en la transesterificación del triglicérido, puede ser escrito como describen las ecuaciones de la 8 a la 13.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][E] \quad (8)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E] \quad (9)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[GL][E] \quad (10)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E] \quad (11)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E] \quad (12)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \quad (13)$$

Donde las constantes k_1 - k_6 son las constantes cinéticas y $[TG]$, $[DG]$, $[MG]$, $[GL]$, $[A]$ y $[E]$ son concentraciones molares de cada componente que interviene en la reacción [12 , 13]

Por lo general, los métodos de estudio de esta cinética se han caracterizado por tener dos tipos de enfoques complementarios entre sí, el empírico; en el cual a partir de una serie de datos experimentales se busca establecer el orden de reacción, y el teórico; en el que se propone una serie de mecanismos de reacción y se deriva una serie de ecuaciones de reacción. Los dos enfoques son necesarios para establecer un modelo predictivo [14].

Los estudios en cinética relacionados directamente con la producción de biodiesel comenzaron en los años 80 con [8 , 9] . Se desarrolló la transesterificación del aceite de soya utilizando butanol y metanol, con relaciones molares alcohol/aceite de 30:1 y 6:1, y las reacciones se realizaron en un rango de temperaturas entre 20 o C y 60 o C. Con el metanol se encontró que en relaciones molares de 6:1 las reacciones directas eran de cuarto orden, de acuerdo a un mecanismo que ellos denominan *shunt reaction*. Según este mecanismo, la reacción no se realiza por etapas sino directamente. Cuando se utilizaron relaciones molares de 30:1 encontraron que las reacciones eran de pseudo primer orden. Con el butanol las reacciones directas a relaciones de 6:1 fueron de segundo orden y para 30:1 fueron de pseudo primer orden. Además, los autores establecieron las constantes de reacción en función de la temperatura y determinaron las energías de activación de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (14)$$

En [11] estudiaron la cinética de transesterificación del aceite de soya utilizando metanol. Para esto se basaron en el mismo modelo desarrollado por [8 , 9] , encontrando que no existía ningún tipo de correlación con respecto al mecanismo de *shunt reaction* . Por otro lado, los autores también realizaron experimentos a diferentes intensidades de mezclado, calcularon las constantes de velocidad a temperaturas entre 30 o C y 60 o C, y establecieron la energía de activación.

En la transesterificación, la reacción es conducida con agitación [15, 4]. Esa agitación es necesaria para mejorar la transferencia de masa que es dificultada por la baja miscibilidad del aceite con el alcohol. Además de las condiciones de reacción, la calidad de la materia prima es un parámetro fundamental para la viabilidad de la reacción [1]

En estudios acerca de la transesterificación de distintos aceites vegetales con metanol, [16] estableció que existían ciertas inconsistencias en los resultados publicados por [8, 9]. Además, sugirió que la razón por la cual la velocidad de la reacción decaía en el tiempo se debía a una disminución de la efectividad del catalizador como consecuencia de la reducción de la polaridad en la reacción y a una inadecuada mezcla de esta.

En [6] realizaron un estudio teórico de la cinética de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* utilizando alcohol etílico y metílico. Para ello realizaron simulaciones cuánticas en las que compararon los mecanismos de reacción propuestos por [8] con los formulados por [17]. Los resultados mostraron correspondencia con el mecanismo propuesto por el grupo de Freedman [8,9]. Además, se estableció que la etapa que controla la reacción es donde ocurre la separación del glicerol del monoglicérido y que las energías de activación en esta etapa son prácticamente iguales para los dos alcoholes.

La evolución de los estudios de cinética de la reacción de transesterificación para producir biodiesel muestra que estas investigaciones se han concentrado en el uso de metanol con diversos aceites vegetales y que el punto de referencia para el mecanismo de reacción y la metodología experimental es la desarrollada por [8,9]. Por otro lado, los únicos estudios que involucran el uso de aceite de palma son de [18] y [19]. El primero tiene como característica que sus resultados en cuanto a órdenes de reacción son muy diferentes a los encontrados en otros trabajos similares, mientras que el segundo se centra en la utilización de catálisis heterogénea.

Los metil o etil ésteres derivados de fuentes renovables, tales como aceites vegetales, han ganado importancia como combustible alternativo para motores diesel. Aceites comestibles tales como aceite de soja en USA, aceite de colza en Europa y aceite de palma en países con clima tropical, tales como Malasia, están comenzando a utilizarse para la producción de biodiesel para motores de ignición por compresión. En otros continentes, el uso de aceites comestibles para combustible de motores no es usual; sin embargo, hay varias especies de semillas con aceites no comestibles las cuales podrían utilizarse como fuentes para producir aceites. Entre ellas, la *Jatropha curcas* es una especie multipropósito con muchos atributos y considerable potencial. El aceite de sus semillas es potencialmente el producto final más valorado, con baja acidez, buena estabilidad a la oxidación comparada con la del aceite de soja, baja viscosidad comparada con la del aceite ricino y mejor propiedades frías comparadas con las del aceite de palma. En adición, viscosidad, ácidos grasos libres y densidad del aceite y el biodiesel son estables en períodos de almacenamiento [6]. La *Jatropha curcas* es una planta resistente a la sequía perteneciente a la familia Euphorbiaceae, la cual se cultiva en América Central y Sur, sur-este de Asia, la India y África. Esta especie altamente resistente a la sequía, se adapta a condiciones áridas y semiáridas. Crece casi en cualquier lugar, aún sobre terrenos empedrados, arenosos y salinos, y es usada para control de la erosión. [6]

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir del aceite de *Jatropha curcas* L., en la provincia de Manabí, Ecuador.

MATERIALES Y MÉTODOS

Cinética química

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

Una ecuación cinética caracteriza la velocidad de reacción y su forma puede deducirse a partir de consideraciones teóricas o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de

ajuste de curvas. En cualquier caso, los valores de las constantes de la ecuación solo pueden encontrarse por la vía experimental [20].

La determinación de la ecuación de velocidad es comúnmente un procedimiento de dos etapas; primero, se encuentra la dependencia de la velocidad a la concentración a temperatura constante, y después, la dependencia de las constantes cinéticas a la temperatura [20].

Métodos para la obtención de la cinética de reacción

Existen dos métodos para analizar datos cinéticos: el integral y el diferencial. En el método integral se supone una forma de ecuación cinética y, después de la apropiada integración y manipulación matemática, se predice que la representación de una función determinada de la concentración contra el tiempo debe dar una línea recta. Los datos se grafican, y si se obtiene una línea razonablemente recta, se dice que la ecuación cinética supuesta es satisfactoria.

En el método diferencial de análisis se comprueba directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos sin integración alguna. Sin embargo, como esta expresión cinética es una ecuación diferencial, antes de intentar el procedimiento de ajuste es necesario calcular los valores de $(1/v)(dN/dt)$ a partir de los datos experimentales.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando se prueban mecanismos específicos o expresiones cinéticas relativamente sencillas, o cuando los datos están tan dispersos que no pueden calcularse con suficiente exactitud las derivadas que se necesitan para aplicar el método diferencial. El método diferencial es útil en situaciones más complejas, pero requiere más exactitud o mayor cantidad de datos. El método integral puede ensayar solo el mecanismo o la forma cinética que se elija; el método diferencial puede emplearse para deducir o construir una ecuación cinética que se ajuste a los datos. En general, se recomienda empezar con el análisis integral, y si éste no es satisfactorio, emplear el método diferencial [20].

Método integral

En el método integral de análisis siempre se ensaya una ecuación cinética particular y comparando la curva de los datos calculados de la concentración contra el tiempo con respecto a los datos experimentales de concentración contra tiempo. Si el ajuste no es satisfactorio, se sugiere ensayar otra ecuación cinética.

Para la reacción:

A - Productos

Efectuada en un reactor por lotes a volumen constante, el balance de moles es:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (16)$$

En el caso de una reacción de orden cero, , y la ley de velocidad y balance de moles combinados dan

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (17)$$

Integrando con $C_A = C_{A_0}$ en $t = 0$, se tiene:

$$C_A = C_{A_0} - kt \quad (18)$$

Estas reacciones se dan en el caso de reacciones heterogéneas en las que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de reactivos.

Si la reacción es de primer orden, la integración del balance de moles y ley de velocidad combinados.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (19)$$

Con el límite $C_A = C_{A_0}$ en $t = 0$,

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = kt \quad (20)$$

El principal objetivo de este método es ensayar los datos de modo de obtener una relación lineal.

Método diferencial de análisis de velocidad

Según [21] , cuando la reacción es irreversible, en muchos casos es posible determinar el orden de reacción a y la constante de velocidad k , diferenciando numéricamente los datos de concentración contra el tiempo. Este método se aplica cuando las condiciones de la reacción son tales que la velocidad es en función de la concentración de un solo reactivo. Por ejemplo, para una reacción de descomposición:



Se supone que la ley de velocidad tiene la forma:

$$-r_A = kC_A^a \quad (23)$$

entonces se puede usar el método diferencial.

Para delinear el procedimiento que se usa en el método de análisis diferencial, se considera una reacción que se efectúa isotérmicamente en un reactor por lotes de volumen constante, registrando la concentración en función del tiempo. Si se combina el balance de moles con la ley de velocidad dada por la ecuación (23) **se** obtiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a \quad (24)$$

Después de aplicar logaritmo natural a ambos miembros de la ecuación (24)

$$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \ln k_A + a \ln C_A \quad (25)$$

Al graficar $\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)$ en función de $(\ln C_A)$ se determina la pendiente (a) que es el orden de reacción. La constante de velocidad específica, k_A también se calcula a partir del término $\ln k_A$.

Para obtener la derivada de $-\frac{dC_A}{dt}$ que se usó en esta gráfica, se deben diferenciar los datos de concentración-tiempo, sea numérica o gráficamente. A continuación se describen dos métodos para determinar la derivada a partir de datos que dan la concentración en función del tiempo. Esos métodos son:

- Fórmulas de diferenciación numérica.
- Diferenciación de un polinomio ajustado a los datos.

a) Método de fórmulas de diferenciación numérica. Se pueden usar fórmulas de diferenciación numérica si los puntos de datos de la variable independiente están espaciados de manera uniforme, como en $t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = \Delta t$

Se pueden usar las fórmulas de diferenciación de tres puntos:

$$\text{Punto inicial:} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} - 4C_{A1} - C_{A2}}{2\Delta t} \quad (26)$$

$$\text{Puntos interiores:} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_i} = \frac{1}{2\Delta t} \left[C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)} \right] \quad (27)$$

$$\text{Último Punto:} \quad \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_n} = \frac{C_{A(n-2)} - 4C_{A(n-1)} + 3C_{A_n}}{2\Delta t} \quad (28)$$

b) Método de diferenciación de un polinomio ajustado a los datos. Consiste en ajustar primero los datos de concentración-tiempo a un polinomio de orden "n":

$$C_A = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (29)$$

Después de determinar las constantes, sólo hay que diferenciar la ecuación (29) respecto al tiempo:

$$\frac{dC_A}{dt} = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + na_nt^{n-1} \quad (30)$$

Así, en cualquier instante t se conoce tanto la concentración como la velocidad de cambio de la concentración.

Ahora se puede determinar el orden de la reacción a partir de una gráfica de

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (31)$$

Método de velocidades iniciales

El método de velocidades iniciales se caracteriza porque se efectúa una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales, C_{A0} , y se determina la velocidad de reacción inicial, $-r_{A0}$, para cada experimento. La velocidad inicial se puede obtener diferenciando y extrapolando hasta el tiempo cero. Aplicando técnicas de graficación o análisis numérico para relacionar $-r_{A0}$ con C_{A0} , podemos obtener la ley de velocidad apropiada. Si la ley de velocidad tiene la forma.

$$-r_{A_0} = kC_{A_0}^{\alpha} \quad (32)$$

La pendiente de la gráfica de $\ln(-r_{A_0})$ contra $\ln C_{A_0}$ dará el orden de reacción α .

Una comparación de los métodos de análisis de los datos de velocidad concluye que el método diferencial tiende a acentuar las incertidumbres de los datos, mientras que el método integral tiende a suavizar éstos, disfrazando sus incertidumbres. En la práctica ingenieril es importante conocer los límites e incertidumbres de los datos, son elementos necesarios para incluir un factor de seguridad al aumentar la escala de un proceso, de los experimentos de laboratorio al diseño de una planta piloto o de una planta industrial.

En este trabajo se obtuvo biodiesel teniendo como materia prima el aceite de la semilla de *Jatropha curcas* L. facilitado por el Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuaria del Ecuador, además los reactivos utilizados fueron el metanol e hidróxido de sodio.

Se realizó la reacción de transesterificación con muestras a dos niveles de temperatura, 50 y 60 °C y distintos tiempos de reacción de 15, 30, 45, 60, 75, 90 minutos para así poder determinar la concentración y observar mediante un análisis cromatográfico en qué tiempo se comienza a producir los metil ésteres (%) "biodiesel" óptimos en la reacción de acuerdo a la normativa europea UNE -EN 14214, también se obtuvieron datos de concentraciones de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos (%) en el biodiesel una vez transcurrida la reacción de transesterificación.

El análisis cromatográfico fue solicitado y realizado por la empresa privada LA FABRIL S.A. en el departamento de Análisis Instrumental; esto con el fin de determinar la concentración y componentes de cada muestra de biodiesel

Determinación del contenido de ésteres metílicos

Se realizó en un cromatógrafo de gases marca Perkin modelo CP-3800 equipado con un detector de ionización de flama siguiendo la metodología establecida en la normativa europea UNE -EN14103, empleando una columna CPWax 52CB de diámetro de 0,32 mm; las condiciones de análisis fueron:

- Temperatura del horno: 210°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 250°C

Determinación del contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos.

De acuerdo con la Norma Europea EN14051 la determinación se realizó en un cromatógrafo marca Perkin marca CP -3800 equipado con un detector de ionización de flama aplicando la metodología establecida, utilizando una columna DB5HT de 15 m de longitud y 0,32 mm de diámetro y 30 m de longitud; las condiciones de análisis fueron:

- Temperatura de la columna: 50°C a 360°C (diferentes rampas)
- Temperatura del inyector: 250°C

- Temperatura del detector: 250°C

Obtención del biodiesel a partir de la *Jatropha curcas L.*

Para fabricar el biocombustible a partir de la *Jatropha Curcas L.* se sigue con el siguiente procedimiento:

- Preparar una solución de NaOH (1%) en peso con metanol (46 mL)
- Pesar 100 g de aceite de *Jatropha curcas L.*
- Colocar el aceite de *Jatropha curcas L.* en un matraz Erlenmeyer y calentarlo hasta llegar a una temperatura de 50°C o 60°C.
- Una vez que el aceite alcance la temperatura deseada se procede a mezclar la solución de metóxido de sodio en el matraz que contiene el aceite con cuidado para evitar un proceso de saponificación no deseado.
- Se toma el tiempo de reacción desde que cae la última gota de metóxido.
- Una vez que hayan pasado los 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min y 90 min se procede a detener la reacción esperando que la muestra se enfríe.
- Transcurrida la reacción de transesterificación se procede a vaciar la muestra al embudo de decantación, se pone el tapón del embudo una vez que haya bajado la última gota de la muestra.

RESULTADOS

Se consideró la reacción de obtención de ésteres a partir de triglicéridos del aceite de *Jatropha curcas L.* utilizando alcohol metílico e hidróxido de sodio como catalizador. Para evaluar la cinética se hicieron las siguientes consideraciones que simplificaron la evaluación. La reacción es irreversible, ya que uno de los reactivos se encuentra en exceso desplazando la reacción hacia la formación de metil ésteres y la mezcla de reacción está completamente agitada, por lo tanto la composición es uniforme y ocurre a volumen constante. Por consiguiente, la reacción es esencialmente función de la concentración de triglicéridos.

En un sistema de volumen constante, la medida de la velocidad de reacción para la desaparición del componente A (triglicéridos), es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

El análisis de los datos obtenidos se realizó por el método integral de análisis y luego con el método diferencial, ya que con el primero no fue posible encontrar un orden de reacción sencillo. También se empleó el método de velocidades iniciales.

La fracción en masa de contenido de metil ésteres de ácidos grasos se determinó mediante la metodología establecida en la Norma Europea UNE-EN 14103 y la fracción en masa de contenido de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos se determinó mediante la metodología establecida en la Norma Europea UNE -EN 14105 en el rango de valores de tiempo de reacción de 0 a 90 minutos con intervalos de 15 minutos, a dos niveles de temperatura de 50 o C y 60 o C.

DISCUSIÓN

La figura 2 muestra el progreso de la reacción de transesterificación para el aceite de *Jatropha curcas* L. en los primeros 90 minutos del tiempo de reacción. Las temperaturas fueron 50 o C y 60 o C, la masa de catalizador fue de 1% de hidróxido de sodio en relación a la masa de aceite y la relación molar metanol/aceite fue 10:1. En la etapa inicial de la reacción, la producción de metil éster fue rápida en general pero fundamentalmente a la temperatura de 60 o C. La velocidad disminuye y finalmente se alcanza el equilibrio alrededor de 60 minutos.

El efecto de la temperatura sobre la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* L. se observó también en la figura 1. Debido a los posibles problemas en el bombeo y agitación que genera una elevada viscosidad, la mínima temperatura estudiada fue 50 o C, y la máxima fue de 60 o C porque el punto de ebullición del metanol es 68 o C. La temperatura tuvo un pequeño pero notable efecto sobre la reacción de transesterificación en los primeros minutos del tiempo de reacción, ya a los 45 minutos el contenido de metil ésteres es superior al 97 % a las dos temperaturas manteniendo un comportamiento estable hasta el tiempo de reacción final analizado.

Como se observa en la figura 2, el porcentaje de metil ésteres establecido por la Norma Europea UNE-EN 14214, (96.5%), se supera a los 45 minutos de reacción tanto para la temperatura de 50 o C como 60 o C.

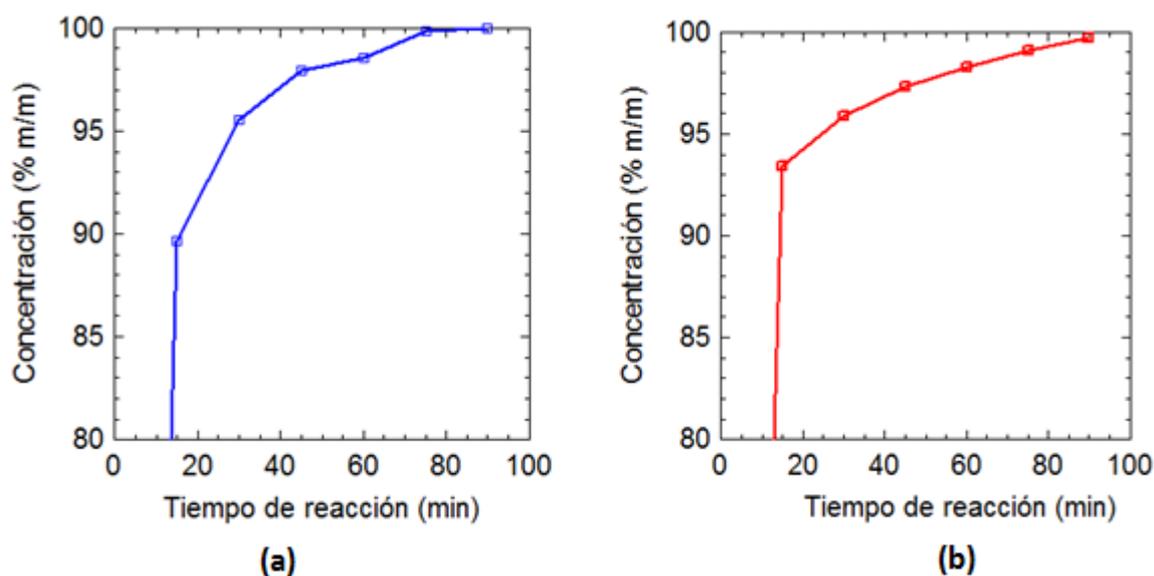


Figura 2. Composición del producto de reacción metil ésteres durante la transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* L con NaOH al 1% y relación metanol/aceite 10:1, a (a) 50°C y (b) 60°C.

La figura 3 muestra que la alta concentración de diglicéridos y monoglicéridos se observó en los primeros minutos, su nivel entonces decrece constantemente hasta finalizar el tiempo de reacción analizado de 90 minutos. Es de destacar que alcanzado un tiempo de reacción de 45 minutos, ya la concentración de triglicéridos es inferior al 1 % (m/m). A esa altura de desarrollo de la reacción, la concentración de diglicéridos es inferior a la concentración de monoglicéridos y ese comportamiento se mantiene durante todo el tiempo de reacción, lo que demuestra claramente las etapas del mecanismo por las que transcurre la reacción de transesterificación. Un resultado similar se reporta [6 , 22 , 23]

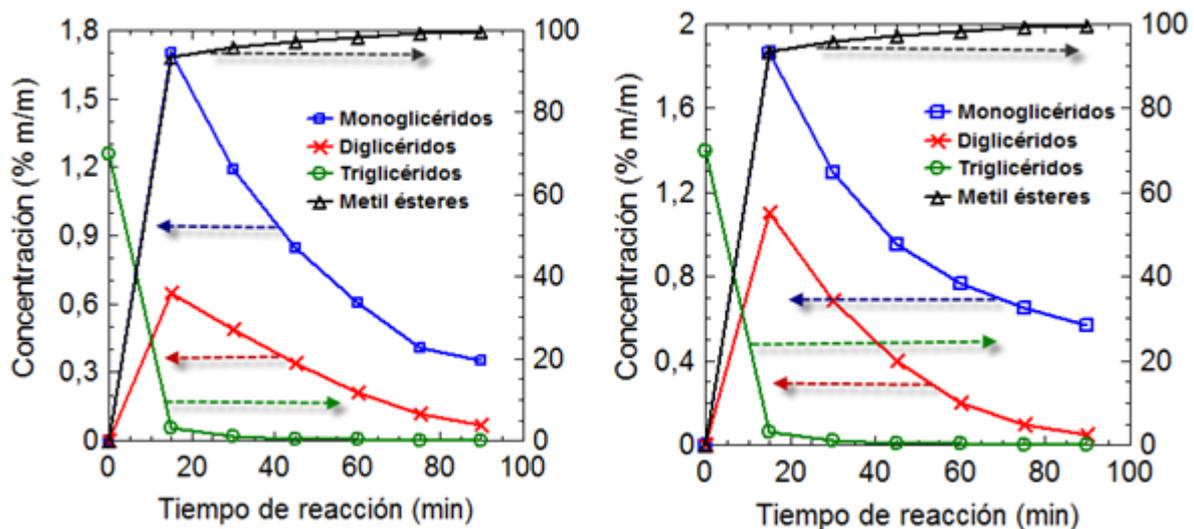


Figura 3. Comportamiento de la concentración de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y metil ésteres a 50°C y 60°C respectivamente, en la reacción de transesterificación.

Estudio cinético. Aplicando el método integral de análisis, se integraron las expresiones para reacciones de orden cero, uno y dos, luego se reemplazaron los datos experimentales en las ecuaciones halladas, se representaron gráficamente y se determinó el ajuste.

La figura 4 muestra que en el método integral de análisis, las ecuaciones cinéticas para orden cero y orden uno, al comparar las curvas de los datos calculados de la concentración contra el tiempo con respecto a los datos experimentales de concentración contra tiempo, los ajustes no son satisfactorios, mientras que la ecuación cinética de segundo orden, al ser evaluada presenta un aceptable ajuste.

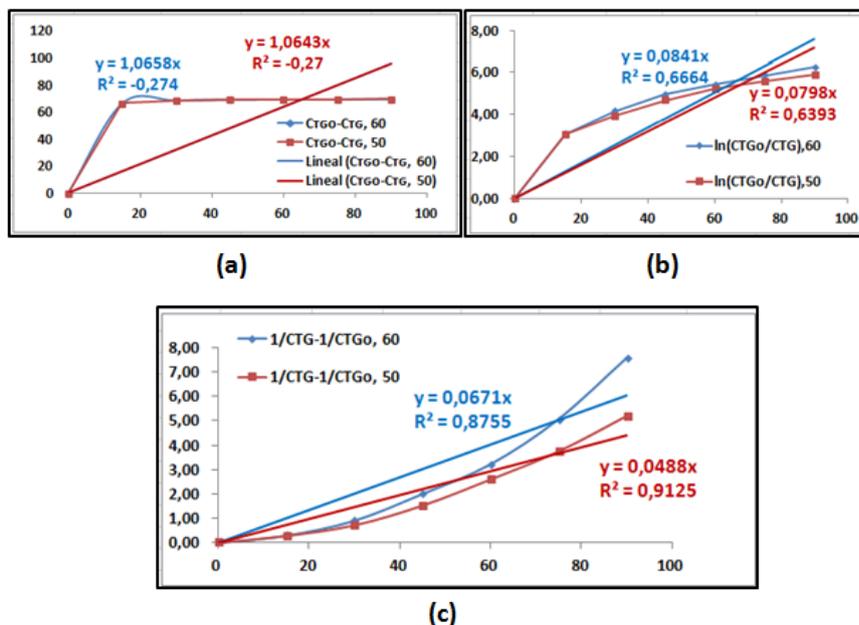


Figura 4. Análisis de los datos experimentales mediante el método integral. (a) Orden cero; (b) Orden uno, (c) Orden dos.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el método integral, se aplicó el método diferencial. Este método se aplica cuando las condiciones de la reacción son tales que la velocidad es en función de la concentración de un solo reactivo.

Método de fórmulas de diferenciación numérica

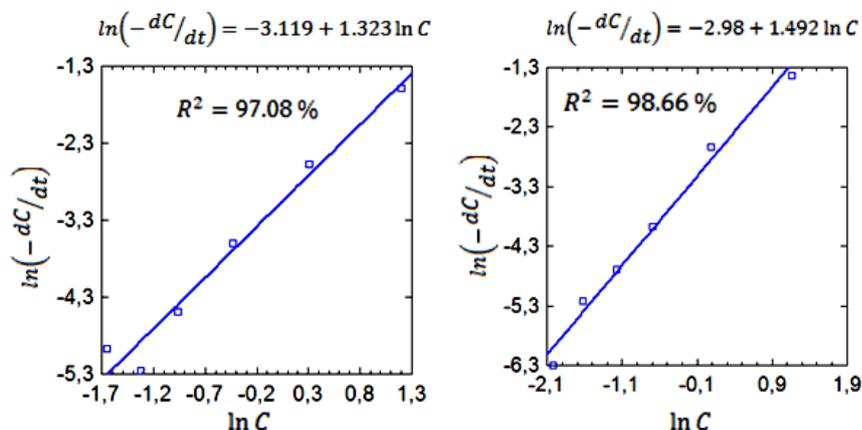


Figura 5. Gráfico del método de fórmulas de diferenciación numérica para los datos experimentales a 50°C y 60°C respectivamente.

En la figura 5, para la temperatura de 50 0 C, el orden de la reacción es 1.323 y la constante de velocidad es 0,0442 y para la temperatura de 60 0 C, el orden de la reacción es 1.492 y la constante de velocidad es 0,0509.

Método de diferenciación de un polinomio ajustado a los datos

En la figura 6, p ara la temperatura de 50 o C, el orden de la reacción es 1.396 y la constante de velocidad es 0,0445 y para la temperatura de 60 o C el orden de la reacción es 1.371 y la constante de velocidad es 0,0543.

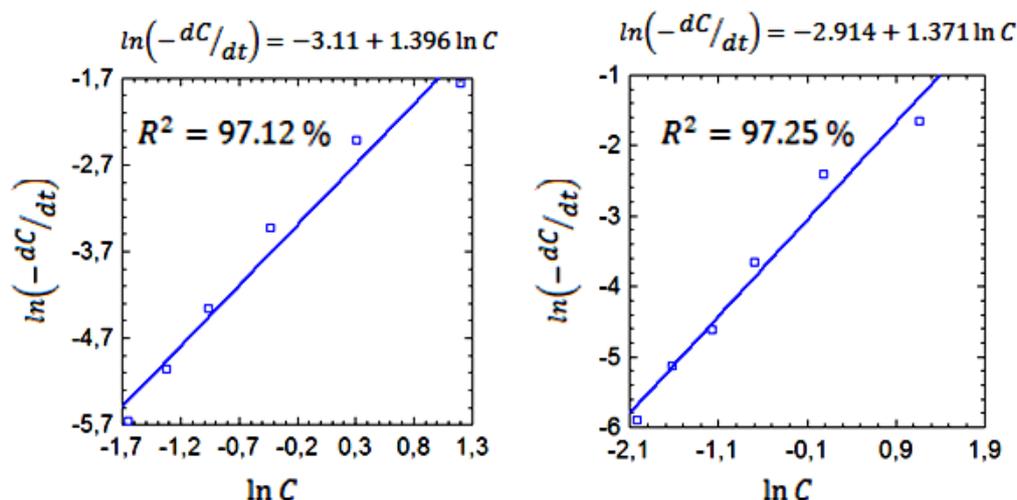


Figura 6. Gráfico del método de diferenciación de un polinomio ajustado a los datos experimentales a 50°C y 60°C respectivamente.

Método de la velocidad inicial

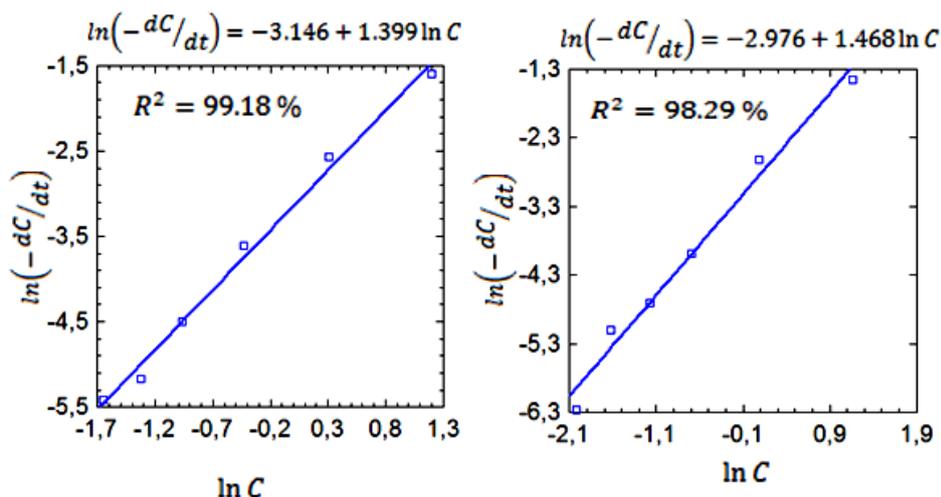


Figura 7. Gráfico del método de la velocidad inicial para los datos experimentales a 50°C y 60°C respectivamente.

En la figura 7, para la temperatura de 50 o C, el orden de la reacción es 1.399 y la constante de velocidad es 0,04302 y para la temperatura de 60 o C el orden de la reacción es 1.468 y la constante de velocidad es 0,05032.

El análisis de los resultados alcanzados con el método diferencial y el método de la velocidad inicial permiten afirmar que tanto para 50 o C como 60 o C, el orden de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* L. con metanol en presencia del catalizador NaOH está en el rango de 1.3 a 1.5. Los resultados que se obtuvieron tanto con el método de fórmulas de diferenciación numérica, el método de diferenciación de un polinomio ajustado a los datos y el método de la velocidad inicial, son semejantes, lo que demuestra la validez de los métodos y que están en correspondencia con el modelo ajustado por el método integral. En las tablas 1 y 2 se presentan los datos cinéticos obtenidos.

Tabla 1. Cálculo de la energía de activación y el factor de frecuencia según la ecuación de Arrhenius

Método	Ea (J/mol)	A	Orden de reacción (α) 50°C	k $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)^{1-\alpha} \text{min}^{-1}\right]$ 50°C	Orden de reacción (α) 60°C	k $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)^{1-\alpha} \text{min}^{-1}\right]$ 60 °C
Diferenciación numérica	12445.59	4.55	1.323	0,0442	1.492	0,0508
Diferenciación de un polinomio	17798.96	33.64	1.396	0,0445	1.371	0,0543
Velocidad inicial	14016.45	7.95	1.399	0,04302	1.468	0,05032

Tabla 2. Ley de velocidad

Método	Ley de velocidad 50°C	Ley de velocidad 60°C
Diferenciación numérica	$-\frac{dC}{dt} = 0.0442C^{1.323}$	$-\frac{dC}{dt} = 0.0508C^{1.492}$
Diferenciación de un polinomio	$-\frac{dC}{dt} = 0.0445C^{1.396}$	$-\frac{dC}{dt} = 0.0543C^{1.371}$
Velocidad inicial	$-\frac{dC}{dt} = 0.04303C^{1.399}$	$-\frac{dC}{dt} = 0.05032C^{1.468}$

CONCLUSIONES

- En el método integral de análisis, para las ecuaciones cinéticas de orden cero y orden dos, los ajustes no son satisfactorios, mientras que la ecuación cinética de primer orden, al ser evaluada presenta un aceptable ajuste.
- El análisis de los resultados alcanzados con el método diferencial y el método de la velocidad inicial permiten afirmar que tanto para 50 o C como 60 o C, el orden de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* L. con metanol en presencia del catalizador NaOH está en el rango de 1.3 a 1.5. Los resultados que se obtuvieron por todos los métodos analizados son semejantes, lo que demuestra la validez de los métodos y del trabajo experimental realizado.

BIBLIOGRAFÍA

1. ARANSIOLA E, OJUMU T, OYEKOLA O, MADZIMBAMUTO T, IKHU-OMOREGBE D. "A review of current technology for biodiesel production: State of the art", *Biomass and bioenergy* , 2014, 61 , 276-297, ISSN:0961-9534,
2. FUKUDA H, KONDO A, NODA H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of bioscience and bioengineering* , 2001, vol. 92, N° 5, p. 405-416, ISSN:1389-1723,
3. EPA. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Draft Technical Report EPA420-P-02-001. Washington, DC, EEUU.: US Environmental Protection Agency; 2002.
4. GARCÍA MIENTES S A, LAFARGUE PÉREZ F, LABRADA VÁZQUEZ B, DÍAZ VELÁZQUEZ M, SÁNCHEZ DEL CAMPO LAFITA A E. "Propiedades fisicoquímicas del aceite y biodiesel producidos de la *Jatropha curcas* L. en la provincia de Manabí, Ecuador ", *Revista Cubana de Química* , 2018, vol. 30, N° 1 143-159, ISSN:2224-5421,
5. DEMIRBAS A. "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods. ", *Energy Conversion and Management* , 2003, vol.44, 2093-2109, ISSN:0196-8904,
6. OM-TAPANES N C, GOMES-ARANDA D A, DE MESQUITA-CARNEIRO J W, CEVA-ANTUNES O A. "Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction", *Fuel* , 2008, vol. 87, N°7, p. 2286-2295, ISSN:0016-2361,

7. PINTO A C, GUARIEIRO L L N. "Biodiesel: an overview", *J Brazil Chem Soc* , 2005, vol. 16, p. 1313-1330,
8. FREEDMAN B, PRYDE E, MOUNTS T. "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 1984, vol. 61, Nº10, p. 1638-1643, ISSN:0003-021X,
9. FREEDMAN B, BUTTERFIELD R O, PRYDE E H. "Transesterification kinetics of soybean oil 1", *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 1986, vol. 63, Nº 10, p.1375-1380, ISSN:0003-021X,
10. MITTELBACH M, TRATHNIGG B. "Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil", *European Journal of Lipid Science and Technology* , 1990, vol. 92, Nº4, p. 145-148, ISSN:1521-4133,
11. NOUREDDINI H, ZHU D. "Kinetics of transesterification of soybean oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 1997, vol. 74, Nº11,p.1457-1463, ISSN:0003-021X,
12. SCHUCHARDT U, SERCHELI R, VARGAS R M. "Transesterification of vegetable oils: a review", *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 1998, vol.9, Nº3,p. 199-210, ISSN:0103-5053,
13. MAÇAIRA J, SANTANA A, RECASENS F, LARRAYOZ M A. "Biodiesel production using supercritical metanol/carbón dioxide mixtures in a continuous reactor.", *Fuel processing technology* , 2011, vol.90 , Nº 6,p. 2280-2288, ISSN:0378-3820,
14. ÁVILA A, BULA A, SANJUÁN H. "CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE LA OLEÍNA DE PALMA AFRICANA CON ETANOL", *Interciencia* , 2008, vol. 33, Nº3,p. 232-236, ISSN:0378-1844,
15. STAMENKOVIC O S, LAZIC M, TODOROVIC Z, VELJKOVIC V, SKALA D. "The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil", *Bioresource Technology* , 2007, vol. 98, Nº14,p. 2688-2699, ISSN:0960-8524,
16. BOOCOCK D G, KONAR S K, MAO V, LEE C, BULIGAN S. "Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 1998, vol.75, Nº9, p. 1167-1172, ISSN:0003-021X,
17. MEHER L, SAGAR D V, NAIK S. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 2006, vol.10, p.1-21, ISSN:1364-0321,
18. DARNOKO D, CHERYAN M. "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. ", *J Am Oil Chem Soc* , 2000, vol.77,p.1263-1267.,
19. MONTEIRO R, DOS SANTOS R, MONTEIRO N, ARANDA D. "Biodiesel metílico y etílico de palma sobre ácido níobico". *3º Cong Bras P&D Petróleo e Gás 2005*.
20. LEVENSPIEL O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas* . Edition:Tercera, Limusa Wiley, Departamento de Ingeniería Química, Univesidad del Estado de Oregon: 2004, ISBN: 968-18-860-3.
21. FOGLER H S. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* . Edition:Tercera, Pearson Educación, México: 2001, ISBN: 970-26-0079-0.

22. STAMENKOVIC O S, TODOROVIC Z B, LAZIC M L, VELJKOVIC V B, SKALA D U. "Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures", *Bioresource Technology* , 2008, vol.99, N°5, p.1131-1140, ISSN:0960-8524,

23. MARJANOVIC A V, STAMENKOVIC O S, TODOROVIC Z B, LAZIC M L, VELJKOVIC V B. "Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis", *Fuel* , 2010, vol.89, N°3,p. 665-671, ISSN:0016-2361,

Recibido: Noviembre 2017

Aprobado: Marzo 2018

MSc. Segundo Alcides García-Muentes. Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Manta, Manabí, Ecuador.