

**CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE
HIGUERILLA EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**

**FRANCIA ELENA LOAIZA ROMERO Código 393017
Línea de Profundización: Ingeniería Ambiental**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES
2003**

**CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE
HIGUERILLA EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**

**FRANCIA ELENA LOAIZA ROMERO Código 393017
Línea de Profundización: Ingeniería Ambiental**

**Trabajo de Grado para optar al título
Ingeniero Químico
MODALIDAD: Proyecto Final**

**DIRECTOR
JOSÉ NELSON ROJAS GRISALES
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES
2003**

DEDICATORIA

A mi hijo, mi razón de vivir.

A mi esposo, quien me ha enseñado a luchar y me ha dado fuerzas para seguir adelante.

A mis padres y hermanos, quienes me han apoyado y han sido pacientes en este largo camino.

A Rosa Adela e hijas, quienes siempre tuvieron una palabra de aliento en los momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

A la ingeniera María Fanny Ocampo y al personal del laboratorio de Procesos Productivos por su colaboración en la etapa experimental.

Al ingeniero José Nelson Rojas por sus aportes y asesoría durante todo el trabajo.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 ANTECEDENTES.....	4
1.2 QUÍMICA BÁSICA DE LOS ACEITES Y GRASAS	7
1.2.1 Propiedades Físicas	9
Visión de Conjunto	9
Viscosidad.....	9
Solubilidad.....	10
Índice de Refracción.....	10
1.3 HIGUERILLA. RICINUS COMMUNIS	11
1.3.1 Variedades.....	11
1.3.2 Composición de la semilla.....	12
1.4 ACEITE DE HIGUERILLA.....	13
1.5 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	14
1.6 MECANISMO Y CINÉTICA[1].....	15
1.6.1 Efectos de la Humedad y Ácidos Grasos Libres.....	16
1.6.2 Efecto de la Relación Molar	16
1.6.3 Efecto del Catalizador.....	17
1.6.4 Efecto del tiempo de reacción	18
1.6.5 Efecto de la temperatura de reacción	18
1.7 OTROS TIPOS DE TRANSESTERIFICACIÓN	19
1.8 BIODIESEL COMO COMBUSTIBLE ALTERNATIVO	20
1.8.1 Reactores Bio200 y Bio400 para elaboración de Biodiesel.....	22
Antecedentes	22
Descripción	22
Componentes e instrumentación	22

Operación	23
1.9 PROCESO INDUSTRIAL DE ELABORACIÓN DE BIODIESEL.....	25
1.9.1 Descripción de la planta.....	25
Molino de aceite	25
Unidad de refinamiento y transesterificación	25
Unidad de purificación y concentración de glicerol.....	26
1.9.2 Transesterificación	26
1.9.3 Refinamiento del glicerol	26
1.9.4 Descripción de la Tecnología de la Planta.....	29
1.9.5 Planta con proceso integrado de eliminación de gomas y ácidos.....	30
1.10 ELABORACIÓN CASERA DE BIODIESEL	32
1.10.1 Biodiesel de aceites vegetales usados (AVU).....	33
1.10.2 Lavado	34
1.10.3 Triglicéridos para combustible.....	34
2. ECUACIÓN DE VELOCIDAD.....	35
2.1 MECANISMO DE REACCIÓN.....	35
Transesterificación con catalizador ácido.....	35
Transesterificación con catalizador básico.....	35
Transesterificación con catalizador alcalino de triglicéridos con alcohol	35
2.2 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD	39
3.1 PROPIEDADES DEL ACEITE UTILIZADO.....	40
3.1.1 Densidad.....	40
3.1.2 Viscosidad	40
3.1.3 Índice de Refracción	40
3.1.4 Índice de Saponificación	40
3.1.5 Índice de Acidez.....	41
3.1.6 Índice de Yodo	41
3.2 DESARROLLO DE LA REACCIÓN	42
3.2.1 Preparación del Metóxido de Sodio	42
3.2.2 Mezcla del Aceite con el Metóxido de Sodio	42

3.2.3 Análisis de Muestras	42
Columna PE-WAX (Polietilén glicol enlazado.)	43
Columna PE-5 ((5%) – Difenil – (95%) – dimetilsiloxano copolímero)	43
3.3 CROMATOGRAFÍA DE GAS	44
Experimento 1	44
Experimento 2	45
Experimento 3	46
3.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO LÍMITE	47
MEDIANTE PROPIEDADES FÍSICAS	47
3.4.1 Relación entre una propiedad física y la concentración	48
3.4.2 Concentración de Aceite vs. tiempo a partir de la densidad	50
3.4.3 Curvas de Calibración	54
3.5 MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OTROS COMPONENTES	58
4. CONCLUSIONES	61
5. RECOMENDACIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	68

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Glicerol.....	7
Figura 2. Triglicérido	7
Figura 3. Grupo carboxilo	8
Figura 4. Ácido graso	8
Figura 5. Reacción de transesterificación	14
Figura 6. Esquema de reacción	15
Figura 7. Mecanismo de reacción.....	15
Figura 8. Reactor Bio para elaboración de Biodiesel	23
Figura 9. Esquema de elaboración de Biodiesel.....	27
Figura 10. Reacciones principales	38
Figura 11. Estructura del Aceite de Higuierilla.....	47
Figura 12. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 1.....	52
Figura 13. Efecto de la temperatura para los Ensayos 1, 2 y 3.....	53
Figura 14. Concentración de Aceite vs. Densidad	55
Figura 15. Concentración de Metanol vs. Densidad	55
Figura 16. Concentración de Biodiesel vs. Densidad.....	56
Figura 16. Estequiometría de la reacción de transesterificación	58
Figura 17. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 2.....	69
Figura 18. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 3.....	70
Figura 19. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 4.....	71
Figura 20. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 5.....	72
Figura 21. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 6.....	73
Figura 22. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 7.....	74
Figura 23. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 8.....	75
Figura 24. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 9.....	76
Figura 25. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 1	77
Figura 26. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 2.....	78

Figura 27. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 3	79
Figura 28. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 4	80
Figura 29. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 5	81
Figura 30. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 6	82
Figura 31. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 7	83
Figura 32. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 8	84
Figura 33. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 9	85

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición (% peso) de la semilla de higuierilla [20]	12
Tabla 2. Composición de ácidos grasos del aceite (% peso) [6]	13
Tabla 3. Propiedades del aceite de higuierilla (castor) [6,25]	13
Tabla 4. Litros de Biodiesel por Hectárea de Cultivo de Aceite Vegetal	21
Tabla 6. Resultados de cromatografía. Experimento 1	45
Tabla 7. Resultados de cromatografía. Experimento 2	45
Tabla 8. Resultados de cromatografía. Experimento 3	46
Tabla 9. Parámetros utilizados en los experimentos	48
Tabla 10. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 1	51
Tabla 11. Cantidades obtenidas después de la reacción	52
Tabla 12. Resultados Mezcla 1	54
Tabla 13. Resultados Mezcla 2	55
Tabla 14. Resultados Mezcla 3	56
Tabla 15. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 2	69
Tabla 16. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 3	70
Tabla 17. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 4	71
Tabla 18. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 5	72
Tabla 19. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 6	73
Tabla 20. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 7	74
Tabla 21. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 8	75
Tabla 22. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 9	76
Tabla 23. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 1	77
Tabla 24. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 2	78
Tabla 25. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 3	79
Tabla 26. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 4	80
Tabla 27. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 5	81
Tabla 28. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 6	82

Tabla 29. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 7	83
Tabla 30. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 8	84
Tabla 31. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 9	85
Tabla 32. Cantidades obtenidas después de la reacción. Réplicas	86

INDICE DE ANEXOS

ANEXO A. MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE	69
ANEXO B. RÉPLICAS DE LA MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE ..	77
ANEXO C. FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN.....	89
ANEXO D. PROCEDIMIENTO DE SILILACIÓN	90
ANEXO E. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN	91
ANEXO F. CROMATOGRAMAS.....	92
ANEXO G. N-METHYLTRIMETHYLSILYLTRIFLUOROACETAMIDE-MSDS ..	110

RESUMEN

Se realizó un estudio de la cinética de la transesterificación del aceite de higuera con metanol e hidróxido de sodio como catalizador para la producción del metil éster de este aceite, Metil Ricinoleato.

Se analizaron las posibles reacciones ocurridas mediante un mecanismo de reacción de transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol utilizando un catalizador básico para obtener una expresión de la velocidad de reacción.

Se ensayaron dos columnas cromatográficas disponibles para obtener información sobre los componentes de la reacción, al igual que distintos métodos utilizados para otros aceites con columnas similares.

Se obtuvieron perfiles de concentración del aceite de higuera midiendo la densidad, variando la cantidad de catalizador y la temperatura para observar su comportamiento.

Para los perfiles de otros componentes se plantean relaciones estequiométricas de acuerdo con el esquema de reacción útiles para hallar el orden de la cinética y las constantes de velocidad de la reacción.

INTRODUCCIÓN

Desde el origen de los motores de combustión interna, la utilización de combustibles de origen orgánico ha sido un tema de investigación que nunca se ha abandonado y que actualmente cobra especial interés por la capacidad de éstos de contribuir a reducir los problemas medio ambientales de contaminación local o regional y el efecto invernadero.

Además de las de tipo ecológico, otras razones han motivado los procesos de desarrollo de biocombustibles, entre ellas la escasez transitoria de productos petrolíferos en épocas de guerra, perspectivas económicas inciertas, estrategias de ciertos países en determinadas épocas de su historia industrial, reducir la dependencia energética del exterior diversificando las materias primas, favorecer el desarrollo del sector agrícola poniendo en producción tierras no cultivadas actualmente y contribuir a cumplir los compromisos de reducción de emisiones de CO₂.

En EE.UU. dos textos fundamentales, el Clean Air Act Amendments (CAA) en 1990 y el Energy Policy Act (EPACT) en 1992, han dado orientaciones en este sentido, entre otras disposiciones para reducir las normas de emisiones contaminantes.

En Europa existe un apoyo decidido de la Comisión Europea que se ha concretado en tres compendios, El Libro Blanco de Energías Renovables (1997), El Libro Verde de Suministro Energético (2001) y La Propuesta de Directiva sobre Biocarburantes (7-11-2001). Esta propuesta establece que para el año 2005 el 2%, y para el año 2010, el 5,75%, de los carburantes de automoción vendidos en la Unión Europea deberán ser de origen vegetal.

En Colombia el Programa Nacional de Energías no Convencionales (PNENC) considera que para el año 2005 un 2% de la energía eléctrica consumida sea de origen renovable.

La investigación y el desarrollo se dirigen hacia la consecución de procesos de fabricación más eficientes y la optimización de la utilización de biocombustibles en todo tipo de motores sin grandes incrementos en el costo.

En algunos países, universidades y empresas han realizado esfuerzos importantes para la obtención de biocombustibles líquidos como *Bioetanol*, *Bioaceites* y *Biodiesel*. Este último es el término que se utiliza para referirse a aceites vegetales obtenidos de plantas oleaginosas y a los ésteres metílicos o etílicos derivados de ellos.

Inicialmente se utilizaron mezclas de estos aceites con alcoholes como combustible, sin embargo, al incluir un catalizador y mediante una reacción química llamada transesterificación, se mejora notablemente el desempeño de estos aceites como carburantes.

Debido al potencial de aceites y ésteres como alternativa de combustibles, se ha enfocado especial atención sobre las variables que afectan su producción, como la relación molar alcohol / aceite, tipo de catalizador y temperatura, que afectan el orden de la cinética y la velocidad de reacción. También ha sido trascendente el análisis de los productos intermedios que aparecen durante la reacción y del subproducto más frecuentemente obtenido: la *glicerina*. Para dicho análisis cinético, la *cromatografía de gas* se ha convertido en una herramienta invaluable, obteniendo excelentes resultados en muchos casos.

Se han realizado estudios previos entorno a la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de soya y del aceite de higuera utilizando catalizador *ácido*.

Este proyecto abarca el análisis cinético de la reacción de transesterificación del aceite de higuera utilizando catalizador *básico*, además de detenerse en el estudio de las variables que intervienen. Complementa trabajos previos realizados en la Universidad Nacional de Manizales acerca de la obtención de biodiesel a partir del aceite de higuera y contribuye a futuros proyectos de diseño de plantas de producción de biodiesel para nuestro medio.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

El biodiesel se ha convertido en un combustible diesel muy estudiado últimamente debido a la preocupación de la sociedad actual por disminuir la contaminación provocada en gran parte por las emisiones que generan otros combustibles, además, el biodiesel es hecho de fuentes renovables como aceites vegetales y grasas animales.

Cien años atrás, Rudolf Diesel ensayó aceites vegetales como combustible para sus máquinas. Con la baja en el precio del petróleo, las fracciones de crudo apropiadas eran refinadas y utilizadas como combustible y los combustibles diesel y las máquinas diesel evolucionaron juntas. En los años 30`s y 40`s los aceites vegetales fueron usados como combustibles diesel, pero solamente en situaciones de emergencia.¹

Se han hecho investigaciones considerables sobre combustible diesel a partir de aceites vegetales y grasas animales, siendo éstas últimas menos estudiadas, ya que requieren un estudio diferente debido a las diferencias de sus propiedades naturales. Algunos aceites poseen altas viscosidades y las grasas son sólidas a temperatura ambiente por lo que se deben obtener sus derivados para poder utilizarlos como combustible en las máquinas existentes.

Antes de utilizar el proceso de transesterificación para producir biodiesel, se estudiaron tres métodos: uso directo o mezcla de aceites, microemulsiones y pirólisis [1].

Sobre uso directo, el trabajo más avanzado con aceite de girasol se dió en el sur de Africa debido al embargo del aceite. En Brasil, en 1980 se usaron máquinas de precombustión con una mezcla de 10% de aceite vegetal para mantener la máquina sin alteraciones ni desajustes. También se ha usado una mezcla de aceite usado de cocina (95%) y combustible diesel (5%), precalentando para compensar las bajas temperaturas del ambiente. El único problema reportado fue la contaminación del aceite lubricante (la viscosidad se incrementa debido a la polimerización de aceites vegetales poliinsaturados).

Las microemulsiones son mezclas con solventes como metanol, etanol y 1-butanol para resolver el problema de alta viscosidad.

¹ Biodiesel production: A review. Fangrui Ma. Bioresource Technology Vol 70. 1999. Pág. 1

No hay deterioro significativo en la ejecución, pero se presentan depósitos pesados de carbón, combustión incompleta y un incremento de viscosidad en el aceite lubricante.

La pirólisis de grasas ha sido investigada por más de 100 años, especialmente en aquellos lugares donde no hay depósitos de petróleo. La primera pirólisis fue hecha cuando se intentó sintetizar petróleo a partir de aceite vegetal. El aceite de soya ha sido térmicamente descompuesto y destilado en aire y nitrógeno con aparatos de destilación en los cuales se obtuvieron hidrocarburos entre 73 - 77%. El equipo para cracking térmico y pirólisis es muy costoso, además, mientras, los productos son químicamente similares a los derivados del petróleo, gasolina y combustible diesel, la eliminación de oxígeno durante el proceso térmico también elimina cualquier beneficio ambiental usando un combustible oxigenado. Se producen algunos materiales de valor bajo y, algunas veces, más gasolina que combustible diesel.

Se han realizado muy pocos estudios detallados acerca de la cinética de la reacción de transesterificación de aceites vegetales o ésteres grasos. Estos estudios abarcan la transesterificación del aceite de soya [2], conversión de aceite de castor a metil ricinoleato empleando un catalizador ácido [3], la glicerólisis de metil oleato y la transesterificación de los ésteres del ácido 9(10)-carboxisteárico y metil 9(10)-carboximetilestearato [2].

Se han estudiado las variables que afectan la producción de metil ésteres grasos de los aceites de maní, girasol, soya y semilla de algodón a diferentes condiciones [4], así como el efecto del mezclado sobre la transesterificación de grasa animal, específicamente la grasa o sebo de ganado vacuno [5].

Para el aceite de higuera se ha estudiado su estructura química a través de Cromatografía Gas-Líquido preparando sus metil ésteres utilizando diazometano como reactivo transesterificante y una mezcla de hexametildisilano, trimetilclorosilano y piridina como agente sililante [6].

La metanólisis del aceite de higuera fue estudiada por S. S. Bellibal y J. G. Kane en 1961, analizando la influencia de la temperatura, el tiempo de reacción y los ácidos grasos libres, utilizando metóxido de sodio como catalizador [7]. También Conde C. A. [3] estudió esta reacción pero en medio ácido (1974), utilizando HCl como catalizador.

Debido a la complicación presentada al momento de analizar por Cromatografía Gaseosa los compuestos que contienen grupos -OH en su molécula (caso del aceite de higuera por su contenido de ácido ricinoléico) y sus productos de transesterificación, se han estudiado varios métodos que permiten la determinación simultánea de todos los productos, con resultados bastante satisfactorios [8, 9, 10].

Respecto al proceso de transesterificación en conjunto con otras operaciones se han patentado procesos para hacer jabón de aceites naturales o grasas [11], el cual es un proceso de dos pasos que incluye hacer ésteres de ácidos grasos de aceites y después producir jabón de estos ésteres. También se patentó un proceso continuo de transesterificación [12], en el que reactantes son alimentados al reactor a través de un calentador de vapor en la parte superior del reactor, la reacción de transesterificación toma lugar cuando los reactantes son calentados a la temperatura de reacción mientras pasan a través del calentador. La reacción finaliza antes que los reactantes y mezcla de productos dejen el calentador. Otro proceso continuo patentado [13] habla de la transesterificación de aceite de coco refinado con etanol y NaOH como catalizador. Procesos industriales a pequeña escala para preparar metil ésteres con alcoholes de cadena corta en presencia de catalizador básico [14], un método patentado para hacer ésteres de ácidos grasos de aceite ácido [15] y procesos de transesterificación de sebo de vaca con metanol [16], [17], [18], también tratan sobre la producción de biodiesel (metil ésteres de ácidos grasos) a partir de diferentes materias primas.

En Colombia, en la Universidad de la Sabana, se presentaron resultados recientemente sobre obtención de biodiesel a partir del aceite de palma. Durante el proceso de beneficio del aceite en biodiesel, resulta también la glicerina, que contiene unas partículas llamadas carotenos, con las cuales se podrían obtener, luego de otro procedimiento industrial, colorantes naturales para la industria alimenticia. Adicional a lo logrado en la Universidad de la Sabana, en Colombia se han hecho otros estudios sobre la producción de este combustible de origen vegetal, tales son los casos de la Universidad del Norte, la Universidad Industrial de Santander (UIS) y la Corporación para el Desarrollo Industrial de la Biotecnología y Producción Limpia (Corpodib). Según informó Fedepalma, en Europa ya se produce biodiesel, pero teniendo como materia prima los aceites de otros cultivos de oleaginosas, como colza, girasol, cardo y soya. Alemania produce 415000 toneladas anuales y 286000 Francia, países donde es utilizado en el sector del transporte. La industria de biodiesel más desarrollada, está en Malasia, país que cuenta con tres millones de hectáreas sembradas en palma. Allí, desde 1995 funciona una planta de producción de biodiesel, combustible que en esa nación hace mover los motores de buses y camiones y los estáticos de muchas fábricas. Se espera que el biodiesel sea una realidad en Colombia en corto tiempo. La producción mundial pasó de 10000 toneladas en 1991 a 1.8 millones en el 2001.²

² EL TIEMPO. Agosto 31 de 2002. Sección TIERRAS & GANADOS.

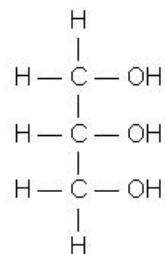
1.2 QUÍMICA BÁSICA DE LOS ACEITES Y GRASAS

Todos los aceites y grasas son predominantemente triésteres del glicerol con ácidos grasos, comúnmente denominados triglicéridos.

El término “grasa” se refiere generalmente a las sustancias que son sólidas o semisólidas a la temperatura ambiente normal (21,1 – 23,9°C). Los “aceites” son líquidos a estas temperaturas y otras inferiores.

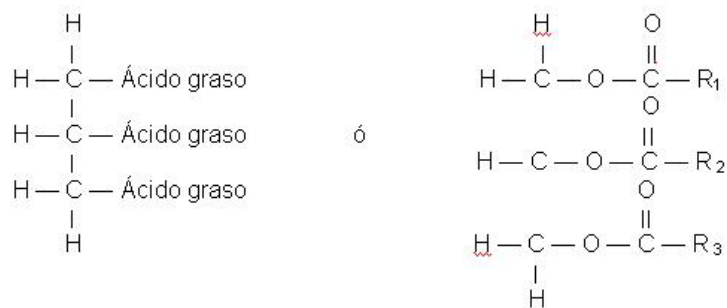
Básicamente, los aceites y las grasas son mezclas de triglicéridos. Esta es su composición:

Figura 1. Glicerol



Cuando se combinan tres ácidos grasos con una molécula de glicerol, obtenemos un triglicérido.

Figura 2. Triglicérido



“R” son los restos constituídos por radicales de cadena larga como las de los ácidos grasos.

Si solamente se unen dos ácidos grasos a una molécula específica de glicerol, tenemos un diglicérido; si solamente se une un ácido graso, la molécula es un monoglicérido .

Los monoglicéridos y diglicéridos se encuentran naturalmente en cantidades minoritarias en los aceites vegetales y grasas animales. Cualquier ácido graso no unido a glicerol o a algunas otras moléculas en un aceite o grasa se denomina “ácido graso libre”.

El tamaño de la cadena, o el número de átomos de carbono de un ácido graso, tiene una gran influencia sobre si una grasa es sólida o líquida. La mayoría de los ácidos grasos tienen de 4 a 22 átomos de carbono, fundamentalmente en número par. Los productos que contienen elevadas proporciones de ácidos grasos de cadena larga (14 – 22 átomos de carbono) son propensos a mantenerse sólidos a temperatura ambiente mientras que los que contienen mayoría de ácidos grasos de cadena corta (4 – 12 átomos de carbono) son propensos a estar en estado líquido.

Los factores más importantes que hacen que un producto sea sólido o líquido son el tamaño medio de las cadenas de los ácidos grasos y la relación entre la cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados.

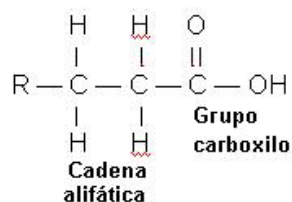
El grupo carboxilo es característico de todos los ácidos grasos. Es también la porción de la molécula de ácido graso que se une al glicerol para formar el monoglicérido, diglicérido o triglicérido.

Figura 3. Grupo carboxilo



Los ácidos grasos son principalmente cadenas rectas alifáticas saturadas o insaturadas con un número par de átomos de carbono y un grupo carboxilo.

Figura 4. Ácido graso



Existen cadenas en las cuales hay un doble enlace entre dos átomos de carbono en una molécula; es entonces un ácido graso insaturado.

Un ácido graso poliinsaturado tiene dos o más puntos de insaturación en una molécula específica de ácido graso.

1.2.1 Propiedades Físicas

Visión de Conjunto

Las características físicas de un aceite o grasa son dependientes de factores tales como la semilla o planta de procedencia, grado de insaturación, tamaño de las cadenas de carbono, formas isoméricas de los ácidos grasos y estructura molecular de los triglicéridos.

El grado de insaturación puede ser expresado en términos de índice de yodo de la grasa. El índice de yodo se define como el número de gramos de yodo que reaccionan con los dobles enlaces de 100 gramos de grasa. Cuanto mayor sea el índice de yodo, mayor será la insaturación de un aceite en concreto.

A medida que aumenta el tamaño de la cadena de los ácidos grasos, el punto de fusión también aumenta.

La estructura molecular de los triglicéridos afecta las propiedades de un aceite o grasa. Un triglicérido único tendrá un punto de fusión marcado. Una mezcla de triglicéridos como es típico en los aceites y grasas vegetales tendrá un amplio intervalo de fusión. Los monoglicéridos y diglicéridos tienen puntos de fusión más elevados que los triglicéridos con una composición en ácidos grasos idéntica.

Viscosidad

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas. En general, la viscosidad de los aceites desciende ligeramente con un incremento en la insaturación; por lo tanto, la viscosidad resulta incrementada ligeramente por la hidrogenación. Los aceites o grasas que contienen una gran proporción de ácidos grasos de peso molecular relativamente bajo son ligeramente menos viscosos que los de un grado de insaturación equivalente pero que contienen una proporción más elevada de ácidos grasos de elevado peso molecular.

El peso específico es la relación entre el peso de un aceite y el peso del mismo volumen de agua. El peso específico de los aceites vegetales es generalmente alrededor de 0,910 – 0,920 g/ml a 25°C (77°F). A medida que la temperatura aumenta, el peso específico del aceite o grasa desciende.

Solubilidad

Los aceites y las grasas son prácticamente insolubles en agua. Los aceites, grasas y ácidos grasos son completamente miscibles en muchos disolventes orgánicos como hidrocarburos, éteres, ésteres, etc. Esto tiene lugar especialmente a las temperaturas por encima de los puntos de fusión de los aceites y grasas en cuestión.

A medida que se incrementan las temperaturas, la solubilización es más rápida y completa. El hexano es un disolvente orgánico muy importante. Se usa para extraer los aceites vegetales de las respectivas semillas.

Índice de Refracción

El índice de refracción de las grasas y ácidos grasos es una característica muy importante debido a su utilidad en métodos analíticos. Está basado en la relación entre la velocidad de una onda luminosa en el aire y su velocidad en la sustancia grasa. El procedimiento es fácil, rápido y requiere una muestra muy pequeña. Es muy útil con fines de identificación, comprobación de la pureza y observación del progreso de reacciones.

1.3 HIGUERILLA. RICINUS COMMUNIS

Esta planta también es llamada palma cristi, castor, higuera infernal, tártao, higuereia y ricino. Es un arbusto que crece silvestre en la mayor parte de las regiones tropicales, sus semillas son venenosas por lo cual no son consumidas directamente sino que son prensadas y sometidas a extracción por solventes para obtener aceite y torta.

El aceite no es considerado como comestible, sin embargo posee múltiples usos:

Refinado tiene uso farmacéutico.

En bruto se usa como emulsificante para desinfectantes del hogar, industria y pesticidas.

Modificado se emplea como aceite hidráulico, disolvente de pinturas, impregnación de tinturas para textiles y cuero, fusión de ceras naturales y químicas, así como para fabricación de polímeros y como aditivo plastificante.

Aunque no se tienen datos precisos, se supone que es originaria de África de donde se extendió al Medio Oriente como planta silvestre y probablemente se introdujo en América después del descubrimiento.

1.3.1 Variedades

Ricinus communis Mayor: Es la variedad más común. Su aceite es el más indicado para uso industrial.

Ricinus communis Minor.

Ricinus communis Sanguineus.

Ricinus communis Viridis.

Ricinus communis Inermis.

Ricinus communis Zanzibairiensis: No tiene ningún valor industrial.

1.3.2 Composición de la semilla

El producto activo de la semilla de ricino es la Ricinina, altamente tóxica para el hombre y los animales. La composición aproximada de las semillas se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición (% peso) de la semilla de higuera [20]

COMPONENTES	COMPOSICIÓN
Aceite	46,19
Almidón	20,00
Fibra leñosa	20,00
Agua	7,09
Goma	4,31
Resina y principios amargos	1,91
Albúmina	0,50

Además, a partir de análisis de energía dispersa de rayos X y espectrometría de absorción atómica se han encontrado contenidos de Calcio, Fósforo, Potasio y Magnesio en pequeñas cantidades [21].

1.4 ACEITE DE HIGUERILLA

Es un líquido viscoso miscible en alcohol y ácido acético glacial, de densidad 0,9537 g/ml a 25°C. Debido a su bajo punto de congelamiento (-10°C) se puede obtener para empleo en motores de alta revolución.

En la siguiente tabla se muestra la composición aproximada del aceite.

Tabla 2. Composición de ácidos grasos del aceite (% peso) [6]

ÁCIDO GRASO	COMPOSICIÓN
Palmítico	1,09
Esteárico	3,10
Oleico	4,85
Ricínolico	89,60
Linolico	1,27

Su principal componente es el ácido ricínolico, el cual se encuentra formando el triglicérido simple denominado triricinoleína ($C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$) de peso molecular 932 g/gmol, que corresponde al 90% del aceite [22, 23, 24]; además, contiene pequeñas cantidades de palmitina y estearina y triglicéridos mixtos de los ácidos grasos reportados en la tabla 2.

Debido a que es demasiado viscoso no puede utilizarse directamente como combustible, por lo que es necesario efectuar modificaciones químicas (pirólisis o transesterificación) para reducir su densidad y viscosidad.

En la siguiente tabla se resumen sus propiedades físicas y algunas propiedades combustibles.

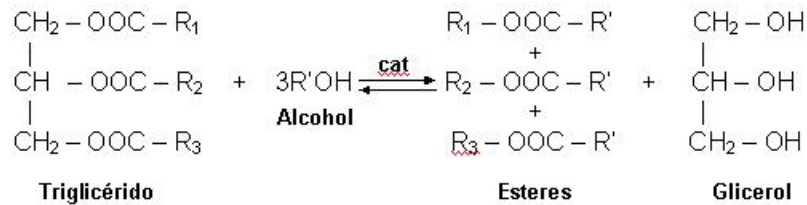
Tabla 3. Propiedades del aceite de higuera (castor) [6,25]

Densidad a 25°C (kg/l)	Viscosidad a 38°C (mm ² /s)	Punto Ebullición (°C)	Punto Fusión (°C)	Índice Refracción a 20°C	Hg (kJ/kg)	Punto Flash (°C)	Residuo Carbón (%peso)	Cenizas (%peso)
0,9537	297	313	-10	1,4788	37274	260	0,22	<0,01

1.5 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación (también llamada alcoholisis) es la reacción de una grasa o aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerol. La reacción es :

Figura 5. Reacción de transesterificación



Usualmente se usa un catalizador para mejorar la velocidad y el rendimiento de la reacción. Debido a que la reacción es reversible, se usa un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos.

Los alcoholes son primarios y secundarios monohídricos alifáticos que contienen de uno a ocho carbonos. Algunos son: metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico. El metanol y el etanol son los más usados, especialmente el metanol, debido a su bajo costo y sus ventajas químicas y físicas (alcohol polar y de cadena corta). Puede reaccionar rápidamente con triglicéridos y el NaOH se disuelve fácilmente en él. Para completar una transesterificación estequiométricamente se necesita una relación molar de alcohol a triglicérido de 3:1[1]. La reacción puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas. La transesterificación con catalizador alcalino es mucho más usada comercialmente.

Para una transesterificación con catalizador alcalino, los glicéridos y alcohol deben ser substancialmente anhidros, debido a que el agua hace que la reacción cambie parcialmente a saponificación, la cual produce jabón.

El contenido de ácidos grasos libres en triglicéridos debe ser bajo en el caso de la reacción con catalizador alcalino. Si los triglicéridos poseen agua y ácidos grasos libres, pueden ser usados en la transesterificación con catalizador ácido.

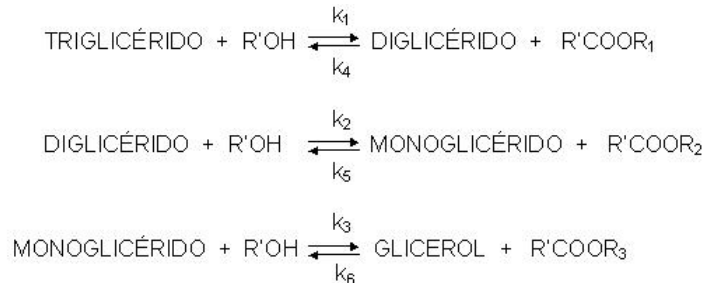
Después de la transesterificación de triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, catalizador y tri-, di- y monoglicéridos. Obtener ésteres puros no es fácil, los monoglicéridos causan turbidez (cristales) en la mezcla de ésteres.

El co-producto, glicerol, necesita ser recuperado debido a su valor como químico industrial. Puede ser separado por gravedad o centrifugación.

1.6 MECANISMO Y CINÉTICA[1]

La transesterificación consiste de un número de reacciones reversibles consecutivas. El triglicérido es convertido paso a paso a diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol.

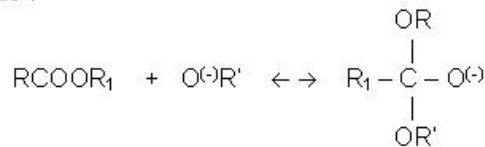
Figura 6. Esquema de reacción



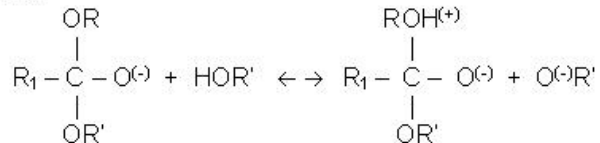
Una mol de éster es liberada a cada paso. Las reacciones son reversibles, aunque el equilibrio se desplaza hacia la producción de ésteres de ácidos grasos y glicerol.

Figura 7. Mecanismo de reacción

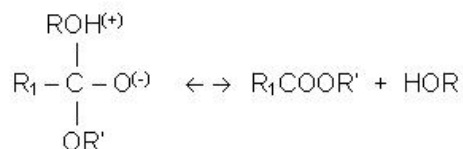
Paso 1



Paso 2



Paso 3



Donde:

R-OH diglicérido
 R₁ grupo alquilo de cadena larga
 R' grupo alquilo corto

El mecanismo de reacción para la transesterificación con catalizador alcalino fue formulado en tres pasos. El primer paso es un ataque sobre el átomo de carbono carbonilo de la molécula de triglicérido sobre el anión del alcohol (ion metóxido) para formar un intermedio tetrahédrico.

En el segundo paso, el intermedio tetrahédrico reacciona con un alcohol (metanol) para regenerar el anión del alcohol (ion metóxido). En el último paso, un reacomodamiento del intermedio tetrahédrico resulta en la formación de un éster de ácido graso y un diglicérido.

Cuando NaOH, KOH, K_2CO_3 u otro catalizador similar son mezclados con alcohol, el catalizador actual, el grupo alcóxido se forma. Una pequeña cantidad de agua, generada en la reacción, puede causar formación de jabón durante la transesterificación.

1.6.1 Efectos de la Humedad y Ácidos Grasos Libres

Los materiales usados para transesterificación con catalizador alcalino deben tener ciertas especificaciones: El glicérido debe tener un índice de acidez menor que 1 y todos los materiales deben ser anhidros. Si el índice de acidez es mayor que 1, se requiere más NaOH para neutralizar los ácidos grasos libres. El agua causa formación de jabón, el cual consume el catalizador y reduce su eficiencia. El jabón resultante causa un incremento en la viscosidad, formación de gel y dificultad en la separación del glicerol. Además se debe hacer énfasis en la importancia de que los aceites sean secos y libres (< 0,5%) de ácidos grasos libres. Se ha establecido que los rendimientos del éster son significativamente reducidos si los reactantes no cumplen estos requerimientos. El hidróxido de sodio o metóxido de sodio reacciona con la humedad y dióxido de carbono en el aire, lo cual disminuye su efectividad. El oxígeno disuelto en el aceite escapa a la atmósfera cuando se calientan los reactantes. También evaporar el alcohol facilita este proceso.

En la transesterificación de sebo de vaca con metanol los resultados mostraron que el contenido de agua podría estar por debajo del 0,06% w/w y el contenido de ácidos grasos libres por debajo del 0,5% w/w, adecuados para obtener la mejor conversión. El contenido de agua fue una variable más crítica en el proceso de transesterificación que el contenido de ácidos grasos libres.

1.6.2 Efecto de la Relación Molar

Una de las variables más importantes que afectan el rendimiento del éster es la relación molar de alcohol a triglicérido.

La relación estequiométrica para transesterificación requiere tres moles de alcohol y una mol de glicérido para obtener tres moles del éster de ácido graso y una mol de glicerol. La relación molar se asocia con el tipo de catalizador utilizado. Por ejemplo, una reacción catalizada con ácido necesita una relación 30:1 de butanol a aceite de soya, mientras una reacción con catalizador alcalino requiere solo una relación de 6:1 para alcanzar el mismo rendimiento del éster para un tiempo de reacción dado [1].

Bradshaw y Meuly (1944) establecieron que el rango práctico de relación molar es de 3,3 a 5,25:1 de metanol a aceite vegetal. La relación de 4,8:1 fue usada en algunos ejemplos, con un rendimiento de 97-98%, dependiendo de la calidad de los aceites. Si se usa un proceso de transesterificación de tres pasos, la relación se reduce a 3,3:1.

El metanol presente en cantidades por encima de 1,75 equivalentes tiende a impedir la separación por gravedad del glicerol y así se adicionan más costos al proceso.

Relaciones molares altas producen mayor conversión a éster en un corto tiempo.

En la etanólisis de aceite de cacahuate una relación molar 6:1 libera significativamente más glicerina que una relación molar 3:1. Aceite de semillas de rape fue metanolizado usando 1% de NaOH o KOH encontrándose que la relación molar de 6:1 de metanol a aceite da una buena conversión. Cuando había una gran cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite una relación molar tan alta como 15:1 fue necesaria bajo catálisis ácida. Freedman en 1984 estudió el efecto de la relación molar (desde 1:1 hasta 6:1) sobre la conversión del éster con aceites vegetales. Aceites de semillas de soya, girasol, cacahuate y algodón se comportan similarmente y alcanzan altas conversiones (93-98%) a una relación molar 6:1. Tanaka en 1981, en una transesterificación de dos pasos de aceites y grasas tales como sebo, aceite de coco y aceite de palma usó relaciones molares 6:1 – 30:1 con catálisis alcalina para alcanzar una conversión de 99,5% [1].

1.6.3 Efecto del Catalizador

Los catalizadores son clasificados como: álcalis, ácidos o enzimas.

La transesterificación con catalizador alcalino es mucho más rápida que la catalizada con ácido. Los ácidos podrían ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfónico orgánico. Los álcalis incluyen hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de potasio. El hidróxido de sodio es más efectivo que el metóxido de sodio debido a que se supone que una pequeña cantidad de agua se produce mezclando NaOH y MeOH.

El hidróxido de sodio también se escoge para catalizar las transesterificaciones porque es más barato. Las conversiones a éster a una relación molar 6:1 para 1% de NaOH y 0,5% de NaOCH₃ son casi las mismas después de 60 minutos. El hidróxido de sodio, sin embargo, es más barato y es ampliamente usado en procesos a gran escala. La transesterificación de aceite de soya con metanol, etanol y butanol, usando 1% de ácido sulfúrico concentrado, es insatisfactoria cuando las relaciones molares son 6:1 y 20:1. Una relación molar 30:1 da como resultado una alta conversión a metil éster. Más recientemente una lipasa inmovilizada fue empleada para catalizar la metanólisis de aceite de maíz en fluido supercrítico de dióxido de carbono con una conversión a éster de 98%.

1.6.4 Efecto del tiempo de reacción

El porcentaje de conversión se incrementa con el tiempo de reacción. Freedman en 1984 estudió la transesterificación de aceites de cacahuate, semillas de algodón, girasol y soya bajo la condición de relación de metanol a aceite de 6:1, catalizador 0,5% de metóxido de sodio y 60°C. Un rendimiento aproximado del 80% fue observado después de 1 minuto para aceites de soya y girasol. Después de 1 hora las conversiones son casi las mismas para los cuatro aceites (93-98%).

Ma. F. Clements (1998) estudió el efecto del tiempo de reacción sobre la transesterificación de sebo de toro o vaca con metanol. La reacción fue muy lenta durante el primer minuto debido a la mezcla y dispersión del metanol en el sebo.

De uno a cinco minutos la reacción procede de forma muy rápida. El rendimiento aparente de los metil ésteres de sebo crece de 1 hasta 38. La producción del metil éster alcanza su máximo valor cerca de los 15 minutos. Los di- y monoglicéridos se incrementan al principio y después decrecen. Al final, la cantidad de monoglicéridos fue más alta que la de diglicéridos.

1.6.5 Efecto de la temperatura de reacción

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo del aceite usado. En la metanólisis del aceite de castor a metil ricinoleato, la reacción procede más satisfactoriamente a 20-35°C con una relación molar de 6:1-12:1 y 0,005-0,35% (por peso de aceite) de catalizador NaOH. Para la transesterificación de aceite de soya refinado con metanol (6:1) usando 1% de NaOH se usan tres temperaturas diferentes. Después de 1 hora los rendimientos son 94,87 y 64% para 60,45 y 32°C respectivamente. Después de 1 hora la formación del éster es idéntica para las corridas de 60 y 45°C y solo ligeramente más lenta para la corrida a 32°C. La temperatura influye claramente en la velocidad de reacción y el rendimiento de los ésteres.

1.7 OTROS TIPOS DE TRANSESTERIFICACIÓN ³

Aceites y grasas transesterificados usando alcoholes de cadena ramificada, tales como isopropil o 2-butil (1:66) para reducir la temperatura de cristalización del biodiesel. Las temperaturas de cristalización de los isopropil y 2-butil ésteres de aceite de soya son 7-11 y 12-14°C más bajas que las de metil ésteres de aceite de soya respectivamente.

La transesterificación in-situ de aceites fue investigada y comparada con la convencional se encontró que un proceso in-situ con catalizador ácido para aceite de girasol fue mejor que muchos procesos convencionales. Etil, propil y butil ésteres de ácidos grasos de aceite de soya son obtenidos directamente, con altos rendimientos por alcoholisis in-situ de aceite de soya. Incrementando la temperatura y el tiempo de reacción y disminuyendo el tamaño de partícula de la soya y el contenido de agua del etanol, se puede obtener un producto puro.

También se ha reportado la metanólisis directa de triglicéridos usando una lipasa inmovilizada en fluido supercrítico de dióxido de carbono. Este proceso combina la extracción y transesterificación del aceite. Puede ser posible un proceso continuo.

En 1995 se sugirió la utilización de un mecanismo de mezclado de alto corte para hacer ésteres de grasa animal, pero no se tienen datos al respecto. La glicerólisis fue investigada usando un mecanismo de mezcla de alto corte. El glicerol separado reacciona con los triglicéridos para producir mono- y diglicéridos, los cuales son intermedios químicos valiosos para detergentes y emulsificantes, lo cual podría bajar los costos de producción del biodiesel.

³ Biodiesel Production: A review. Fangrui Ma. Ibid. Pág. 13

1.8 BIODIESEL COMO COMBUSTIBLE ALTERNATIVO ⁴

El combustible renovable que reemplaza al gasoil fósil se conoce como "BIODIESEL" y se elabora a partir de cualquier aceite vegetal. Su energía específica es un 5% menor que la del gasoil, pero su elevada lubricidad compensa esta diferencia; de allí que el rendimiento energético de ambos combustibles es esencialmente el mismo.

Puede usarse puro, o mezclado en cualquier proporción con gasoil. No requiere modificación alguna de los motores. La lubricidad del biodiesel es notable; duplica la vida útil de los motores. Por esto se le agrega al gasoil de bajo contenido de azufre para mejorar su lubricidad. También mejora el índice de cetanos del gasoil.

La fabricación de biodiesel es sencilla, y no requiere de economías de escala: Se parte de un aceite vegetal que se somete a un proceso de transesterificación.

Como resultante de esto se obtienen biodiesel, y glicerol. Este último se utiliza como jabón, como desengrasante, o como base para la obtención de la glicerina.

La transesterificación se logra mezclando el aceite vegetal con un alcohol y un álcali. Al cabo de un tiempo de reposo, se separan por decantación el biodiesel, y el glicerol. El biodiesel que se obtiene solo requiere filtrado para su uso. No se degrada con el tiempo, pudiendo almacenarse de idéntica manera que el gasoil.

El biodiesel reduce la contaminación. Las emisiones netas de dióxido de carbono (CO₂) y de dióxido sulfuroso (SO₂) se reducen un 100 %. La emisión de hollín se reduce un 40-60%, y las de hidrocarburos (HC) un 10-50 %. La emisión de monóxido de carbono (CO) se reduce un 10-50%. Se reduce igualmente la emisión de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), y en particular de los siguientes derivados, de comprobada acción cancerígena: Fenantrén - 97%; Benzofluorantren - 56%; Benzopirenos - 71%. Finalmente, la emisión de compuestos aromáticos y aldehídos se reduce un 13%, y las de óxidos nitrosos (NO_x) se reducen, o aumentan, 5-10% de acuerdo con el desgaste del motor, y la calibración de la bomba inyectora.

El biodiesel es 100% biodegradable, y su toxicidad es inferior a la de la sal de mesa. Su combustión genera, de acuerdo al aceite vegetal que se utilice, un olor similar al de las galletas dulces, o al de las papas fritas.

Los litros de biodiesel por hectárea que se obtengan dependerán del cultivo que dé origen al aceite vegetal. Los ejemplos a continuación dan una idea del potencial de cada cultivo.

⁴ www.viarural.com.ar

Tabla 4. Litros de Biodiesel por Hectárea de Cultivo de Aceite Vegetal

Aceite Vegetal	Nombre Científico	Biodiesel (Litros)
Soya	Glicine max	420
Arroz	Oriza sativa	770
Tung	Aleurites Fordii	880
Girasol	Helianthus Annuus	890
Maní	Arachis Hipogaea	990
Colza	Brassica Napus	1100
Ricino	Ricinus Communis	1320
Jatropha	Jatropha Curcas	1590
Aguacate	Persea Americana	2460
Coco	Cocos Nucifera	2510
Cocotero	Acrocomia Aculeata	4200
Palma	Elaeis Guineensis	5550

El alcohol se utiliza en una proporción del 15 al 25%, y el álcali es menos del 1% del volumen. El alcohol excedente residual es recuperable.

El glicerol que se obtiene puede venderse tal cual, transformarse en otros productos de mayor valor agregado, ó puede ser refinado para obtener glicerina.

La venta del glicerol generalmente cubre el costo del alcohol, álcali, la electricidad, y la mano de obra.

La reducción de los costos de producción del agro pasan forzosamente por la reducción del costo del combustible. El biodiesel, elaborado con insumos de origen local, abarata el combustible y prolonga la vida útil de los motores.

El biodiesel no requiere de megaproyectos, o inversiones avaladas por el Estado que impliquen generosos créditos. De hecho, se puede hacer biodiesel con solo mezclar los componentes en una licuadora de uso doméstico.

A medida que se popularice el uso del biodiesel, la humanidad descubrirá que puede generar la energía que necesita, al tiempo que logra un mayor valor agregado para su producción primaria, y mejora el ambiente en que vive.

1.8.1 Reactores Bio200 y Bio400 para elaboración de Biodiesel

Antecedentes

Los reactores BIO han sido diseñados con la finalidad específica de transesterificar aceites vegetales en forma sencilla y a bajo costo, tanto operativo como de inversión.

Para ello se hace uso del proceso base / base, mejorado gracias a la alta temperatura y presión de proceso, y a la incorporación de un mezclador / agitador de alta velocidad.

Descripción

Los reactores BIO son presurizados, con calefacción eléctrica, y utilizan tecnología de agitado / mezclado de alta velocidad. Están dotados de aislamiento de poliuretano expandido, y regulación automática de presión y temperatura de proceso.

La construcción es en acero SAE1010, con revestimiento epoxy. Los elementos utilizados son de fácil obtención en todo el mundo; la filosofía de diseño fue la de adoptar criterios universales en cuanto a materiales y componentes. La construcción cumple con las normas DIN y ASTM para seguridad industrial, y ambiental.

Las plantas BIO no generan efluentes. Están diseñadas para evacuar los vapores de alcohol que pudieran generarse durante el llenado. La evacuación se utiliza igualmente para la recuperación opcional del excedente de alcohol.

Componentes e instrumentación

El circuito de llenado está provisto de dos entradas independientes que se conectan a la provisión de alcohol y aceite, y de una electroválvula que se comanda desde el tablero. El nivel de llenado es controlado visualmente. El concentrado de álcali / alcohol se introduce por una boca independiente, lo que permite el prefiltrado del mismo.

La temperatura de reacción se regula desde el tablero; para ello se proveen un termostato y un termómetro análogo para control. Los controles de temperatura son de tipo capilar, lo que asegura la confiabilidad de los mismos.

La presión de reacción se fija mediante un regulador incorporado en el circuito de aire comprimido. Se incluye un manómetro análogo para control, y válvula de seguridad.

Operación

Se incorpora el alcohol, y se inicia la agitación / mezclado. A continuación se vierte el concentrado álcali / alcohol. Finalmente se incorpora el aceite. Se cierra la evacuación y se presuriza la planta al mismo tiempo que se habilita el circuito de calefacción.

Cuando se completa el agitado / mezclado, se desactiva el circuito de calefacción, y manteniendo la presión se espera el tiempo necesario para que ocurra la separación por decantación del glicerol y el biodiesel.

Se extrae el glicerol aprovechando la presión en el reactor, y a continuación se extrae el biodiesel, que es filtrado a cinco micrones. El biodiesel que se obtiene está listo para ser usado o almacenado.

Figura 8. Reactor Bio para elaboración de Biodiesel



El costo del biodiesel será esencialmente el costo del aceite.

Si se muele grano propio, o grano comprado, el costo del aceite se abarata; de allí la importancia de integrar la extracción de aceite a todo proyecto de elaboración de biodiesel.

La BIO200 cuesta US 1750, la BIO400 cuesta US 3300.

Una planta integrada que incluya una BIO400, una mini-planta para extracción de aceite, depósitos, e infraestructura, requerirá una inversión de US 12000, para una capacidad de 200000 litros / año de biodiesel.

1.9 PROCESO INDUSTRIAL DE ELABORACIÓN DE BIODIESEL

Los procesos de transesterificación pueden adaptarse para usar una gran variedad de aceites, pudiendo ser procesados además, aceites brutos muy ácidos.

El particular interés en los aceites muy ácidos, reside en que generalmente, están fuera de las normas de comercialización y son frecuentemente rechazados por los compradores.

El aceite es inicialmente calentado a la temperatura de proceso óptima, y son agregadas cantidades necesarias de metanol y catalizador. Luego de ser mezclado, el producto es transportado hacia dos columnas conectadas en serie.

La transesterificación tiene lugar en esas columnas y la glicerina pura es liberada mediante decantación.

Los ésteres son lavados dos veces con agua acidificada. La glicerina obtenida es separada de los ésteres en pocos segundos, de ese modo es posible obtener biodiesel de muy alta calidad, el cual cumple con todos los requerimientos de las normas estándar americanas. El glicerol para ser utilizado debe ser refinado.

1.9.1 Descripción de la planta

La descripción de cada módulo de la planta es la siguiente:

Molino de aceite

Los productos obtenidos son: Aceite vegetal crudo y harina de alto contenido proteico.

El aceite crudo es posteriormente procesado, transformado en BIODIESEL y glicerol, y la harina se puede vender como alimento para animales, eventualmente después de un proceso de estabilización de enzimas y acondicionamiento.

Unidad de refinamiento y transesterificación

Esta unidad produce el filtrado y remoción, catalítica o por destilación, de ácidos grasos libres. El producto es aceite vegetal refinado y sin ácidos, que constituye el material de alimentación para la unidad de transesterificación.

En esta etapa del proceso el aceite es transformado catalíticamente, mediante agregado de metanol o etanol con el catalizador previamente mezclado, en metil o etiléster y glicerol.

Unidad de purificación y concentración de glicerol.

Consiste en una etapa de filtrado y purificación química, un equipo de concentración del glicerol, y el posterior almacenamiento del glicerol puro.

1.9.2 Transesterificación

El aceite con ácidos y gomas eliminados (parte refinada) se transforma en metil o etil éster por medio de un proceso catalítico de etapas múltiples, utilizando metanol o etanol (10% de la cantidad de aceite a ser procesado). El metil éster crudo se refina posteriormente en un lavador en cascada.

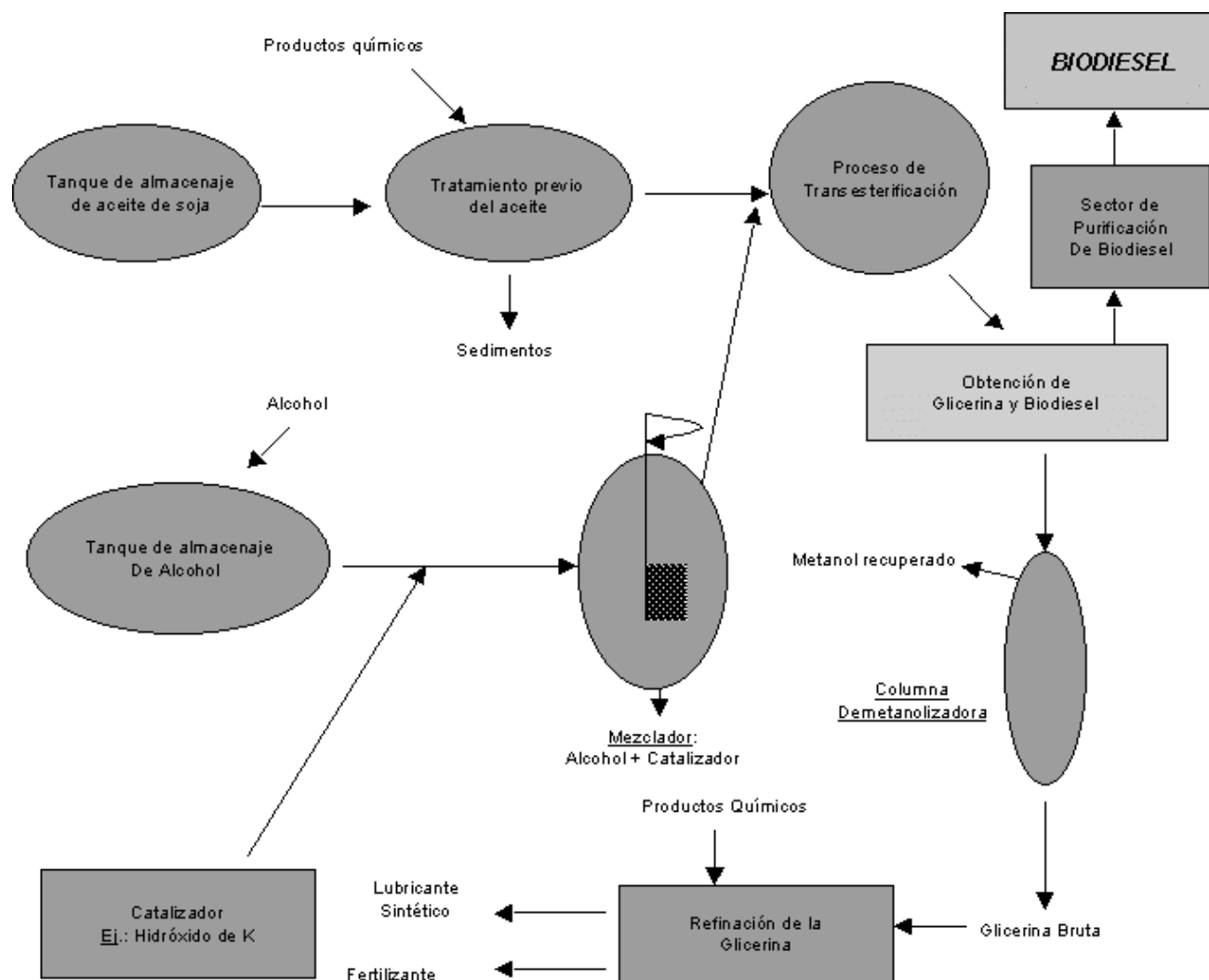
Si el producto se utiliza como combustible para motores, no necesita el proceso de destilación pero puede ser fácilmente integrado en el esquema de proceso si se desea un metil éster de calidad química.

1.9.3 Refinamiento del glicerol

El proceso de transesterificación produce como subproducto derivado aproximadamente 10 % de glicerol. Este glicerol en bruto contiene impurezas del aceite en bruto, fracciones del catalizador, mono y diglicéridos y restos de metanol.

Con el objeto de venderlo en el mercado internacional debe ser refinado para llegar a la calidad del glicerol técnico o, con una posterior destilación, a la del glicerol medicinal (99,8%).

Figura 9. Esquema de elaboración de Biodiesel



1.9.4 Descripción de la Tecnología de la Planta

La unidad de transesterificación incluye contenedores operativos de pre - almacenamiento para la materia prima, productos intermedios y finales. El metanol / etanol, glicerol, producto derivado, y el metil éster terminados, son almacenados en el patio de tanques fuera de la planta.

La estructura principal del complejo comprende un edificio múltiple, que alberga el material operativo y las instalaciones de distribución de energía, ventilación central, laboratorio de producción, sala de monitoreo, instalaciones para el personal, etc.

Para cada tamaño de planta de producción, se deben satisfacer precondiciones específicas de infraestructura, dependientes de la localización real.

Por lo tanto, y adicionalmente al esquema de planta delineado, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Conexión de energía eléctrica adecuada.
- Agua potable y conexiones cloacales.
- Suministro de vapor de proceso.
- Provisión de agua de enfriamiento.
- Conexiones telefónicas.
- Administración, flota de vehículos, posible capacidad de almacenamiento adicional requerida para repuestos, así como también para materiales auxiliares.
- Instalación para seguridad del trabajo e industria.
- Conexión con caminos y/o ferrocarriles.

Además, las capacidades estimadas de almacenamiento para:

- Aceite.
- Metanol.
- Metil éster.
- Glicerol y otros productos.

Estas capacidades de almacenamiento, deben ser computadas de acuerdo a los propósitos del futuro operador, y dependiendo de los ciclos de entrega y comercialización.

1.9.5 Planta con proceso integrado de eliminación de gomas y ácidos.

Para grandes unidades y en el caso donde se procesen semillas oleaginosas que tengan un alto contenido de ácidos grasos libres, se utilizan procesos convencionales de eliminación por destilación de gomas y ácidos. Los ácidos grasos separados pueden ser vendidos en el mercado internacional.

Con plantas más pequeñas se utiliza una unidad integrada donde la eliminación de gomas y ácidos tiene lugar por medio de un intercambio catalítico y un proceso de extracción por solventes.

La planta de transesterificación comprende aparatos y componentes convencionales utilizados en la ingeniería química. Debido a su categorización como líquido inflamable Clase B, el metanol requerido para la reacción se almacena en un tanque subterráneo. Desde aquí es bombeado a través de una tubería al reservorio de proceso en la planta. El aceite crudo es almacenado en tanques de procesamiento.

Después que se han calentado los dos componentes de la reacción, estos son suministrados a una columna de lecho fijo en la que tiene lugar la pre-esterificación a temperatura elevada.

Siguiendo a la separación de la mezcla metanol / agua del aceite pre-esterificado en el separador, este es transesterificado con un catalizador homogéneo y un componente adicional de metanol en un proceso multietapa mediante un mezclador - sedimentador en cascada.

Después de la transesterificación, el exceso de metanol es separado por evaporación y el calor de condensación del metanol es utilizado para calentar los conductos.

La mezcla de metil éster-glicerol se separa del glicerol crudo en un separador, antes de la posterior limpieza del metil éster adicional.

El metil éster limpio (Biodiesel) se recolecta como producto terminado en contenedores de fraccionamiento. Después de los análisis y aprobación, una bomba entrega el producto a un tanque de producto terminado fuera de la planta.

El metanol en exceso de la etapa de pre-esterificación se deshidrata en vacío y, como el metanol separado luego de la etapa de transesterificación, puede ser reprocesado para su reutilización en la reacción. El vacío operativo requerido para las etapas de proceso se genera en una estación de vacío anexo a la planta.

Se deben establecer zonas a prueba de incendios en determinadas partes de la planta de transesterificación debido a la presencia de metanol; al respecto se deben respetar las reglamentaciones pertinentes.

El grado de riesgo se reduce eficientemente asegurando una relación de intercambio de aire de aproximadamente 8 en la sección de la planta correspondiente. Se proveen aparatos locales de limpieza de partículas por aspiración. El sistema de ventilación central se instala en el anexo de mantenimiento.

1.10 ELABORACIÓN CASERA DE BIODIESEL

Existen, al menos, tres formas de hacer funcionar un motor diesel con biopotencia, utilizando aceites vegetales, grasas animales o ambos. Las tres funcionan tanto con aceites frescos como usados.

- Utilizando el aceite tal como es.
- Mezclándolo con queroseno (parafina).
- Convirtiéndolo en biodiesel.

Los dos primeros métodos suenan como los más fáciles, pero poseen desventajas; la principal es que funciona mejor si se enciende la máquina con petrodiesel ordinario, luego se cambia a biocombustible y posteriormente se vuelve a cambiar a petrodiesel antes de parar el motor. Esto implica tener dos depósitos de combustible, algo que no es un asunto sencillo con los diesel, que tienen sistemas de combustible hermético. El utilizar aceite vegetal directamente requiere pre-calentar el aceite en cada etapa y volver al segundo depósito de combustible.

Convertir el aceite a biodiesel funciona mejor, pero hacerlo sobre una base del "Hágalo Ud. mismo" puede ser confuso.

La mayoría de los principales fabricantes de vehículos de Europa proporcionan en la actualidad garantías que cubren el uso de biodiesel puro. Alemania tiene más de 900 estaciones de repostaje que proporcionan biodiesel, y es más económico que el diesel ordinario. Es ampliamente usado en Francia, el mayor productor del mundo (la mayoría de los diesel fosiles vendidos en Francia contienen un 5% de biodiesel), y hay muchos proveedores en EE.UU, aunque el biodiesel es mucho más caro que el diesel ordinario en los EE.UU. Esto ocurre porque es habitual el producirlo en los EE.UU. de aceite de soya fresco de alto precio, aunque cada vez mayor número de plantas fabrican biodiesel de aceite residual y los precios caerán con el tiempo, especialmente con los nuevos y más eficientes procesos que se están desarrollando en la actualidad.

Elaborar biodiesel a gran escala es una tarea para ingenieros químicos. Es un proceso relativamente simple, pero requiere purificación y lavado para elaborar combustible comercial, especialmente si se usa AVU (Aceite Vegetal Usado). No obstante, para probar la elaboración casera, se han dado varias fórmulas sobre todo en internet que utilizan productos químicos de uso cotidiano. Mientras que los demás son productos químicos de uso doméstico, el metanol puede arder como llama casi invisible, por lo que se deben apagar todas las fuegos; la sosa puede quemar los dedos o producir ceguera.

El proceso casero para obtener biodiesel es el siguiente:

1. Medir 500 ml (1 taza) de aceite vegetal en un batidor (o vasija de mezclado).
2. Calentar el aceite a 48°C usando un termómetro de cocina mientras se lleva a cabo el paso siguiente.
3. En una taza separada medir 85 ml de metanol.
4. Al metanol, añadir 1/4 de cucharadita de sosa (hidróxido sódico).
5. Batir bien con una cuchara de madera, aplastándolo cuando sea necesario hasta que todas las escamas desaparezcan (la mezcla debe ser ligeramente nublosa y se denomina "metóxido sódico").
6. Añadir la mezcla metanol-sosa al aceite caliente mientras se agita vigorosamente, utilizando un mezclador, batidor de pinturas (taladro eléctrico con hélice) o agitador. Batirlo durante 30 minutos. La mezcla al principio espesa y luego se vuelve más fina que el aceite original.
7. Dejar que la mezcla sedimente en una vasija alta y fina. El biodiesel flota en la parte superior y puede ser vertido en un contenedor para ser visto. La glicerina y el jabón van al fondo y pueden ser descartados (aunque se puede hacer un jabón altamente glicerinizado).

Así se elabora biodiesel a pequeña escala y se puede apreciar el uso de combustibles renovables procedentes de la agricultura. Este biodiesel claro contiene una muy pequeña cantidad de jabón. No obstante, para fabricarlo en grandes cantidades o para la venta, las especificaciones europeas requieren que se retire el jabón por lavado o utilizando otros medios efectivos.

1.10.1 Biodiesel de aceites vegetales usados (AVU).

Los Aceites Vegetales Usados de cocina son una fuente atractiva de biodiesel, pero son más difíciles de convertir porque contienen un 2-10% de ácidos grasos libres y pueden provocar grandes problemas. Primero que todo, es necesario retirar cualquier agua presente en el aceite usado.

1. Calentar en el horno a 104°C durante una hora o hasta que no se puedan ver burbujas.
2. Es necesario valorar el aceite para determinar qué cantidad de ácidos grasos libres contiene. Para medir la cantidad de ácidos grasos libres del aceite: mezclar 1 ml de aceite con 10 ml de metanol y 2 gotas de fenoltaleína.

Gota a gota, añadir un 0,1% de solución de sosa (1 g de sosa en 1 litro de agua) mediante agitación vigorosa hasta que la solución se quede rosácea durante 10 segundos (20 gotas = 1 ml.) . Registrar los mililitros de solución de sosa al 0,1% usados. En resumen, por cada litro de AVU se necesitará un gramo de sosa granular sólida por cada ml de solución de sosa al 0,1% utilizado para valorar los ácidos grasos libres más 3,5 necesarios como catalizador tal como se necesita para el aceite nuevo (no usado). Disolver completamente la cantidad apropiada de sosa en el metanol. Esta mezcla combinada constituye el metóxido sódico.

3. Añadir el alcohol-sosa al aceite, batirlo vigorosamente y separar, de acuerdo con la instrucciones dadas para el aceite nuevo.

1.10.2 Lavado

Para un uso comercial, el biodiesel debe lavarse para eliminar cualquier resto de glicerina, jabón u otras impurezas que puedan causar daños al motor.

Para lavarlo, añadir agua y agitar, dejar que el agua se deposite en el fondo, desaguar y medir el pH. Repetir el proceso hasta que el pH mida 6-7. Puede que tenga que lavarse 8 veces o más . Si se deja el biodiesel con aspecto un poco lechoso, significa que aun hay agua en él. Calentarlo lentamente para evaporar el agua.

1.10.3 Triglicéridos para combustible

Los aceites sin procesar y las grasas también pueden ser utilizados por los motores diesel, pero requieren ajustes en los motores y en los hábitos de conducción . Son demasiado densos, por lo que no se inyectan bien. Se vuelven sólidos a temperaturas próximas a los 10° C. Si la máquina se arranca con diesel convencional, se pasa a aceites vegetales después de que haya sido calentado y se cambia de nuevo a diesel para el apagado, se amplía bastante la vida de la máquina.

2. ECUACIÓN DE VELOCIDAD

2.1 MECANISMO DE REACCIÓN

Existen dos tipos de transesterificación principalmente, los cuales utilizan catalizadores diferentes:

Transesterificación con catalizador ácido

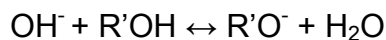
Utiliza principalmente HCl y H₂SO₄ como catalizadores. Necesita relaciones molares de alcohol a aceite mayores que para la transesterificación alcalina para que la conversión a éster sea satisfactoria. También se ve favorecido este tipo de transesterificación con el incremento de la temperatura de reacción.

Transesterificación con catalizador básico

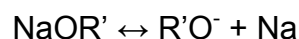
Utiliza alcoholatos como agentes catalizadores. Las transesterificaciones con catalizador alcalino proceden a velocidades considerablemente más rápidas que las transesterificaciones con catalizador ácido. En parte por esta razón y en parte debido a que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos para el equipo industrial, el catalizador alcalino es más utilizado en las transesterificaciones comerciales. Los alcóxidos de sodio están entre los catalizadores más eficientes usados para este propósito. En cuanto a las relaciones molares, en este caso, se pueden utilizar relaciones menores que resultan en altas conversiones de aceite vegetal a éster.

Transesterificación con catalizador alcalino de triglicéridos con alcohol ⁵

Paso 0. Formación del anión del alcohol

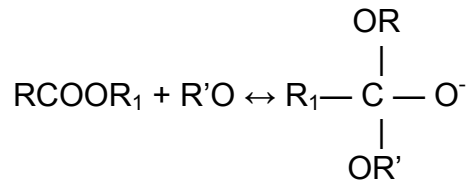


ó

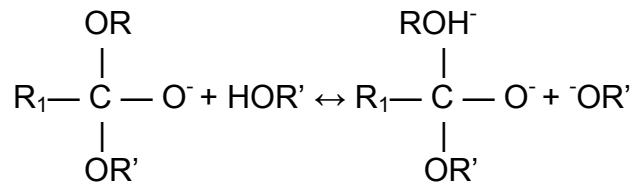


⁵ Biodiesel Production: A review. Fangrui Ma. Ibid. Pág. 8

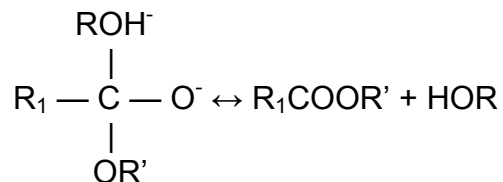
Paso 1. Formación del compuesto activado intermedio



Paso 2. El compuesto activado reacciona con el alcohol para regenerar el anión del alcohol



Paso 3. Reacomodación del compuesto intermedio para formar un éster de ácido graso y un diglicérido



Donde:

R — OH	Diglicérido
R ₁	Grupo alquilo de cadena larga
R'	Grupo alquilo corto

Este mecanismo es igual al planteado en el trabajo “Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuera” [3], pero con la incorporación de un anión alcóxido a la molécula de triglicérido, en vez de un protón.

En el *Paso 2*, el compuesto activado puede reaccionar con el alcohol o con agua, en el caso en que ella esté presente. A continuación se detallan todas las posibles reacciones que ocurren en la transesterificación del aceite de higuera con catalizador alcalino:

1. $\text{TG} + \text{R}'\text{O}^- \leftrightarrow \text{TG}^*$
2. $\text{TG}^* + \text{HOR}' \leftrightarrow \text{TG}^* - \text{HOR}'$
3. $\text{TG}^* + \text{HOH} \leftrightarrow \text{TG}^* - \text{HOH}$

4. $TG^* - HOR' \leftrightarrow MR + DG$
5. $TG^* - HOH \leftrightarrow AR + DG$
6. $DG + R'O^- \leftrightarrow DG^*$
7. $DG^* + HOR' \leftrightarrow DG^* - HOR'$
8. $DG^* + HOH \leftrightarrow DG^* - HOH$
9. $DG^* - HOR' \leftrightarrow MR + MG$
10. $DG^* - HOH \leftrightarrow AR + MG$
11. $MG + R'O^- \leftrightarrow MG^*$
12. $MG^* + HOR' \leftrightarrow MG^* - HOR'$
13. $MG^* + HOH \leftrightarrow MG^* - HOH$
14. $MG^* - HOR' \leftrightarrow MR + G$
15. $MG^* - HOH \leftrightarrow AR + G$
16. $AR + R'O^- \leftrightarrow AR^*$
17. $AR^* + HOR' \leftrightarrow AR^* - HOR'$
18. $AR^* - HOR' \leftrightarrow MR + HOH$

Donde:

TG	Triglicérido	R'O ⁻	Anión del alcohol
TG [*]	Triglicérido activado por R'O ⁻	HOR'	Alcohol
MR	Metil Ricinoleato	DG	Diglicérido
AR	Ácido Ricinoléico	DG [*]	Diglicérido activado por R'O ⁻
MG	Monoglicérido	MG [*]	Monoglicérido activado por R'O ⁻
G	Glicerol	AR [*]	Ácido Ricinoléico activado por R'O ⁻
HOH	Agua		

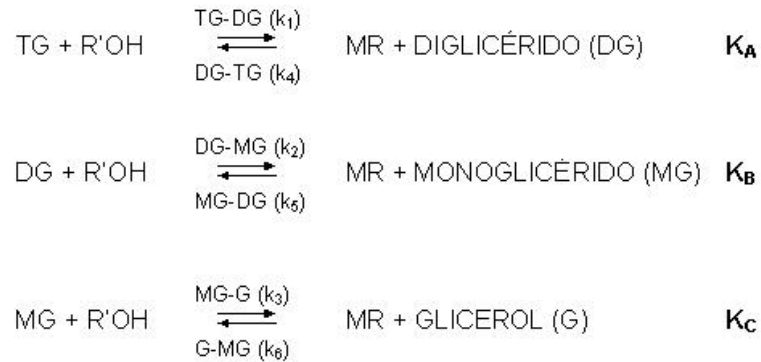
En medio anhidro no ocurren 3, 5, 8, 10, 13, 15, 16, 17, 18.

Por lo tanto las reacciones que se tendrán en cuenta son:

1. $TG + R'O^- \leftrightarrow TG^*$
2. $TG^* + HOR' \leftrightarrow TG^* - HOR'$
3. $TG^* - HOR' \leftrightarrow MR + DG$
4. $DG + R'O^- \leftrightarrow DG^*$
5. $DG^* + HOR' \leftrightarrow DG^* - HOR'$
6. $DG^* - HOR' \leftrightarrow MR + MG$
7. $MG + R'O^- \leftrightarrow MG^*$
8. $MG^* + HOR' \leftrightarrow MG^* - HOR'$
9. $MG^* - HOR' \leftrightarrow MR + G$

Estas nueve reacciones se pueden resumir en tres, que son las principales en la transesterificación de un aceite vegetal con alcohol:

Figura 10. Reacciones principales



K_A , K_B y K_C son las constantes de equilibrio de las reacciones principales.

$$K_A = \frac{k_4}{k_1} \quad (2.1)$$

$$K_B = \frac{k_5}{k_2} \quad (2.2)$$

$$K_C = \frac{k_6}{k_3} \quad (2.3)$$

Estas tres reacciones principales también fueron planteadas como esquema de reacción en el trabajo “Transesterification Kinetics of Soybean Oil” [2] por lo que los resultados de este trabajo respecto a la cinética pueden ser tomados como guía para analizar el posible comportamiento del aceite de higuera.

De acuerdo con el esquema de reacción anterior, la ecuación de velocidad de reacción para la aparición de Metil Ricinoleato es:

$$\begin{aligned}
 r_{MR} = & k_1 \{ [TG][R'OH] - K_A [MR][DG] \} + k_2 \{ [DG][R'OH] - K_B [MR][MG] \} \\
 & + k_3 \{ [MG][R'OH] - K_C [MR][G] \} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

2.2 ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

En la transesterificación del aceite de higuera y otros triglicéridos con alcoholes, en la presencia de un catalizador, se producen ésteres grasos y glicerol. Los di- y monoglicéridos son intermedios. Las reacciones son consecutivas y reversibles y deben tenerse en cuenta en cualquier estudio cinético.

La estequiometría de la reacción de transesterificación en general requiere 1 mol de triglicérido por 3 moles de alcohol para dar 3 moles de éster y 1 mol de glicerol.



Para encontrar las constantes de velocidad y orden de la cinética se deben hacer experimentos variando la relación molar alcohol / aceite, la cantidad de catalizador y temperatura de reacción para conocer el efecto de estos sobre la cinética de la reacción.

Para desplazar el equilibrio hacia la producción de metil éster se debe emplear un exceso de alcohol, por lo que las reacciones directas podrían ser de pseudo-primer orden. Esto es más factible en el caso de transesterificación con catalizador ácido, la cual requiere relaciones molares de alcohol a aceite del orden de 30:1 [1]. En la transesterificación con catalizador alcalino, en la cual las relaciones molares empleadas son entre 6:1 y 12:1 [1] las reacciones directas podrían ser de segundo orden. Las reacciones inversas parecen ser de segundo orden.

Entre las reacciones principales, se podría afirmar que debido a que las moléculas son cada vez más pequeñas y se encuentran menos impedidas en su movimiento, la reacción que produce el glicerol es más factible que la que produce el monoglicérido y ésta es más favorable que la que produce el diglicérido, por lo tanto, las constantes de equilibrio tendrían valores en el siguiente orden: $K_C > K_B > K_A$.

Sobre las constantes de velocidad se puede esperar que a medida que aumente la concentración de catalizador, aumente también su valor. Esto depende de si la transesterificación se hace en un reactor grande que permita una agitación vigorosa que influya sobre la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción se puede ver incrementada favorablemente con el aumento de la temperatura de reacción, aunque para la transesterificación del aceite de higuera con metanol, usando NaOH como catalizador, temperaturas por encima de los 40°C provocan un endurecimiento del producto, como se reporta en el trabajo "Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuera" [19].

3. SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

3.1 PROPIEDADES DEL ACEITE UTILIZADO

Se midieron las propiedades del aceite de higuera transesterificado, ya que se trata de un aceite diferente al utilizado en el trabajo “Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuera” [19]. Se utilizaron los métodos y equipos reportados en los anexos B, C, D, E, F, G y H del trabajo mencionado.

3.1.1 Densidad

Se midió con un picnómetro de 5,315 cm³, el cual pesó 14,5627 g vacío y 19,6780 g con muestra de aceite. La densidad es 0,9624 g/ml.

3.1.2 Viscosidad

Se midió en el reoviscosímetro SCHOTT GERATE GMBH, módulo visco EASY 1, usillo L1. El rango de medición de este usillo es de 0 a 1000 CP a una velocidad de 6 rpm.

La lectura fue 764 CP a una temperatura de 21°C.

3.1.3 Índice de Refracción

Se midió en el refractómetro eléctrico marca Fischer Scientific. Su valor es 1,4775.

3.1.4 Índice de Saponificación

A 1 g de aceite se agregaron 25 ml de solución alcohólica 0,6823 N y se puso a reflujo con baño maría por 60 minutos. Se valoró en caliente con HCl 0,632 N y 1 ml de fenolftaleína. El volumen de ácido gastado en el blanco y en la muestra fue 24,2 ml y 17,2 ml respectivamente. Por lo tanto el índice de saponificación es 176,96.

3.1.5 Índice de Acidez

A 5,165 g de aceite se añadieron 100 ml de etanol al 95% en caliente, se añadieron unas gotas de fenolftaleína y se valoró con una solución acuosa de KOH 0,4346 N. El índice de acidez es 1,8877 mg KOH/g aceite.

3.1.6 Índice de Yodo

Se pesaron 0,5219 g de aceite y se disolvieron en 10 ml de cloroformo, después se añadieron 25 ml de solución de Hanus y se dejó reposar por 30 minutos en un lugar fresco y oscuro. Se adicionaron 10 ml de yoduro de potasio y 100 ml de agua destilada y se valoró con tiosulfato de sodio 0,1111 N. El volumen de tiosulfato gastado en el blanco y en la muestra fue 48 ml y 17,3 ml respectivamente. El índice de yodo es 82,93.

Todas las propiedades tienen buena concordancia con las reportadas en la Tabla 2 que aparece en el trabajo "Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuierilla" [19], excepto el Índice de Acidez el cual tiene un valor mayor. En la transesterificación con catalizador alcalino se ha estudiado que es más completa cuando la grasa es casi exenta de ácidos grasos libres y los reactantes son anhídros⁶, por lo tanto se hace necesaria una neutralización del aceite. El índice de acidez hallado muestra que para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de aceite se necesitan 1,8877 mg de KOH, entonces para 481,2 g de aceite se requieren 908 mg de KOH. Después de agregar el KOH se mide de nuevo el Índice de Acidez el cual disminuye a un valor de 0,2463 mg KOH/g aceite, valor que está más de acuerdo con el reportado (0,2194 mg KOH/g aceite)[19]. Así el aceite de higuierilla queda apto para ser transesterificado.

⁶ Methanolysis of Castor and Groundnut Oils. J. G. Kane, S. S. Bellibal. The Indian Oil and Soap Journal. Vol 29. 1961. Pág. 219.

3.2 DESARROLLO DE LA REACCIÓN

Los reactivos utilizados metanol e hidróxido de sodio fueron de tipo analítico para evitar al máximo la presencia de agua, lo cual no es recomendable en la transesterificación con catalizador básico.

La reacción de transesterificación se desarrolló de la siguiente manera:

3.2.1 Preparación del Metóxido de Sodio

Se dejó constante la cantidad de metanol (40% en peso de aceite), es decir se utilizó siempre una relación molar metanol / aceite de 11,66:1, condición de operación óptima hallada en el trabajo previo y se varió la cantidad de hidróxido de sodio en tres niveles: 0,7%, 1,0% y 1,5% en peso de aceite. Para efectos de examinar el método cromatográfico para la determinación de concentraciones no se varió la cantidad de metanol debido a que esto implicaba la realización de más experimentos y la consecución de más reactivos.

El metóxido de sodio se preparó disolviendo completamente el hidróxido de sodio en el metanol. A 243,64 ml de metanol (40%) se le adicionaron 7,218 g de hidróxido de sodio (1,5%) o 4,812 g de hidróxido de sodio (1%) o 3,368 g de hidróxido de sodio (0,7%).

3.2.2 Mezcla del Aceite con el Metóxido de Sodio

Se utilizó el bioreactor multipropósito con agitación mecánica⁷ para mezclar 500 ml (481.2 g) de aceite con el metóxido de sodio ya preparado. La agitación se hizo a 400 rpm, al igual que en el trabajo anterior.

Para los ensayos con temperatura se precalentaban los reactantes a la temperatura deseada.

Para regular la temperatura (22 y 35°C) se utilizó un termostato. También se hicieron ensayos a temperatura ambiente (20°C).

3.2.3 Análisis de Muestras

En los ensayos preliminares se transesterificaron pequeñas cantidades de aceite, variando la cantidad de metanol, con el fin de ensayar la columna cromatográfica

⁷ Ver foto del equipo utilizado en el Anexo C.

recomendada (Columna Capilar PE-WAX) y de establecer el método para trabajar en el Cromatógrafo de gases Autosystem XL, Perkin-Elmer, con detector FID.

Las características de la columna son las siguientes:

Columna PE-WAX (Polietilén glicol enlazado.)

Columna capilar de fase estacionaria no silíceas. Son particularmente adecuadas para el análisis de disolventes industriales incluyendo alcoholes y glicoles, ya que tienen un rango de temperatura de operación menor que otras columnas.

Rango de Temperatura: 20 a 250°C.

Aplicaciones: Alcoholes aromáticos, aceites esenciales, disolventes, glicoles.

Tanto para las muestras como para el patrón del metil ricinoleato no se pudo identificar ningún pico al realizar las corridas cromatográficas. Debido a esto se ensayó la columna PE-5.

Columna PE-5 ((5%) – Difenil – (95%) – dimetilsiloxano copolímero)

Es frecuentemente la columna elegida para enfrentarse con muestras desconocidas. Esta fase no polar muestra un bajo sangrado.

Rango de temperatura: -60 a 325°C

Aplicaciones: Alcaloides, drogas, ésteres metílicos de ácidos grasos, halogenados.

Con esta columna se logró la identificación de un único componente, el metanol.

Las columnas capilares ofrecen un número de ventajas sobre las columnas empacadas: son más eficientes, mejoran altamente la aproximación y precisión, incrementan la resolución y reducen el tiempo de análisis. Las columnas capilares cortas mejoran los tiempos de corrida cortos y ofrecen separación adecuada de estas clases de compuestos.

También se ensayaron los procedimientos descritos en los Anexos D y E para ver si se lograba la identificación de alguno de los productos. El procedimiento de sililación en la mayoría de los casos no dio el resultado esperado ya que se presentó un endurecimiento de las muestras al agregar el reactivo derivatizante (o sililante) MSTFA.

3.3 CROMATOGRAFÍA DE GAS

Se utilizó el cromatógrafo de gases Autosystem XL, Perkin-Elmer, con detector FID y que emplea Helio como gas de arrastre. La columna utilizada fue la PE-5 de diámetro 0.32 mm y longitud 30 m. En la siguiente tabla se muestran diferentes valores de los parámetros utilizados para el equipo:

Tabla 5. Parámetros utilizados para el cromatógrafo

HORNO				RAMPA °C/min	INYECTOR °C	DETECTOR °C	GAS ARRASTRE	FLUJO GAS psig
T1 °C	t1 min	T2 °C	t2 min					
55	1	240	6	40	275	250	He	4
100	1	250	5	7	250	300	He	7
80	0,5	250	5	30	200	300	He	8,5
80	0,5	250	5	30	200	300	He	10

Los dos primeros grupos de parámetros se obtuvieron de dos publicaciones sobre el tema: “Análisis de Ésteres de Ácidos Grasos Insaturados C-18” [38] y “Preparación y Análisis de FAMES (metil ésteres de ácidos grasos) por Esterificación y GC Capilar” [39] en los cuales se emplean columnas similares a la PE-5. Con estos valores no se obtuvo ningún resultado de identificación de algún componente.

Con los parámetros de los dos grupos restantes se logró la identificación de picos de metanol y al aumentar el flujo de gas de arrastre se obtuvieron picos adicionales. Los resultados se muestran a continuación.

Para estos experimentos se utilizaron beakers de 500 ml y la agitación se hizo con un agitador magnético de 7 cm. Se tomaron muestras de 2 ml, las cuales eran enfriadas inmediatamente para detener la reacción y se inyectaron muestras de 1µl al cromatógrafo cada 15 minutos. El tiempo de retención del metanol fue de 2,1 minutos y las corridas cromatográficas con una duración entre 11 y 15 minutos. De esta forma se realizaron los siguientes experimentos:

Experimento 1

Aceite: 200 ml (190,74 g)
Metanol: 96,577 ml (40 % peso, relación molar metanol / aceite 11,66:1)
NaOH: 2,8611 g (1,5% en peso)
Temperatura: 20 °C

Tabla 6. Resultados de cromatografía. Experimento 1

Tiempo (minutos)	Área de pico de metanol
0	5928702
15	7374176
30	8927365
45	8535539
60	7616062
75	5299337
90	4827942
105	5718679
120	5972318
135	5844055
∞	5870825

Se puede pensar que los dos primeros datos pueden estar errados debido a la poca homogenización que había al principio de la reacción. Los datos entre los minutos 30 y 90 muestran una disminución en la cantidad de metanol, la cual vuelve a aumentar en los 105 minutos de reacción.

Experimento 2

Aceite: 200 ml (190,74 g)
Metanol: 96,577 ml (40% en peso, relación molar metanol / aceite 11,66:1)
NaOH: 1,0974 g (1,5% en peso)
Temperatura: 22 °C

Tabla 7. Resultados de cromatografía. Experimento 2

Tiempo (minutos)	Área de pico de metanol
0	6066391
15	5465453
30	5172866
45	6068103
60	5640066
75	4697141
90	5010875
105	4678075
∞	4652005

A estas condiciones se puede notar que la cantidad de metanol disminuye en los primeros 30 minutos de reacción, aumenta y disminuye sucesivamente hasta los 105 minutos de reacción. Los cromatogramas correspondientes pueden ser observados en el Anexo F.

Experimento 3

Aceite:	200 ml	(190,74 g)
Metanol:	96,577 ml	(40% en peso, relación molar metanol / aceite 11,66:1)
NaOH:	1,0974 g	(1,5% en peso)
Temperatura:	35 °C	

Tabla 8. Resultados de cromatografía. Experimento 3

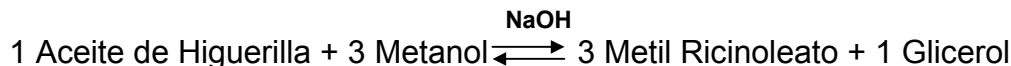
Tiempo (minutos)	Área de pico de metanol
0	9412207
5	7506033
10	5892157
15	4922791
30	7132955
45	5583282
60	6556423
75	6987418
90	6226481
∞	6238726

En este experimento se tomaron más muestras al principio de la reacción, disminuyendo la cantidad de metanol en los primeros quince minutos, pero siguiendo el mismo comportamiento que en el experimento anterior hasta los 90 minutos de reacción. Ver cromatogramas en el Anexo F.

Se hicieron además de los anteriores, otros experimentos en los cuales se observó el mismo comportamiento del metanol sin ninguna reproducibilidad en los resultados. En otros estudios que se han hecho sobre cinética de transesterificación de otros aceites con metanol se ha concluido que debido a que el anión metoxi tiene una alta polaridad, se puede promover su ataque sobre el carbono carbonilo del éster de una forma más rápida, provocando una rápida aparición del metil éster sin un correspondiente incremento y decremento rápido del diglicérido y monoglicérido. De acuerdo con el mecanismo de reacción establecido en el que las reacciones son reversibles se puede encontrar explicación a la rápida desaparición y aparición del metanol durante el tiempo de reacción, por lo que seguir este componente para determinar la cinética de la reacción se vuelve un poco complicado.

3.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO LÍMITE MEDIANTE PROPIEDADES FÍSICAS

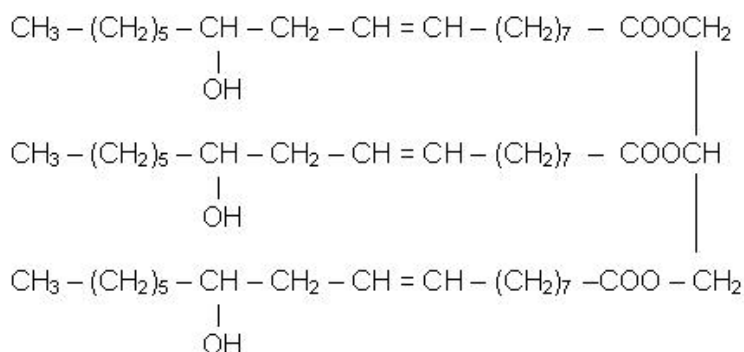
Teóricamente se necesita una relación estequiométrica 3:1 de metanol/aceite, pero para varios aceites transesterificados por catálisis básica se han obtenido altas conversiones con relaciones molares de metanol / aceite entre 6:1 y 12:1. En este caso se utilizó una relación 11,66:1 de metanol / aceite de higuera, con la cual se obtuvieron fracciones convertidas de aceite entre 96% y 98%.



Aceite: 481,2 g (481,2/932= 0,516 mol)
 Metanol: 192,5 g (192,5/32 = 6,016 mol)
 Limitante: 0,516/1=0,516 < 6,016/3=2,005

El peso molecular del aceite se tomó como el peso molecular de la triricinoleína, componente principal del aceite de higuera⁸ y cuya estructura es⁹:

Figura 11. Estructura del Aceite de Higuera



Teóricamente el reactivo limitante es el aceite de higuera. Se tomaron muestras cada cinco minutos durante los primeros quince minutos de reacción y cada quince minutos hasta completar noventa minutos. La toma de muestras se hizo de esta manera debido a que la reacción es más rápida en los primeros diez minutos.

El tiempo cero de la reacción se estableció cuando al mezclar el aceite y el metóxido de sodio se alcanzaba una homogenización completa, esto sucedió casi siempre a los tres minutos de haberse juntado los reactantes. Se hicieron nueve ensayos, cada uno con una réplica, de la siguiente manera:

⁸ Manual of Materia Medica and Pharmacology. Culbreth David M. R. www.meridianinstitute.com

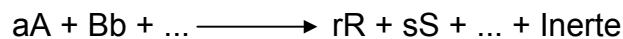
⁹ Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuera. Alfonso Conde. Lat. Am. J. Chem. Eng. & Appl. Chem. Vol. 4. 1974. Pág. 127.

Tabla 9. Parámetros utilizados en los experimentos

ENSAYO	CATALIZADOR (% Peso NaOH)	TEMPERATURA (°C)
1	0,7	20
2	0,7	22
3	0,7	35
4	1,0	20
5	1,0	22
6	1,0	35
7	1,5	20
8	1,5	22
9	1,5	35

3.4.1 Relación entre una propiedad física y la concentración ¹⁰

Un sistema reaccionante es una mezcla de muchos componentes y sus propiedades pueden ser aditivas.



Si λ = propiedad física,

$$\lambda = \lambda_A + \lambda_B + \dots + \lambda_R + \lambda_S + \dots + \lambda_M$$

La relación entre la propiedad física medida y la concentración debe ser lineal :

$$\lambda = f(C)$$

$$\lambda_A = \alpha n_A = \alpha(n_{A0} - x_A) \tag{3.1}$$

$$\lambda_B = \beta n_B = \beta\left(n_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right)x_A\right) \tag{3.2}$$

$$\lambda_R = \rho n_R \tag{3.3}$$

$$\lambda_S = \sigma n_S \tag{3.4}$$

Para el reactivo límite A:

$$\lambda_0 = \alpha n_{A0} + \beta n_{B0} + \dots + \rho n_{R0} + \sigma n_{S0} + \dots + \lambda_M \quad t = 0 \tag{3.5}$$

¹⁰ Procedimientos de Laboratorio de Cinética Química. OEA. 1970

$$\lambda_t = \alpha(n_{A0} - x_A) + \beta\left(n_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right)x_A\right) + \dots + \rho\left(n_{R0} + \left(\frac{r}{a}\right)x_A\right) + \sigma\left(n_{S0} + \left(\frac{s}{a}\right)x_A\right) \dots + \lambda_M \quad t = t \quad (3.6)$$

$$\lambda_\infty = \beta\left(n_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right)x_A\right) + \dots + \rho\left(n_{R0} + \left(\frac{r}{a}\right)x_A\right) + \sigma\left(n_{S0} + \left(\frac{s}{a}\right)x_A\right) \dots + \lambda_M \quad t \rightarrow \infty \quad (3.7)$$

Puesto que $n_{A0} = \alpha(n_{A0} - x_A) = 0$ cuando t tiende a infinito, entonces $n_{A0} = x_A$.

Restando (3.6) de (3.5) y (3.7) de (3.6):

$$\lambda_0 - \lambda_t = \alpha x_A + \beta\left(\frac{b}{a}\right)x_A + \dots - \rho\left(\frac{r}{a}\right)x_A - \sigma\left(\frac{s}{a}\right)x_A \quad (3.8)$$

$$\lambda_t - \lambda_\infty = \alpha(n_{A0} - x_A) + \beta\left(\frac{b}{a}\right)(n_{A0} - x_A) + \dots - \rho\left(\frac{r}{a}\right)(n_{A0} - x_A) - \sigma\left(\frac{s}{a}\right)(n_{A0} - x_A) \quad (3.9)$$

Restando (3.7) de (3.5):

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \alpha n_{A0} + \beta\left(\frac{b}{a}\right)n_{A0} + \dots - \rho\left(\frac{r}{a}\right)n_{A0} - \sigma\left(\frac{s}{a}\right)n_{A0} \quad (3.10)$$

Multiplicando y dividiendo (3.8) por a :

$$\lambda_0 - \lambda_t = \left(\frac{x_A}{a}\right)(\alpha a + \beta b + \dots - \rho r - \sigma s) \quad (3.11)$$

donde $\alpha a + \beta b + \dots - \rho r - \sigma s = M = \text{constante}$.

Ahora multiplicando y dividiendo (3.9) y (3.10) por a :

$$\lambda_t - \lambda_\infty = \left(\frac{(n_{A0} - x_A)}{a}\right)M \quad (3.12)$$

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \left(\frac{n_{A0}}{a}\right)M \quad (3.13)$$

Dividiendo (3.11) entre (3.13):

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = \frac{x_A}{n_{A0}} = X_A \quad \text{Fracción convertida de A} \quad (3.14)$$

Dividiendo (3.12) entre (3.13):

$$\frac{\lambda_t - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = \frac{n_{A0} - x_A}{n_{A0}} = \frac{n_A}{n_{A0}} \quad \text{Fracción no convertida de A} \quad (3.15)$$

$$X_A = \frac{x_A}{n_{A0}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (3.16)$$

A volumen constante:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (3.17)$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (3.18)$$

Donde C_A es la concentración del reactivo límite, C_{A0} su concentración inicial y X_A su fracción convertida.

3.4.2 Concentración de Aceite vs. tiempo a partir de la densidad

La concentración inicial de aceite se calculó de la siguiente manera:

Masa Aceite =	Volumen Aceite * Densidad Aceite
Masa Aceite =	500 ml * 0,9624 g/ml = 481,2 g
Moles Aceite =	Masa Aceite / Peso Molecular Aceite
Moles Aceite =	481,2 g / 932 g / gmol = 0,516 gmol

El volumen total medido de la solución de aceite y metanol es:

$$740,6 \text{ ml} = 0,7406 \text{ L}$$

Por lo tanto la concentración inicial de aceite es:

Moles Iniciales Aceite / Volumen Solución =	0,516 mol / 0,7406 L = 0,6967 mol/L
Peso picnómetro vacío	= 14,561 g
Volumen picnómetro	= 5,315 cm ³

Se realizaron 9 ensayos. Los tres primeros se hicieron con una concentración de catalizador de 0,7%, a tres temperaturas diferentes (20, 22 y 35°C).

Para los tres valores de temperatura la reacción es más rápida en los primeros 10 minutos, se vuelve lenta entre los 20 y 60 minutos y entre los 70 y 90 minutos el valor de la concentración de aceite se va estabilizando.

En los ensayos 4, 5 y 6 se aumentó la cantidad de catalizador a 1,0%, trabajando a las mismas tres temperaturas que en los tres primeros ensayos. Se obtuvo una fracción convertida de aceite del 98% en los tres ensayos.

En los ensayos 7, 8 y 9 se aumentó la concentración de catalizador a 1,5%. Se obtuvo una fracción convertida de aceite del 98% al igual que en los ensayos anteriores.

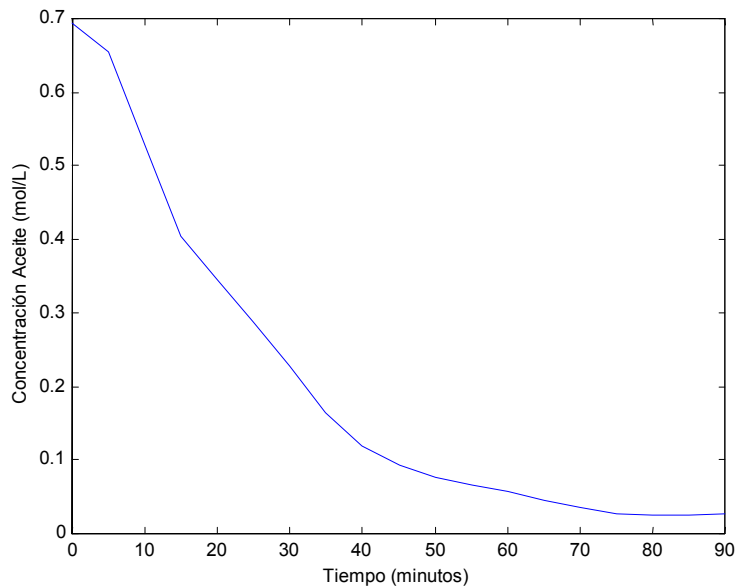
A continuación se muestran los datos obtenidos de medición de densidad y la fracción convertida y concentración de aceite calculadas a partir de estos datos tomados durante noventa minutos de reacción. También se muestra una gráfica de Concentración de Aceite vs. Tiempo, en la que se observa un buen comportamiento de disminución de esta concentración.

Se muestran los datos obtenidos para el Ensayo 1, el cual se realizó a temperatura ambiente y con una concentración de catalizador de 0,7%. Para los ocho ensayos restantes se presentan los resultados y las gráficas en el Anexo A.

Tabla 10. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 1

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9315	0,0000	0,6935
5	0,9306	0,0570	0,6539
10	0,9277	0,2405	0,5267
15	0,9249	0,4177	0,4038
30	0,9209	0,6709	0,2282
45	0,9178	0,8671	0,0922
60	0,9170	0,9177	0,0571
75	0,9163	0,9620	0,0263
90	0,9163	0,9620	0,0263

Figura 12. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 1



Se escogió la densidad por ser fácil de medir y por ser la que necesitaba menos cantidad de muestra. En el trabajo “Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuera” [19] se halló esta propiedad para el biodiesel obtenido; esto sirvió como parámetro de comparación con los datos que se obtuvieron a los 90 minutos de reacción, para considerar que la reacción se había completado. El índice de refracción no debe ser utilizado ya que se tiene una mezcla de más de dos compuestos.

En los ensayos a temperatura ambiente se puede notar al final de la reacción la separación de dos fases. La fase que queda en la parte inferior es más viscosa que la otra y por su apariencia se puede pensar que se trata de la glicerina y que en la otra fase queda el biodiesel producido.

Tabla 11. Cantidades obtenidas después de la reacción

ENSAYO	FASE SUPERIOR (ml)	FASE INFERIOR (ml)
1	610	113
2	714	—
3	715	—
4	630	100
5	718	—
6	714	—
7	650	76
8	717	—
9	718	—

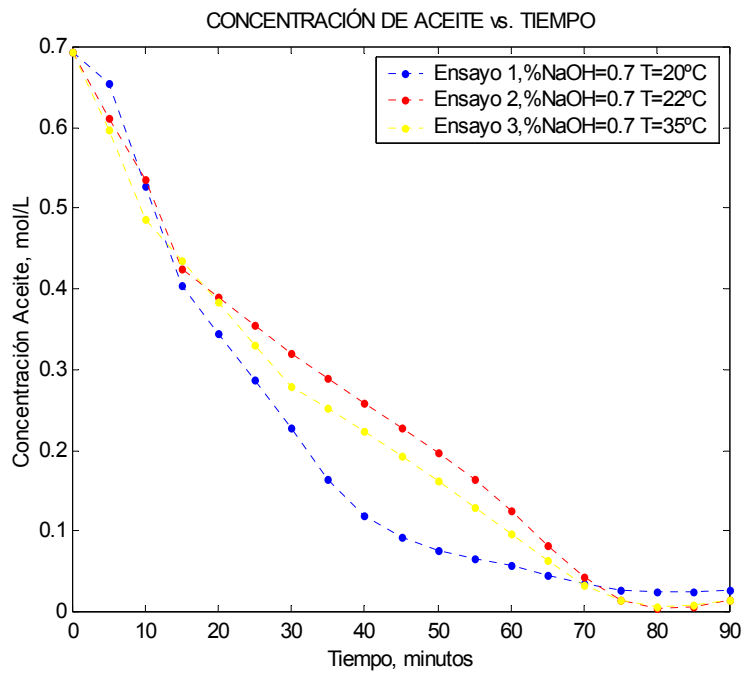
Los datos obtenidos para las réplicas se pueden ver en el Anexo B.

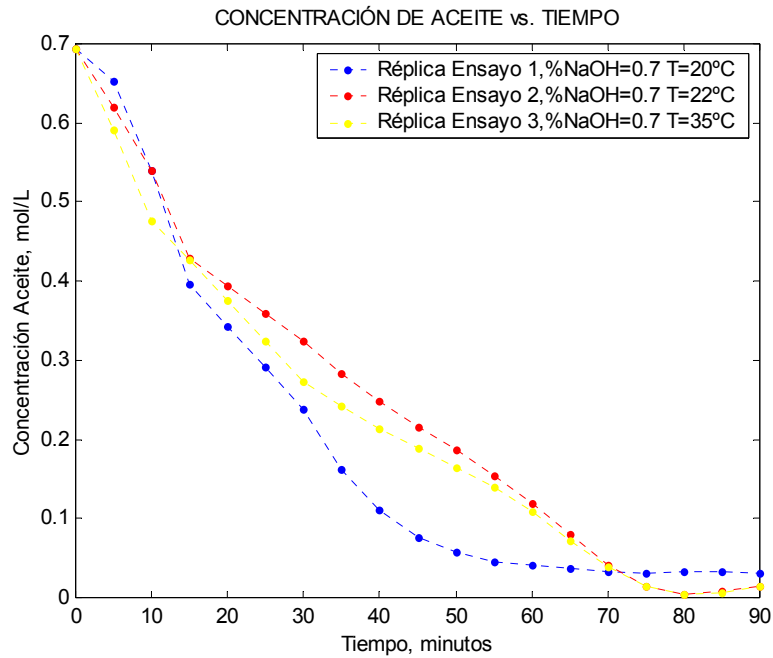
También se hicieron las siguientes gráficas para observar el efecto de la temperatura:

Figura 13. Efecto de la temperatura para los Ensayos 1, 2 y 3

Los tres primeros ensayos se hicieron con una concentración de 0.7% en peso de NaOH:

- Ensayo 1: 20°C
- Ensayo 2: 22°C
- Ensayo 3: 35°C





Se puede observar que la reacción se ve favorecida a bajas temperaturas. La curva inferior representa el experimento hecho a 20°C y es la que presenta mejor comportamiento.

Para los ensayos restantes y sus réplicas se pueden observar las gráficas en el Anexo B.

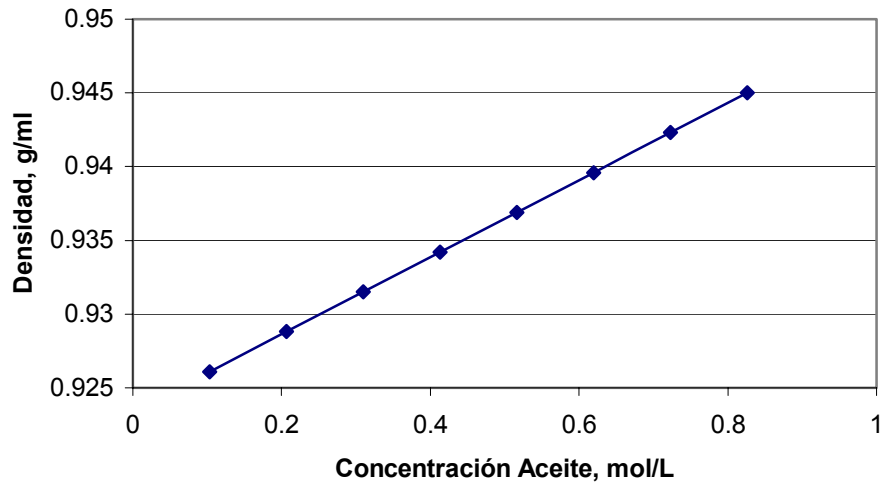
3.4.3 Curvas de Calibración

Se realizaron curvas de calibración haciendo diferentes tipos de mezclas de aceite, metanol y biodiesel obtenido (sin glicerina). Se prepararon mezclas de 10 ml para medir su densidad como se muestra a continuación:

Tabla 12. Resultados Mezcla 1

Aceite		Metanol		Biodiesel		Densidad g/ml
% Peso	g	% Vol	ml	% Vol	ml	
80	7,6992	10	1,0	10	1,0	0,9450
70	6,7368	15	1,5	15	1,5	0,9423
60	5,7744	20	2,0	20	2,0	0,9396
50	4,8120	25	2,5	25	2,5	0,9369
40	3,8496	30	3,0	30	3,0	0,9342
30	2,8872	35	3,5	35	3,5	0,9315
20	1,9248	40	4,0	40	4,0	0,9288
10	0,9624	45	4,5	45	4,5	0,9261

Figura 14. Concentración de Aceite vs. Densidad



La concentración de aceite (reactivo límite de la reacción) se relaciona linealmente con la densidad, condición principal para seguir el transcurso de la reacción mediante propiedades físicas.

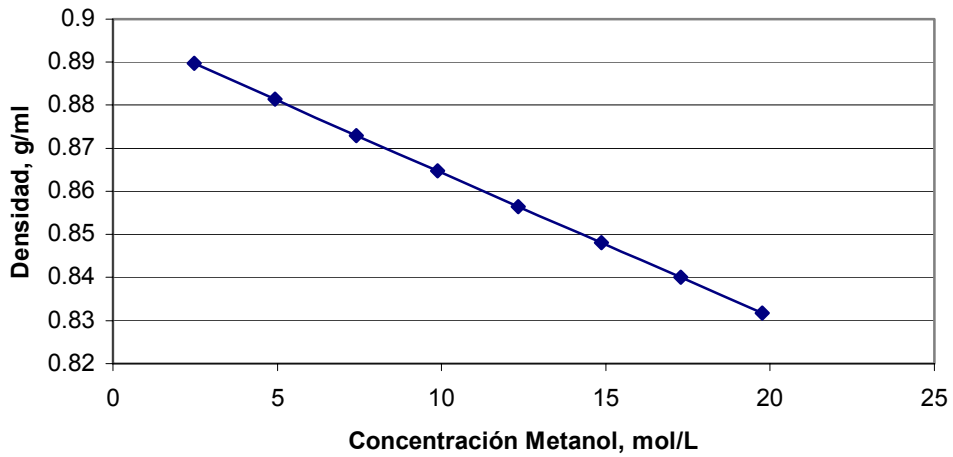
El coeficiente de correlación para la regresión lineal es $r^2 = 0,999999993$.

La ecuación de la recta es $y = 0,026147709x + 0,923399813$.

Tabla 13. Resultados Mezcla 2

Aceite		Metanol		Biodiesel		Densidad g/ml
% Peso	G	% Vol	ml	% Vol	ml	
10	0,9624	80	8	10	1,0	0,8318
15	1,4436	70	7	15	1,5	0,8401
20	1,9248	60	6	20	2,0	0,8481
25	2,4060	50	5	25	2,5	0,8564
30	2,8872	40	4	30	3,0	0,8647
35	3,3684	30	3	35	3,5	0,8730
40	3,8496	20	2	40	4,0	0,8814
45	4,3308	10	1	45	4,5	0,8897

Figura 15. Concentración de Metanol vs. Densidad



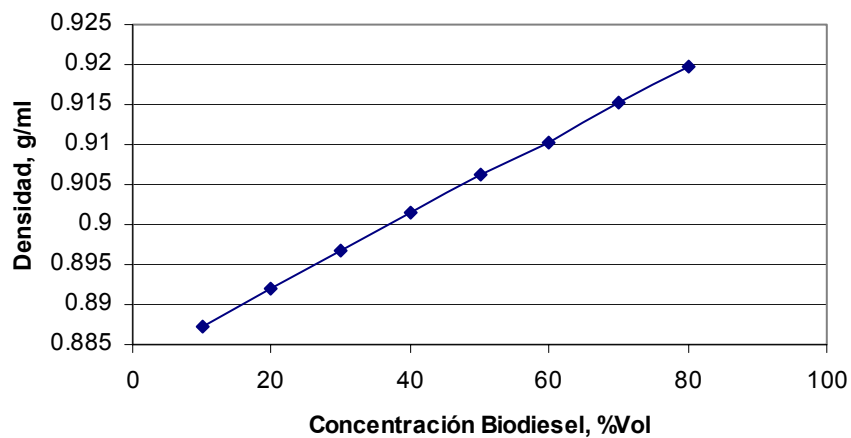
La concentración de metanol también es lineal con la medida de la densidad.

$$r^2 = -0,999989229 \quad y = -0,003347415x + 0,897863758$$

Tabla 14. Resultados Mezcla 3

Aceite		Metanol		Biodiesel		Densidad g/ml
% Peso	g	% Vol	ml	% Vol	ml	
10	0,9624	10	1,0	80	8	0,9197
15	1,4436	15	1,5	70	7	0,9153
20	1,9248	20	2,0	60	6	0,9103
25	2,4060	25	2,5	50	5	0,9063
30	2,8872	30	3,0	40	4	0,9015
35	3,3684	35	3,5	30	3	0,8968
40	3,8496	40	4,0	20	2	0,8920
45	4,3308	45	4,5	10	1	0,8872

Figura 16. Concentración de Biodiesel vs. Densidad



La concentración de biodiesel también se relaciona en forma lineal con la densidad.

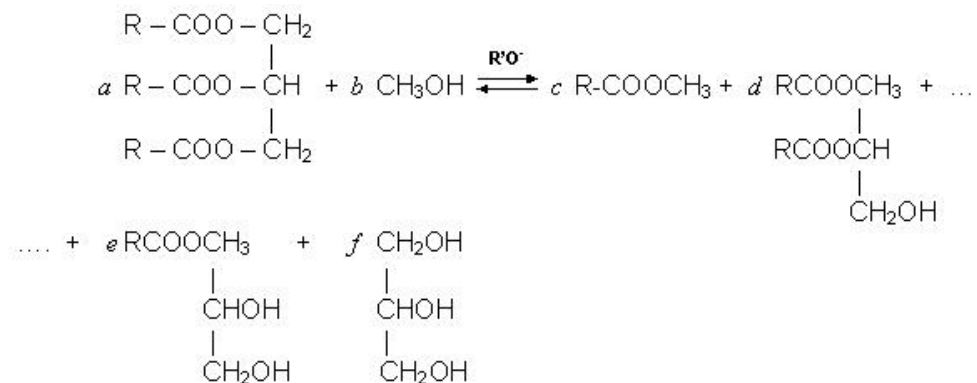
$$r^2 = 0,999817871$$

$$y = 0,000463452x + 0,882782143$$

3.5 MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OTROS COMPONENTES

Al observar la ecuación de velocidad para la producción de metil ricinoleato, se puede deducir que la información de la concentración de triglicérido no es suficiente si se quieren hallar las constantes de velocidad para dicha ecuación, por esta razón se debe acudir a las relaciones que ofrece la estequiometría¹¹ y para eso se tiene la siguiente reacción:

Figura 16. Estequiometría de la reacción de transesterificación



Donde:

d, e : di- y monoglicéridos
 f : glicerol

De la anterior reacción se pueden obtener las siguientes relaciones:

$$3a = c + 2d + e \tag{3.19}$$

$$b = d + 2e + 3f \tag{3.20}$$

$$b = c \tag{3.21}$$

Como la reacción se debe efectuar a volumen constante:

De (3.16):

$$[\text{DG}] = [\text{R}'\text{OH}] - 2[\text{MG}] - 3[\text{G}] \text{ y reemplazando (3.21) en (3.20):}$$

¹¹ Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuierilla. Alfonso Conde. Lat. Am. J. Chem. Eng & Appl. Chem. Vol 4. 1974. Pág. 130 - 131.

$$[DG] = [MR] - 2[MG] - 3[G] \quad (3.22)$$

De (3.15):

$$[TG]_0 - [TG] = (1/3)[MR] + (2/3)[DG] + (1/3)[MG]$$

Reemplazando:

$$[DG]: [TG]_0 - [TG] = (1/3)[MR] + (2/3)[MR] - (4/3)[MG] - (6/3)[G] + (1/3)[MG]$$

$$[TG]_0 - [TG] = [MR] - [MG] - 2[G] \quad (3.23)$$

De las ecuaciones (3.22) y (3.23) solo se conocen los valores de $[TG]_0$ y $[TG]$, por lo tanto se debe buscar la manera de conocer la concentración de $[MR]$ o $[G]$ ya que están presentes en las dos ecuaciones. Como no se pudo identificar el metil ricinoleato por cromatografía, se sugiere un procedimiento para conocer la concentración de glicerol durante el tiempo de reacción:

1. Tomar la muestra de la mezcla reaccionante y agregar ácido acético diluido para parar la reacción.
2. Evaporar el exceso de metanol.
3. Transferir la mezcla restante a un embudo de separación para permitir la separación del glicerol de los ésteres (2 horas). Se debe notar la claridad de los ésteres.
4. Lavar el glicerol disuelto en los ésteres dos veces con solución de ácido acético. Se mezclan los dos lavados y se estima el contenido de glicerol en el lavado total separadamente.

Separando $[G]$, en la mezcla de reacción quedaría: Metil Éster, Diglicérido, Monoglicérido y Triglicérido que no ha reaccionado, lo cual permite establecer otra ecuación:

$$[MR] + [DG] + [MG] + [TG]_{\text{no rxnó}} = [\text{ESTERES}] \quad (3.24)$$

Despejando:

$$[MR] = [\text{ESTERES}] - [DG] - [MG] - [TG]_{\text{no rxnó}} \quad (3.25)$$

Reemplazando (3.25) en (3.22):

$$[DG] = [\text{ESTERES}] - [DG] - [MG] - [TG]_{\text{no rxnó}} - 2[MG] - 3[G]$$

$$[\text{ESTERES}] = 2[\text{DG}] + 3[\text{MG}] + 3[\text{G}] + [\text{TG}]_{\text{no rxnó}} \quad (3.26)$$

Reemplazando (3.25) en (3.23):

$$[\text{TG}]_0 - [\text{TG}] = [\text{ESTERES}] - [\text{DG}] - [\text{MG}] - [\text{TG}]_{\text{no rxnó}} - [\text{MG}] - 2[\text{G}]$$

$$[\text{TG}]_0 - [\text{TG}] = [\text{ESTERES}] - [\text{DG}] - 2[\text{MG}] - [\text{TG}]_{\text{no rxnó}} - 2[\text{G}] \quad (3.27)$$

De las ecuaciones (3.26) y (3.27) se pueden conocer [ESTERES], [G], [TG]₀, [TG] y [TG]_{no rxnó}. Los dos últimos midiendo propiedades físicas ya que se puede conocer lo que se convierte y lo que no se convierte de aceite. Conociendo estos valores quedarían dos ecuaciones con dos incógnitas [DG] y [MG] las cuales se pueden resolver fácilmente.

El método sugerido fue utilizado en el trabajo “Methanolysis of Castor and Groundnut Oils” [7] para estimar la cantidad de glicerol producido en la metanólisis de estos dos aceites. Para estimar la cantidad de glicerol que se va produciendo a lo largo de la reacción, este método puede llegar a ser largo y tedioso, pero con equipo y personal suficiente puede ser realizable y así se tendría toda la información de concentraciones necesaria para hallar las constantes de la ecuación de velocidad de reacción.

4. CONCLUSIONES

El mecanismo de reacción para la transesterificación del aceite de higuera con metanol e hidróxido de sodio como catalizador, consta de tres reacciones reversibles consecutivas, de las que puede decirse que: Las reacciones directas pueden ser de pseudo-primero o segundo orden dependiendo de la relación molar alcohol / aceite empleada para efectuar un estudio cinético. Las reacciones inversas pueden ser de segundo orden.

Con respecto a las constantes de equilibrio para las tres reacciones principales se puede esperar que la de la tercera reacción sea la de mayor valor, debido a que las moléculas son más pequeñas, esta es la reacción con mayor posibilidad de que ocurra. El valor de las constantes de velocidad depende de la concentración de catalizador y de la temperatura de reacción.

En la transesterificación con catalizador alcalino generalmente se necesitan relaciones molares de alcohol / aceite entre 6:1 y 12:1. En este trabajo se utilizó una relación 11:1, es decir, un exceso de metanol del 40%, con el cual se obtuvieron fracciones convertidas de aceite entre 0,96 y 0,98. No se hicieron variaciones en este parámetro, ya que se obtuvieron buenos resultados con este valor (el 40% de metanol fue una de las condiciones óptimas encontradas en el trabajo previo "Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuera" [19]), pero vale la pena aclarar que para encontrar la cinética de la reacción se deben realizar experimentos variando esta relación, ya que influye considerablemente sobre el orden de la misma.

Aunque no se pudo seguir la evolución del producto principal (metil ricinoleato) por cromatografía, se logró medir la concentración del reactivo límite de la reacción, el triglicérido, midiendo la densidad y se pudo observar su comportamiento a tres niveles de concentración de catalizador y a tres niveles de temperatura. La disminución de la concentración de aceite con el tiempo presenta un buen comportamiento.

En los ensayos 1, 2 y 3 se observó que la reacción es endotérmica y se ve favorecida a bajas temperaturas. Con una concentración de NaOH de 0,7% se obtienen fracciones convertidas de aceite de 0,96 a 20°C, 0,97 a 22°C y 0,98 a 35°C. Los ensayos 4, 5 y 6 se hicieron con una concentración de NaOH del 1%; en el ensayo 4, el cual se realizó a temperatura ambiente, se obtuvo la fracción convertida más alta: 0,9882. En los ensayos 5 y 6 las fracciones convertidas fueron un poco más bajas. Los ensayos 7, 8 y 9 se realizaron a una concentración de 1,5%, obteniendo fracciones convertidas de aceite muy parecidas.

La metanólisis del aceite de higuera procedió de mejor manera a temperatura ambiente y a una concentración de catalizador de 1%. Estas condiciones no concuerdan con las condiciones óptimas encontradas en el trabajo "Obtención de Biodiesel a partir del Aceite de Higuera" (22°C y 1,5% NaOH), pero debe tenerse en cuenta que el aceite utilizado fue de distinta procedencia en ambos casos.

En los experimentos en los cuales se determinó la disminución de concentración de aceite se pudo encontrar que al mezclar los reactantes (aceite y metóxido de sodio), estos se tardaban tres minutos para que su mezcla fuera homogénea, por lo que se escogió este tiempo como un tiempo cero para iniciar la toma de datos. El tiempo final de la reacción fue a los noventa minutos y se determinó cuando el valor de las propiedades físicas medidas se hacía constante. También se midieron las propiedades en un tiempo infinito, datos necesarios para calcular la fracción convertida de aceite, los cuales fueron muy similares a los tomados en el minuto noventa de reacción, lo que quiere decir que en este tiempo la reacción si se había completado.

Para examinar el método cromatográfico para la identificación de los productos de la reacción se ensayaron dos columnas disponibles recomendadas para los tipos de sustancias a tratar. Con ninguna se lograron buenos resultados, aunque se ensayaron varios métodos para el cromatógrafo.

Se ensayó una técnica de derivatización de las muestras, la cual no dio el resultado esperado, pues se presentó un endurecimiento de las muestras por lo que se optó por inyectar las muestras al cromatógrafo sin dicho tratamiento, lográndose la identificación del metanol más no del metil éster producido. Seguir la concentración del metanol no es viable para hallar la cinética de la reacción debido al comportamiento que presenta por su alta polaridad y debido también a la reversibilidad de todas las reacciones que componen el esquema estudiado.

En varios experimentos hechos para ensayar el método cromatográfico, hubo producción de jabón, pues se presentó formación de gel. Este hecho se puede atribuir a que en la época en la que se hicieron estos ensayos hubo mucha humedad y como ya se ha dicho el agua causa formación de jabón, el cual consume el catalizador y reduce su eficiencia.

El tiempo de retención del metanol en las corridas cromatográficas de algunos experimentos nunca fue igual, a medida que las muestras eran introducidas el tiempo de retención iba aumentando. Esto puede deberse a que el aceite que no había reaccionado se iba quedando almacenado en la columna e iba provocando que esta fuera disminuyendo su eficiencia.

5. RECOMENDACIONES

De acuerdo con el comportamiento observado para el metanol, el cual provoca una aparición rápida del éster y debido a que las reacciones consecutivas podrían no explicar este hecho sin la aparición de intermedios podría tenerse en cuenta la modificación del esquema cinético de tal manera que se ajusten bien los datos de concentración que se obtengan.

Aunque se realizó una neutralización al aceite antes de la transesterificación debido a su valor de acidez mayor que uno, se recomienda determinar durante la reacción la cantidad de jabón que se pueda formar por la reacción entre el hidróxido de sodio y el alcohol y así estimar de manera más exacta la concentración de glicerol y de los ésteres formados, utilizando el método recomendado ya que no se pudo seguir la concentración del metil éster.

Las columnas cromatográficas ensayadas para este estudio fueron: La PE-WAX, recomendada para aceites y la PE-5, recomendada para ésteres metílicos de ácidos grasos, sin obtener buenos resultados. Se recomienda utilizar otras columnas; por ejemplo, en el trabajo “Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuera” [3] con catalizador ácido, se utilizó una columna de 12 pies de longitud, rellena con Chromosorb 102 (80/100 mesh) con la que lograron identificar el producto principal (metil ricinoleato). En la “Cinética de Transesterificación del Aceite de Soya” [2] se utilizó una columna capilar de sílica de 1,8x0,32 mm SE-30, con la cual identificaron el metil éster de aceite de soya, además de los productos intermedios.

En otros estudios acerca de cromatografía de gas para la identificación de los productos de la reacción de transesterificación de aceites vegetales se han utilizado columnas cortas para obtener una buena separación de ésteres y glicéridos, lo cual puede ser una buena sugerencia ya que el aceite de higuera contiene además del ácido ricinoléico otros ácidos y aunque en pequeña cantidad pueden aparecer sus productos e interferir con los productos principales buscados.

Como la columna PE-5 tiene un rango de temperatura más amplio que el que se puede trabajar para el horno en el cromatógrafo empleado en este estudio, es posible que aumentando esta temperatura la columna dé el resultado esperado.

En el pretratamiento de las muestras se utilizó un reactivo sililante (MSTFA) para lograr una mejor identificación del metil éster y productos intermedios en el cromatógrafo.

El MSTFA fue escogido ya que su consumo se reduce cuando se emplea en vez de BSTFA y el calentamiento no es necesario cuando se adiciona piridina como catalizador, pero este reactivo no dio los resultados esperados, ya que al ser agregado a las muestras estas se endurecían. Esta sustancia se ve afectada muy rápidamente al ponerse en contacto con la humedad del ambiente, por lo que debe ser manipulado bajo ciertas condiciones¹².

Es muy importante establecer un esquema de experimentación para hallar la cinética de la reacción que permita obtener la información necesaria para resolver las ecuaciones que se tienen para encontrar finalmente las constantes de velocidad y el orden de la cinética.

Para obtener mejores resultados en la cromatografía de gas se puede hacer una purificación de los ésteres obtenidos haciendo una destilación bajo presión reducida.

Como la consecución de los patrones cromatográficos de los productos intermedios (Diricinoleína y Monoricinoleína) es difícil (este aceite es de composición poco común), la identificación de estos productos por cromatografía también lo es, ya que es imposible desligar los picos correspondientes. Debido a esto se debe encontrar esta información con la ayuda de la estequiometría de la reacción. Esta información cuantitativa es útil tanto para hallar la cinética de la reacción así como también para saber la cantidad de contaminantes (mono- y diglicéridos) que contiene el biodiesel (producto de interés) y su calidad como sustituto del combustible diesel en automotores.

Se recomienda estimar la cantidad de glicerol mediante su separación, ya que al utilizar el método común de cuantificación por oxidación, pueden ser oxidadas otras sustancias presentes en la mezcla.

¹² Ver MSDS (Material Safety Data Sheet) en el anexo G.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MA, Fangrui. HANNA, Milford A. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*. Vol 70. 1999. Pág. 1 – 15.
- [2] FREEDMAN, Bernard y Otros. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*. Vol 63. 1986. Pág. 1375 – 1380.
- [3] CONDE C., Alfonso. WENZEL, Leonard A. Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuera. *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry (LAJCEAC)*. Vol 4. 1974. Pág. 125 – 141.
- [4] FREEDMAN, B. y Otros. Variables affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAOCS*. Vol 61. 1984. Pág. 1638 – 1643.
- [5] MA, Fangrui y Otros. The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow. *Bioresource Technology*. Vol 69. 1999. Pág. 289 – 293.
- [6] GOERING, C. E. y Otros. Fuel properties of Eleven Vegetable Oils. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers (ASAE)*. Vol 25. 1982. Pág. 1472 – 1477 y 1483.
- [7] BELLIBAL, S. S. KANE, J. G. Methanolysis of Castor and Groundnut Oils. *The Indian Oil and Soap Journal*. Vol 29. 1961. Pág. 219 – 225.
- [8] PLANK, Christina. LORBEER, Eberhard. Simultaneous Determination of Glycerol and Mono– Di– and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol 697. 1995. Pág. 461 – 468.
- [9] FREEDMAN, B. y Otros. Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromatography. *JAOCS*. Vol 63. 1986. Pág. 1370 – 1375.
- [10] ERAS, Jordi y Otros. Cholorotrimethylsilane as a Reagent for Gas Chromatography Analysis of Fats and Oils. *Journal of Chromatography A*. Vol 918. 2001. Pág. 227 – 232.
- [11] BRADSHAW, G. B. MEULY W. C. Preparation of Detergents. *US Patent* 2. 1944. Pág. 360 – 844.

- [12] TRENT, W. R. Process of Treating Fatty Glycerides. US Patent 2. 1945. Pág. 383 – 632.
- [13] ALLEN, H. D. ROCK, G. KLINE, W. A. Process for Treating Fats and Fatty oils. US Patent 2. 1945. Pág. 383 – 579.
- [14] WIMMER, T. Preparation of Esters of Fatty Acids with Short – Chain Alcohols. Austrian AT. 1992b. Pág. 349 – 571.
- [15] STERN, R. HILLION, G. ROUXEL J. J. Improved Process for the Production of Esters from Fatty Substances Having a Natural Origin.
- [16] MA. F. Biodiesel Fuel: The Transesterification of Beef Tallow. PhD Dissertation. Biological Systems Engineering. University of Nebraska . Lincoln.
- [17] MA. F. CLEMENTS, L. D. HANNA, M. A. The Effects of Catalyst Free Fatty Acids and Water on transesterification of Beef Tallow. ASAE 41. 1998a. Pág. 1261 – 1264.
- [18] MA. F. CLEMENTS, L. D. HANNA, M. A. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 37. 1998b. Pág. 3678 – 3771.
- [19] MORENO, José Leoncio. GUTIÉRREZ Clemencia. Obtención de Biodiesel a partir de Aceite de Higuierilla. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Junio de 2002.
- [20] GALEANO C., G. A. Caracterización y Evaluación de 34 Entradas de Higuierilla (*Ricinus Communis*). Tesis. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 1992.
- [21] LOTT, John N. A. y Otros. Mineral Reserves in Castor Beans: The Dry Seed. Plant Physiology. Vol 69. 1982. Pág. 829 – 833.
- [22] CULBRETH, David M. R. A Manual of Materia Medica and Pharmacology. www.meridianinstitute.com/echerb/Files/classics/culbre1/cul-r.html.
- [23] www.indiangyan.com/books/therapybooks/Herbs That Health/castor seeds.html
- [24] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. VCH mbH, Weinheim. 1987. Pág. 254 – 257.
- [25] www.aldrich-models.rcplanet.com/castor.htm.

- [26] MUNIYAPPA, Praveen R. y Otros. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. Bioresource Technology. Vol 56. 1996. Pág. 19 – 24.
- [27] MITTELBACH, Martin. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel. Bioresource Technology. Vol 56. 1996. Pág. 7 – 11.
- [28] GOODRUM, John W., EITEMAN, Mark A. Physical Properties of Low Molecular Weight Triglycerides for the Development of Bio-diesel Fuel Models. Bioresource Technology. Vol 56. 1996. Pág. 55 – 60.
- [29] SUPELCO. Bulletin 855B: Analyzing Fatty Acids by Capillary Gas Chromatography. Sigma-Aldrich Co. 1998. Pág. 1 – 11.
www.sigma-aldrich.com.
- [30] VICENTE A., Madrid. Métodos Oficiales de Análisis de los Alimentos. AMV Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 1994. Pág. 250 – 257.
- [31] LAWSON, Harry. Aceites y Grasas Alimentarios. Tecnología, Utilización y Nutrición. Editorial Acribia S. A. España. 1994.
- [32] www.cyberlipid.org/index.htm
- [33] www.biodiesel.com.ar/articulos/laopinion/asp.htm.
- [34] www.viarural.com.ar
- [35] www.sagpya.mecon.gov.ar
- [36] www.journeytoforever.org/energiaweb/aleks.htm
- [37] www.bcr.com.ar
- [38] DUNCAN, Wayne. GC/IR/MS Analysis of C-18 Unsaturated Fatty Acid Esters. IRD Application Brief. Hewlett Packard.
- [39] Giffin Kristin M. y otros. Application Note 288-357. Preparation and Analysis of FAMES by Automated Esterification/Capillary GC. Mayo 1996.
- [40] OEA. Procedimientos de Laboratorio de Cinética Química. 1970.

ANEXOS

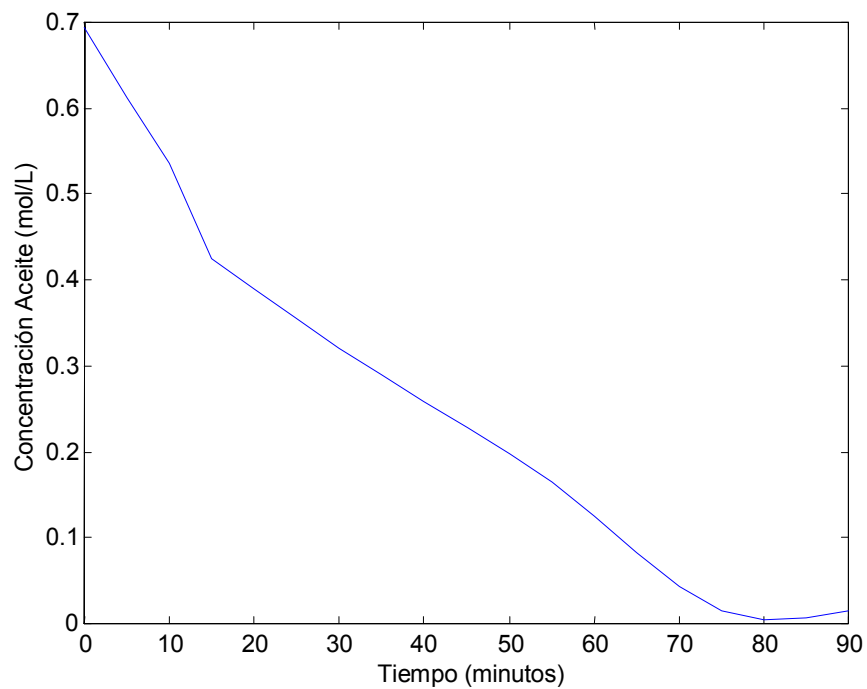
ANEXO A. MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE

ENSAYO 2: % peso NaOH = 0,7
Temperatura = 22°C

Tabla 15. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 2

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9358	0,0000	0,6935
5	0,9336	0,1170	0,6124
10	0,9315	0,2287	0,5349
15	0,9285	0,3883	0,4242
30	0,9257	0,5372	0,3209
45	0,9232	0,6702	0,2287
60	0,9204	0,8191	0,1254
75	0,9174	0,9787	0,0148
90	0,9174	0,9787	0,0148

Figura 17. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 2

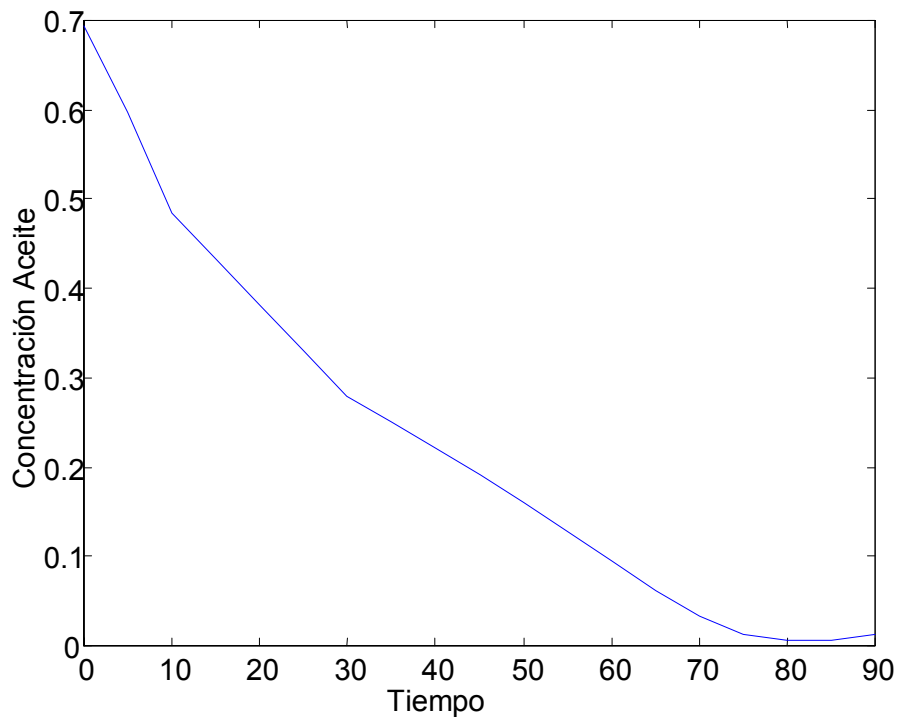


ENSAYO 3: % peso NaOH = 0,7
Temperatura = 35°C

Tabla 16. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 3

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9394	0,0000	0,6935
5	0,9366	0,1393	0,5969
10	0,9334	0,2985	0,4865
15	0,9319	0,3731	0,4347
30	0,9274	0,5970	0,2795
45	0,9249	0,7214	0,1932
60	0,9221	0,8607	0,0966
75	0,9197	0,9801	0,0138
90	0,9197	0,9801	0,0138

Figura 18. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 3

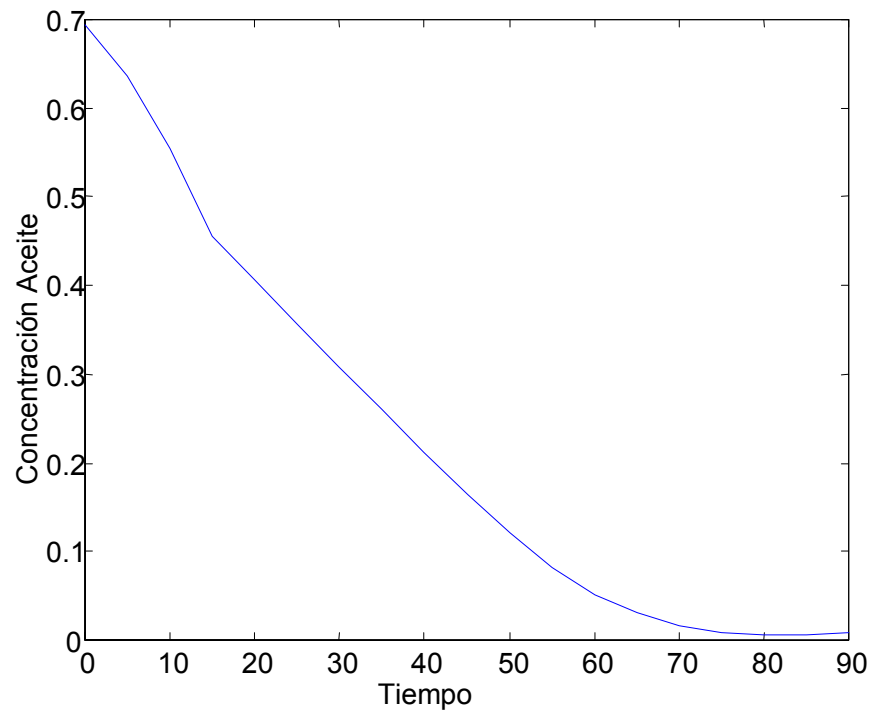


ENSAYO 4: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 20°C

Tabla 17. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 4

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9430	0,0000	0,6935
5	0,9409	0,0827	0,6361
10	0,9379	0,2008	0,5542
15	0,9343	0,3425	0,4560
30	0,9289	0,5551	0,3085
45	0,9236	0,7638	0,1638
60	0,9195	0,9252	0,0519
75	0,9179	0,9882	0,0081
90	0,9179	0,9882	0,0081

Figura 19. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 4

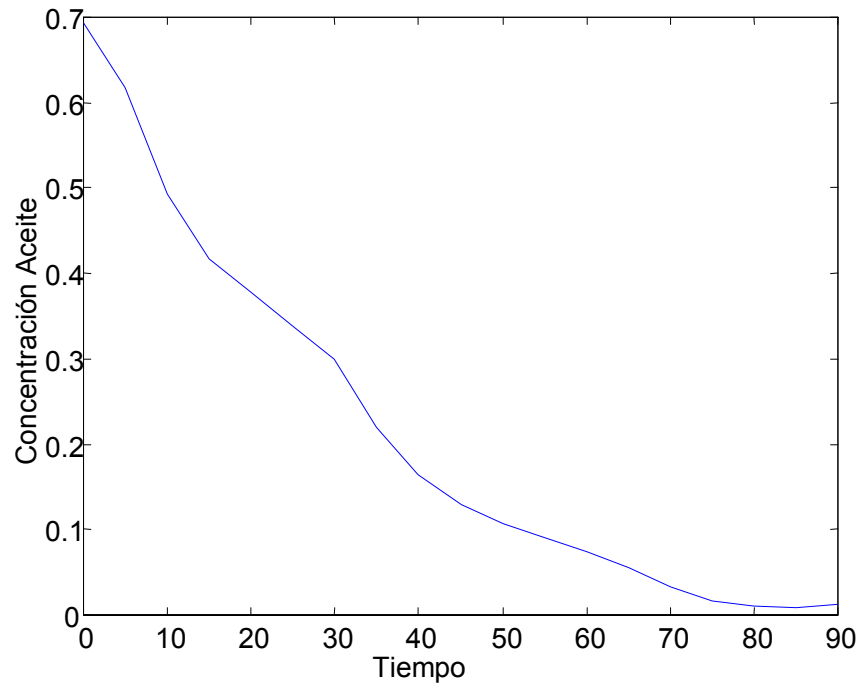


ENSAYO 5: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 22°C

Tabla 18. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 5

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9428	0,0000	0,6935
5	0,9402	0,1079	0,6187
10	0,9358	0,2905	0,4920
15	0,9332	0,3983	0,4173
30	0,9291	0,5685	0,2992
45	0,9232	0,8133	0,1295
60	0,9213	0,8921	0,0748
75	0,9193	0,9751	0,0173
90	0,9191	0,9834	0,0115

Figura 20. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 5

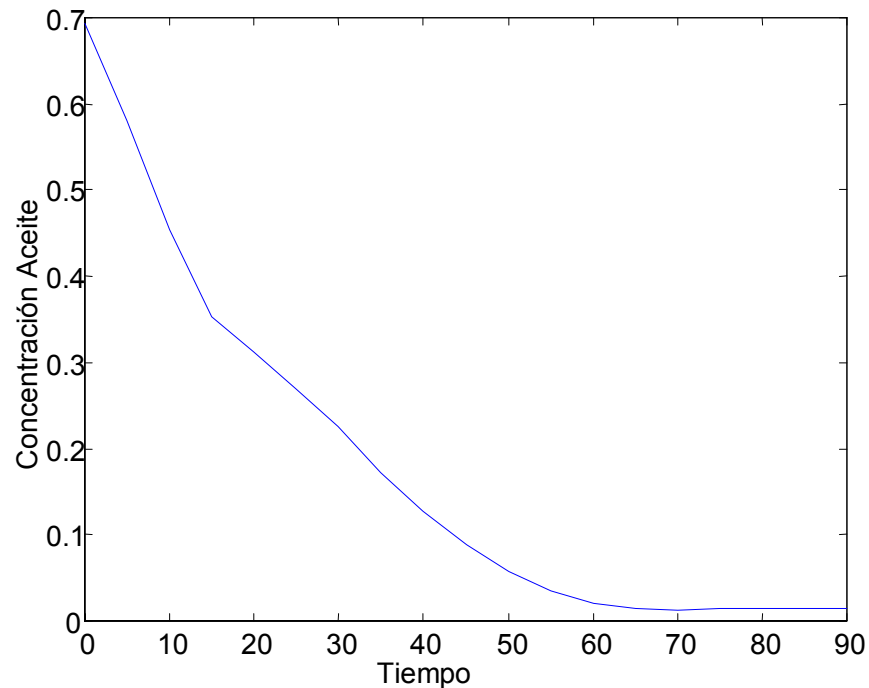


ENSAYO 6: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 35°C

Tabla 19. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 6

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9477	0,0000	0,6935
5	0,9445	0,1633	0,5802
10	0,9409	0,3469	0,4529
15	0,9381	0,4898	0,3538
30	0,9345	0,6735	0,2264
45	0,9306	0,8724	0,0885
60	0,9287	0,9694	0,0212
75	0,9185	0,9796	0,0141
90	0,9185	0,9796	0,0141

Figura 21. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 6

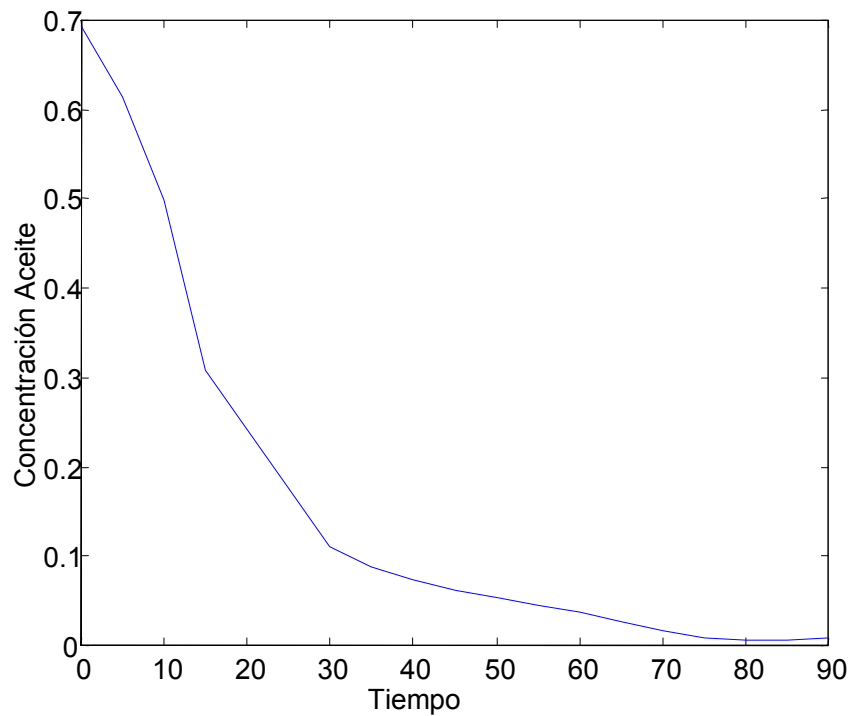


ENSAYO 7: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 20°C

Tabla 20. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 7

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9409	0,0000	0,6935
5	0,9381	0,1138	0,6146
10	0,9340	0,2805	0,4990
15	0,9272	0,5569	0,3073
30	0,9202	0,8415	0,1099
45	0,9185	0,9106	0,0620
60	0,9176	0,9471	0,0367
75	0,9166	0,9878	0,0085
90	0,9166	0,9878	0,0085

Figura 22. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 7

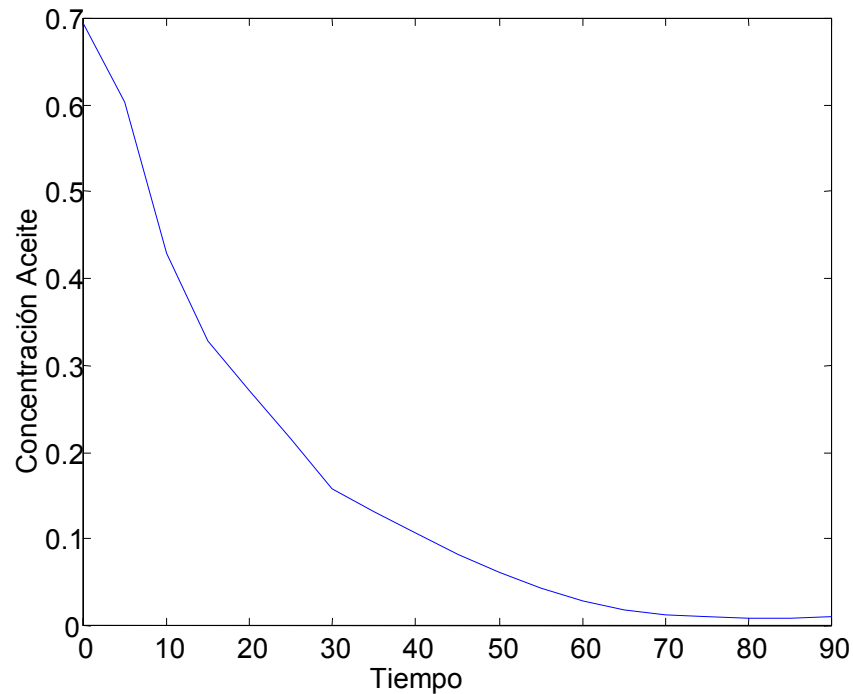


ENSAYO 8: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 22°C

Tabla 21. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 8

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9383	0,0000	0,6935
5	0,9355	0,1284	0,6044
10	0,9300	0,3807	0,4295
15	0,9268	0,5275	0,3277
30	0,9215	0,7706	0,1591
45	0,9191	0,8807	0,0827
60	0,9174	0,9587	0,0286
75	0,9168	0,9862	0,0096
90	0,9168	0,9862	0,0096

Figura 23. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 8

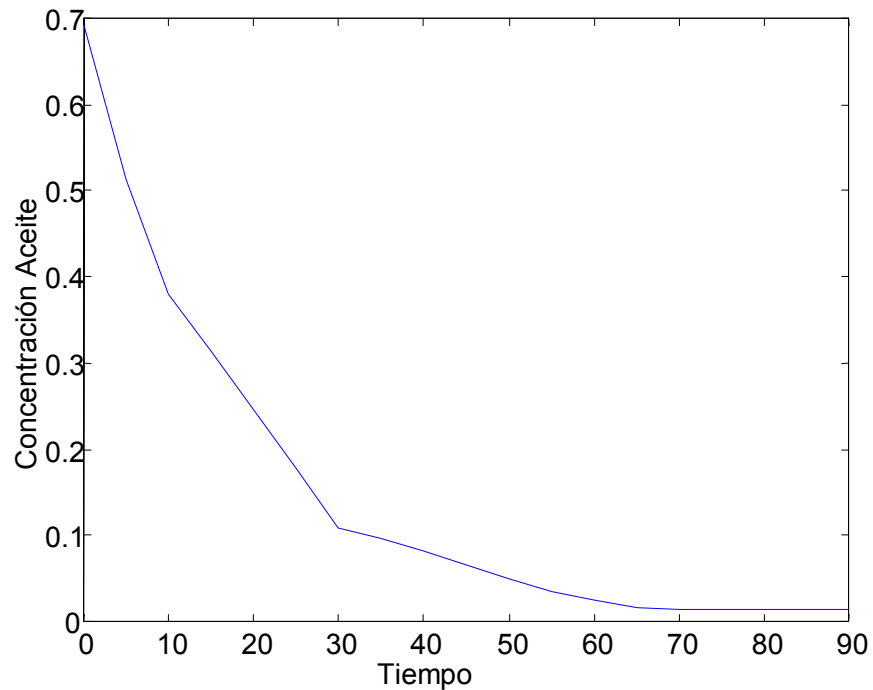


ENSAYO 9: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 35°C

Tabla 22. Resultados de concentración de aceite. Ensayo 9

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9524	0,0000	0,6935
5	0,9471	0,2611	0,5124
10	0,9432	0,4532	0,3792
15	0,9413	0,5468	0,3143
30	0,9353	0,8424	0,1093
45	0,9340	0,9064	0,0649
60	0,9328	0,9655	0,0239
75	0,9325	0,9803	0,0137
90	0,9325	0,9803	0,0137

Figura 24. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Ensayo 9



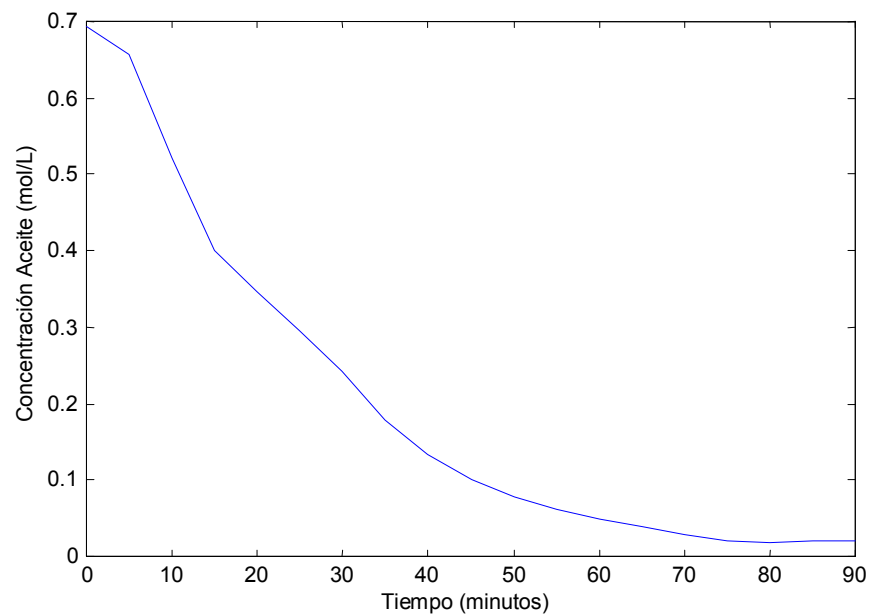
ANEXO B. RÉPLICAS DE LA MEDICIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ACEITE

REPLICA ENSAYO 1: % peso NaOH = 0,7
Temperatura = 20°C

Tabla 23. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 1

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9313	0,0000	0,6935
5	0,9304	0,0584	0,6530
10	0,9279	0,2208	0,5404
15	0,9247	0,4286	0,3963
30	0,9212	0,6558	0,2387
45	0,9176	0,8896	0,0766
60	0,9168	0,9416	0,0405
75	0,9166	0,9545	0,0315
90	0,9166	0,9545	0,0315

Figura 25. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 1

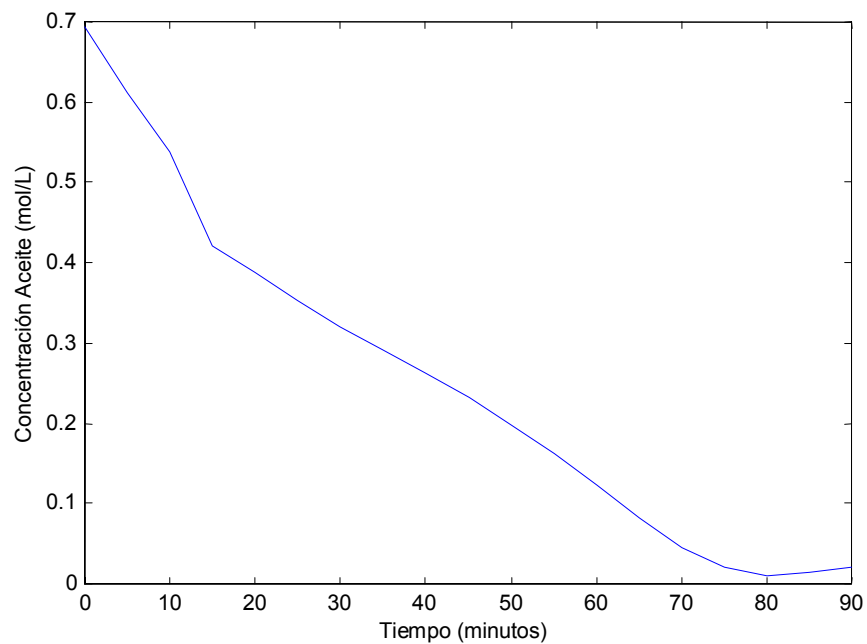


REPLICA ENSAYO 2: % peso NaOH = 0,7
Temperatura = 22°C

Tabla 24. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 2

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9358	0,0000	0,6935
5	0,9338	0,1075	0,6189
10	0,9317	0,2204	0,5406
15	0,9287	0,3817	0,4288
30	0,9259	0,5323	0,3243
45	0,9230	0,6882	0,2162
60	0,9204	0,8279	0,1193
75	0,9176	0,9785	0,0149
90	0,9176	0,9785	0,0149

Figura 26. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 2

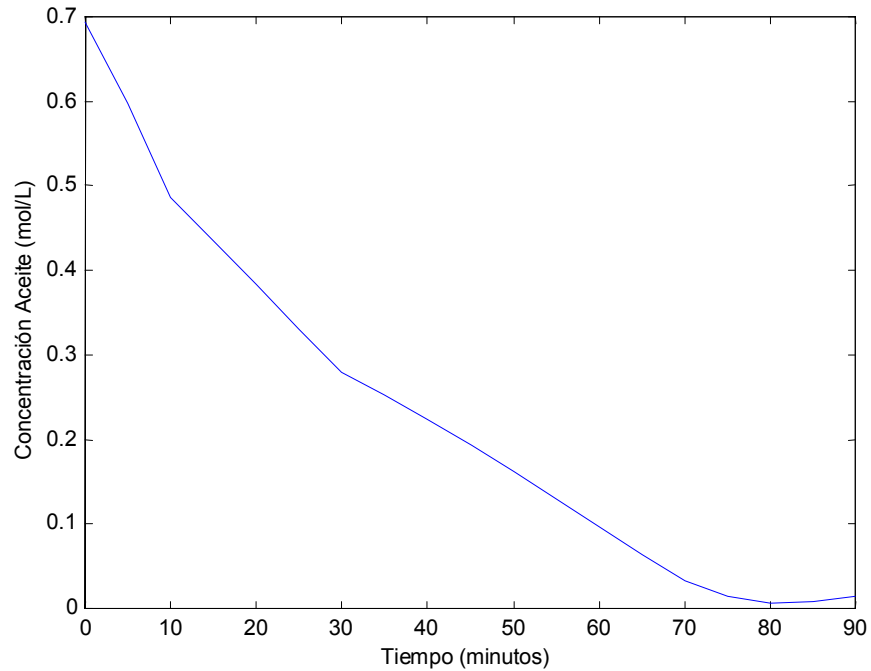


REPLICA ENSAYO 3: % peso NaOH = 0,7
Temperatura = 35°C

Tabla 25. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 3

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9396	0,0000	0,6935
5	0,9366	0,1463	0,5920
10	0,9332	0,3122	0,4770
15	0,9317	0,3854	0,4262
30	0,9272	0,6049	0,2740
45	0,9247	0,7268	0,1895
60	0,9223	0,8439	0,1082
75	0,9195	0,9805	0,0135
90	0,9195	0,9805	0,0135

Figura 27. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 3

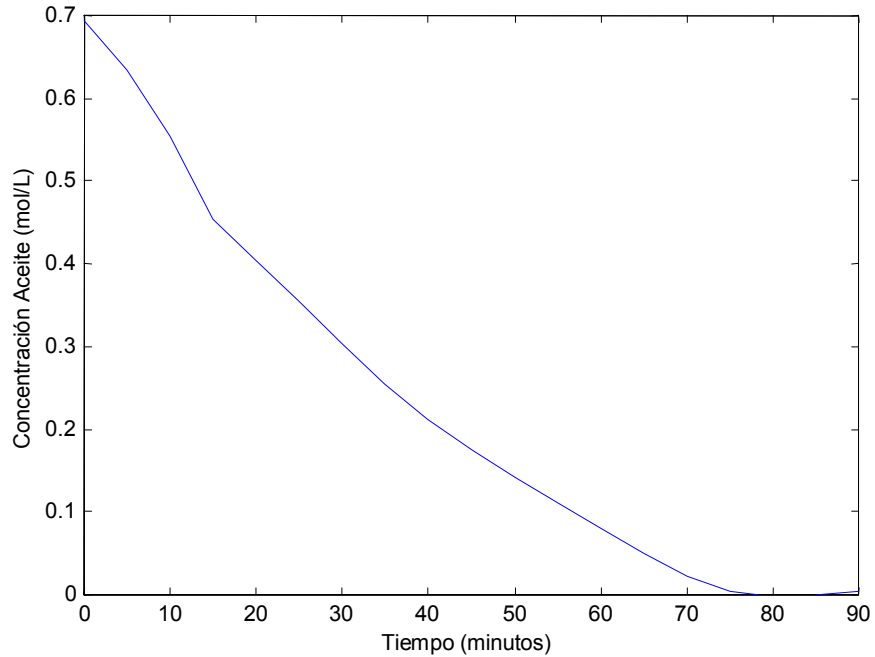


REPLICA ENSAYO 4: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 20°C

Tabla 26. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 4

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fración Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9430	0,0000	0,6935
5	0,9405	0,0984	0,6253
10	0,9379	0,2008	0,5542
15	0,9341	0,3504	0,4505
30	0,9289	0,5551	0,3085
45	0,9236	0,7638	0,1638
60	0,9197	0,9173	0,0573
75	0,9178	0,9842	0,0055
90	0,9178	0,9842	0,0055

Figura 28. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 4

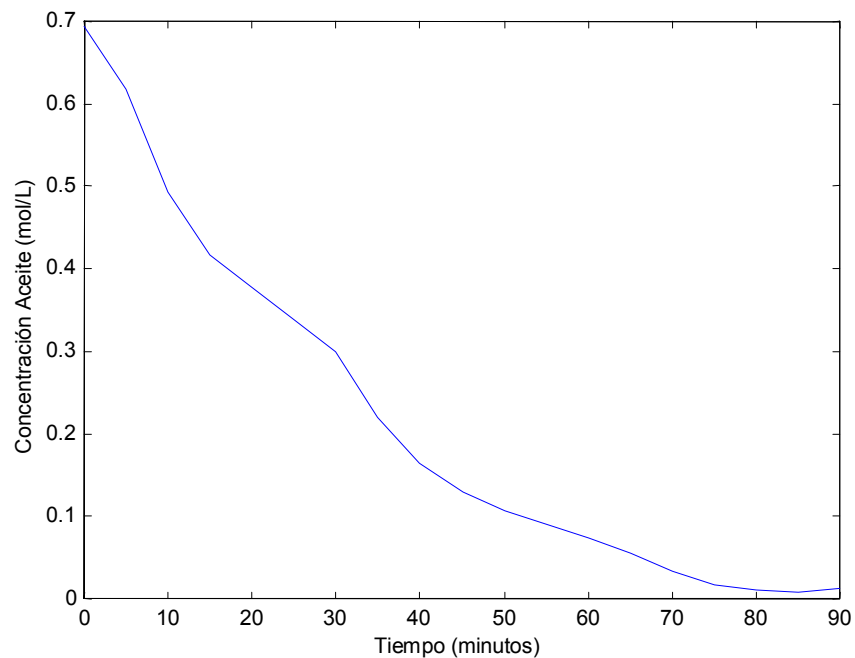


REPLICA ENSAYO 5: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 22°C

Tabla 27. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 5

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fración Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9431	0,0000	0,6935
5	0,9402	0,1179	0,6117
10	0,9356	0,3049	0,4820
15	0,9330	0,4106	0,4087
30	0,9289	0,5772	0,2932
45	0,9232	0,8089	0,1325
60	0,9213	0,8862	0,0789
75	0,9189	0,9837	0,0113
90	0,9189	0,9837	0,0113

Figura 29. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 5

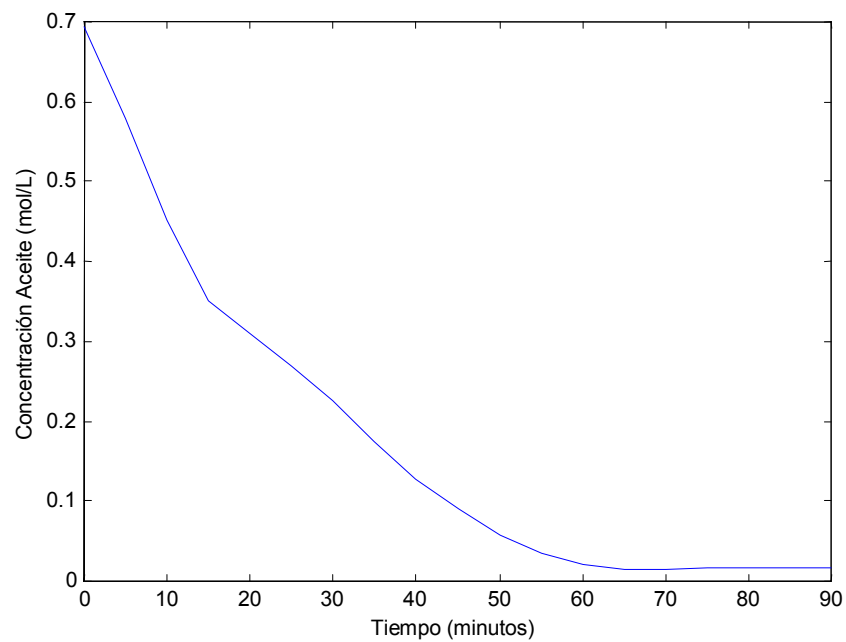


REPLICA ENSAYO 6: % peso NaOH = 1,0
Temperatura = 35°C

Tabla 28. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 6

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fracción Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9479	0,0000	0,6935
5	0,9447	0,1616	0,5814
10	0,9411	0,3434	0,4553
15	0,9379	0,5050	0,3433
30	0,9347	0,6667	0,2311
45	0,9304	0,8838	0,0806
60	0,9285	0,9798	0,0140
75	0,9284	0,9848	0,0105
90	0,9284	0,9848	0,0105

Figura 30. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 6

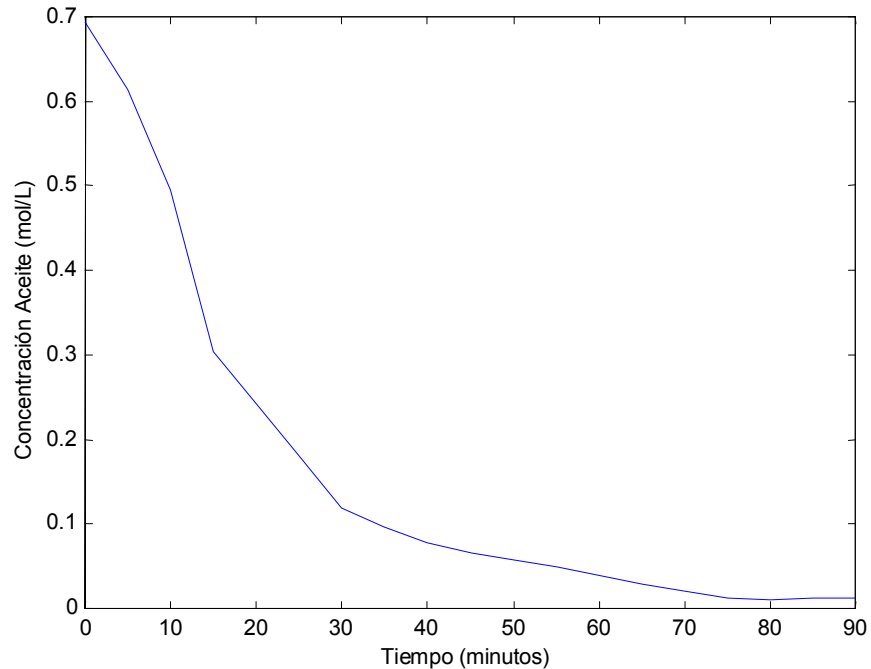


REPLICA ENSAYO 7: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 20°C

Tabla 29. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 7

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fración Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9407	0,0000	0,6935
5	0,9379	0,1143	0,6142
10	0,9338	0,2816	0,4982
15	0,9270	0,5592	0,3057
30	0,9202	0,8367	0,1132
45	0,9183	0,9143	0,0594
60	0,9178	0,9347	0,0453
75	0,9166	0,9796	0,0028
90	0,9166	0,9796	0,0028

Figura 31. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 7

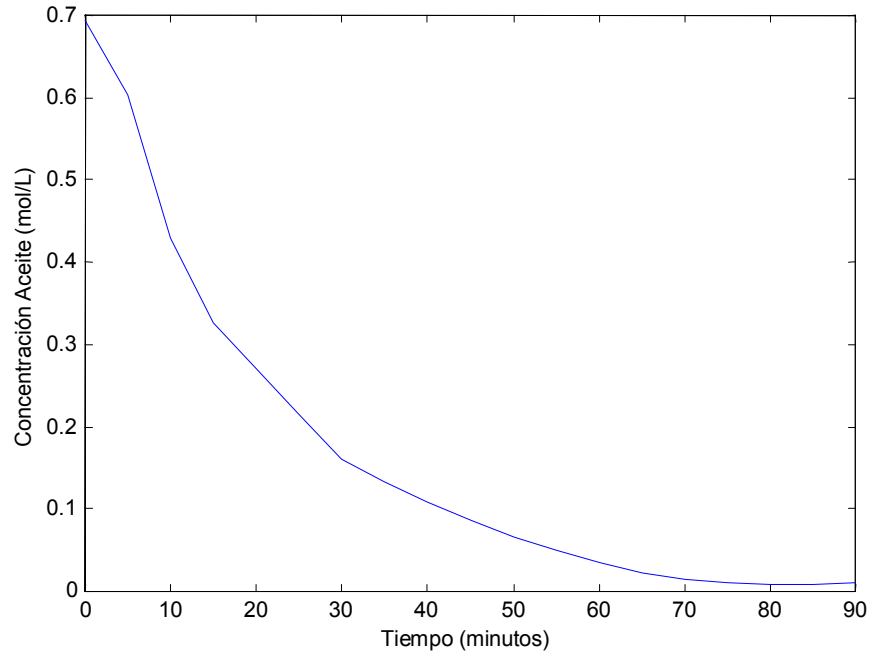


REPLICA ENSAYO 8: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 22°C

Tabla 30. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 8

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fración Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9385	0,0000	0,6935
5	0,9351	0,1531	0,5859
10	0,9302	0,3739	0,4307
15	0,9268	0,5270	0,4658
30	0,9217	0,7671	0,1615
45	0,9193	0,8767	0,0855
60	0,9174	0,9635	0,0253
75	0,9168	0,9775	0,0156
90	0,9168	0,9775	0,0156

Figura 32. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 8



REPLICA ENSAYO 9: % peso NaOH = 1,5
Temperatura = 35°C

Tabla 31. Resultados de concentración de aceite. Réplica Ensayo 9

Tiempo (min)	Densidad (g/ml)	Fración Convertida de Aceite	Concentración de Aceite (mol/L)
0	0,9522	0,0000	0,6935
5	0,9469	0,2663	0,5088
10	0,9430	0,4623	0,3729
15	0,9415	0,5377	0,3206
30	0,9351	0,8593	0,0976
45	0,9341	0,9095	0,0628
60	0,9328	0,9749	0,0174
75	0,9326	0,9849	0,0035
90	0,9326	0,9849	0,0035

Figura 33. Concentración de Aceite vs. Tiempo. Réplica Ensayo 9

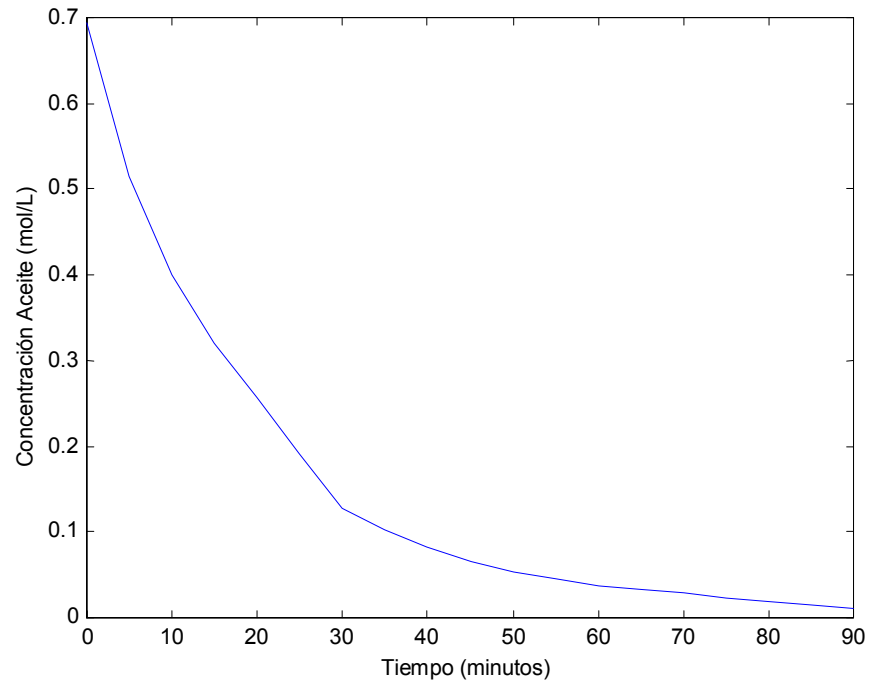


Tabla 32. Cantidades obtenidas después de la reacción. Réplicas

ENSAYO	FASE SUPERIOR (ml)	FASE INFERIOR (ml)
1	612	116
2	713	—
3	716	—
4	628	103
5	716	—
6	717	—
7	652	79
8	715	—
9	719	—

Figura 34. Efecto de la Temperatura. Ensayos 4, 5 y 6 y Réplicas

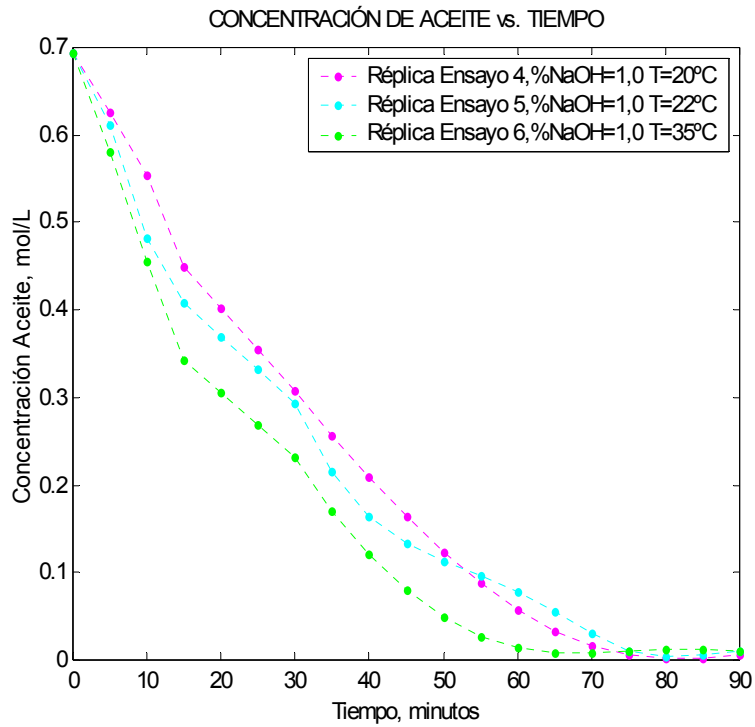
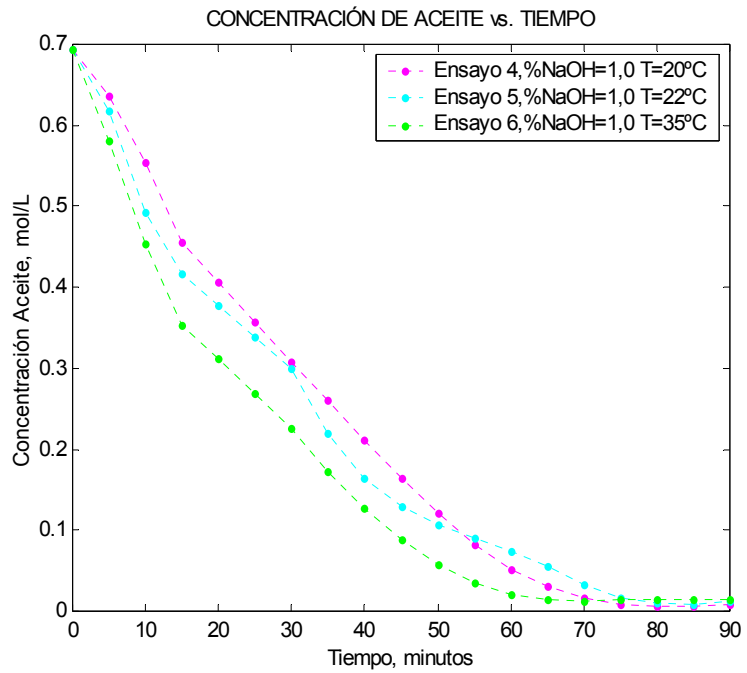
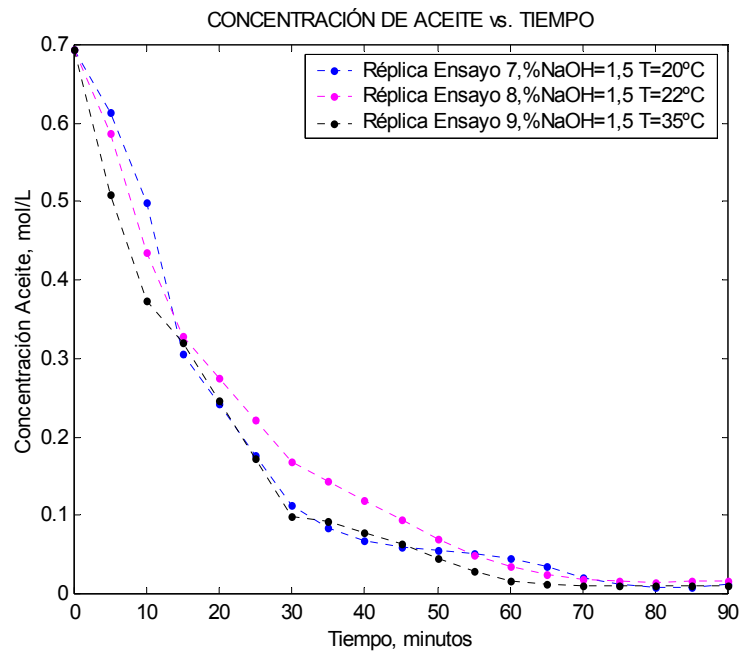
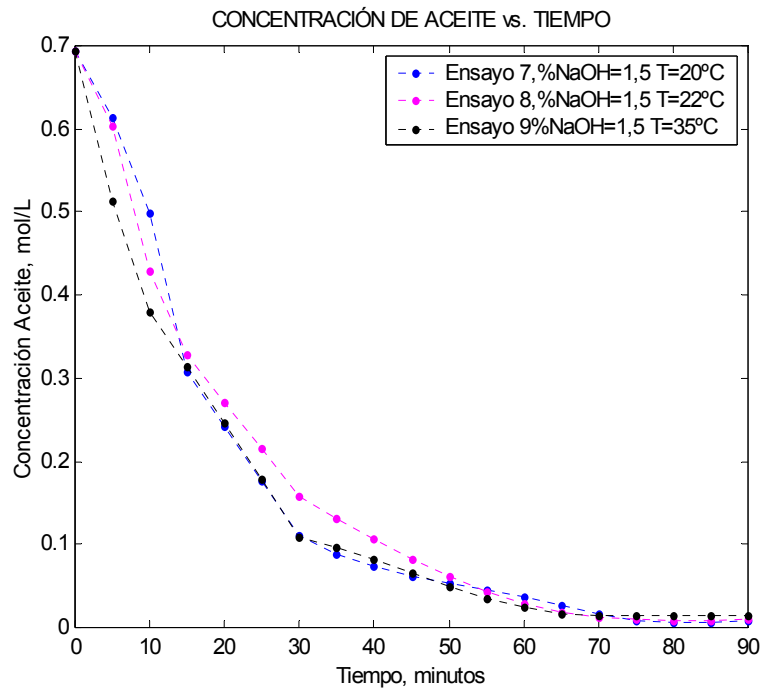


Figura 35. Efecto de la Temperatura. Ensayos 7, 8 y 9 y Réplicas



ANEXO C. FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN



REACTOR MULTIPROPÓSITO Y TERMOSTATO



ANEXO D. PROCEDIMIENTO DE SILILACIÓN

El aceite de higuera está compuesto principalmente por el triglicérido del ácido ricinoléico o triricinoleína en un 90%. Este ácido es el único que presenta un grupo hidroxilo (-OH) en su molécula, por lo que desligar los picos de cada producto intermedio y del triglicérido mismo en los cromatogramas puede ser complicado. En algunas investigaciones sobre metil ésteres de otros aceites [8], [9], [10], [39] se ha utilizado un tratamiento de sililación antes de realizar la cromatografía con buenos resultados.

El tratamiento de sililación es el siguiente:

A cada muestra de 2 ml tomada en los intervalos de tiempo especificados anteriormente, se adiciona el estándar interno (previamente preparado a partir de los patrones cromatográficos) en proporción directa a la cantidad de muestra tomada. Se agita cada muestra y se adiciona luego el reactivo sililante (N-metil-N-(trimetil)sililtrifluoroacetamida) con agitación constante; se adiciona piridina para evitar el calentamiento de las muestras y se deja reposar por 15 min a temperatura ambiente.

Este mismo tratamiento debe efectuarse a los estándares de calibración.

Una vez transcurridos los 15 minutos, se efectúa la extracción con hexano de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo E.

ANEXO E. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN

A cada muestra tomada de 2 ml se agrega entre 5 ml y 6 ml de hexano de calidad cromatográfica, se calienta la mezcla suavemente sin dejar hervir mientras se agita dando un movimiento de rotación durante uno o dos minutos. A continuación se agrega una solución acuosa saturada de cloruro sódico en cantidad suficiente para situar la capa de hexano en la parte superior. Esta disolución debe ser limpia y transparente. Se toma entre 2 ml y 3 ml de esta disolución con una pipeta y se trasvasa a un tubo de ensayo con tapa para su conservación hasta que se lleven a cabo los análisis (no más de 24 horas después de realizado el procedimiento). Esta disolución puede ser inyectada directamente en el cromatógrafo.

ANEXO F. CROMATOGRAMAS

EXPERIMENTO 2

Este experimento fue realizado con los siguientes parámetros:

Aceite:	200 ml	(190,74 g)
Metanol:	96,577 ml	(40% en peso, relación molar metanol / aceite 11,66:1)
NaOH:	1,0974 g	(1,5% en peso)
Temperatura:	22 °C	

Para el cromatógrafo se utilizaron los siguientes parámetros:

Horno:	Temperatura 1 = 80°C	Tiempo 1 = 0,5 minutos
	Temperatura 2 = 250°C	Tiempo 2 = 5 minutos
Programación:	30 °C/min	
Inyector:	200 °C	
Detector:	300 °C	
Gas de Arrastre:	Helio	
Presión de gas:	8,5 psig	

Con este valor de flujo de gas se obtuvieron dos cromatogramas muy parecidos en los minutos 45 y 60 de reacción. En próximos experimentos se puede intentar de nuevo con estas mismas condiciones, ya que evidentemente se dio la aparición de algún producto.

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:11 AM

Sample Name :

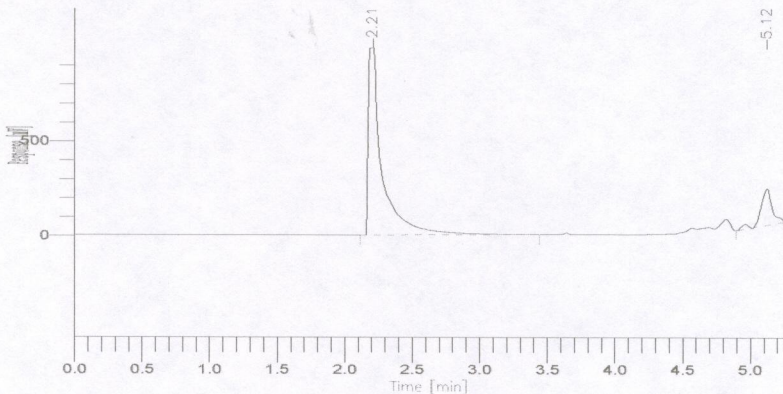
Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001M.RAW Date: 23/07/2002 2:15 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BI	Area/Height
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00	----	----
1	2.213		7132955.81	997115.63	85.92	0.00	BB	7.15
2	5.122		1169201.80	192745.64	14.08	0.00	BB	6.07
			8302157.61	1.19e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:18 AM

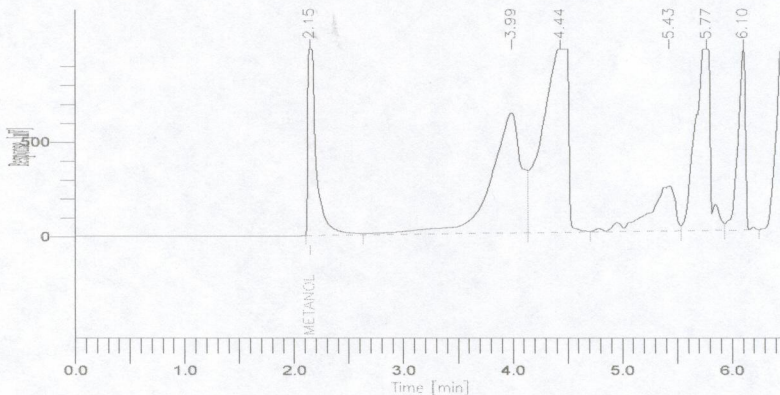
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001B.RAW Date: 22/07/2002 4:56 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	EL	Area/Height
1	2.149	metanol	5465453.57	994114.29	10.57	0.00	BV	5.50
2	3.988		12583812.52	635145.95	24.34	0.00	VV	19.82
3	4.436		13858735.37	968722.69	30.67	0.00	VV	16.37
4	5.428		3982618.77	237483.29	7.72	0.00	VV	16.81
5	5.769		9375850.80	958029.11	18.13	0.00	VV	9.79
6	6.101		4434898.30	955363.82	8.58	0.00	VB	4.64
			51713370.32	4.75e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:19 AM

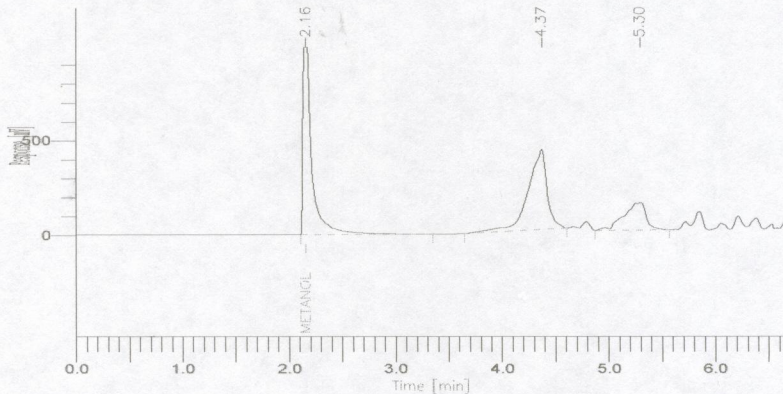
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001C.RAW Date: 22/07/2002 5:08 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height [s]
1	2.164	metanol	5903406.77	988386.35	44.51	0.00	BB	5.97
2	4.373		5234182.14	421072.96	39.46	0.00	BB	12.43
3	5.296		2125631.55	145939.61	16.03	0.00	BB	14.57
			13263220.45	1.56e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:20 AM

Sample Name :

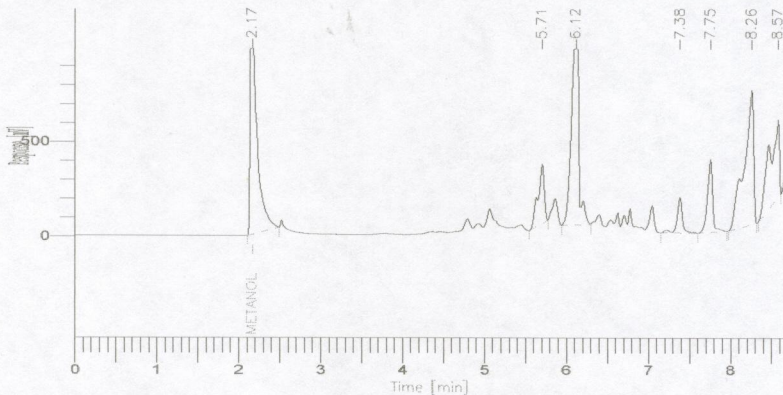
Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001D.RAW Date: 22/07/2002 5:20 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV·s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height
1	2.171	metanol	6567744.85	981164.97	24.72	0.00	BB	6.69
2	5.705		1672304.97	311349.62	6.29	0.00	BB	5.37
3	6.117		6536580.69	930295.00	24.60	0.00	BB	7.03
4	7.383		842152.60	186405.13	3.17	0.00	BB	4.52
5	7.754		1708612.06	384348.37	6.43	0.00	BB	4.45
6	8.256		5651897.40	708207.18	21.27	0.00	BB	7.98
7	8.574		3590553.25	413518.60	13.51	0.00	BB	8.68
			26569845.83	3.92e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:21 AM

Sample Name :

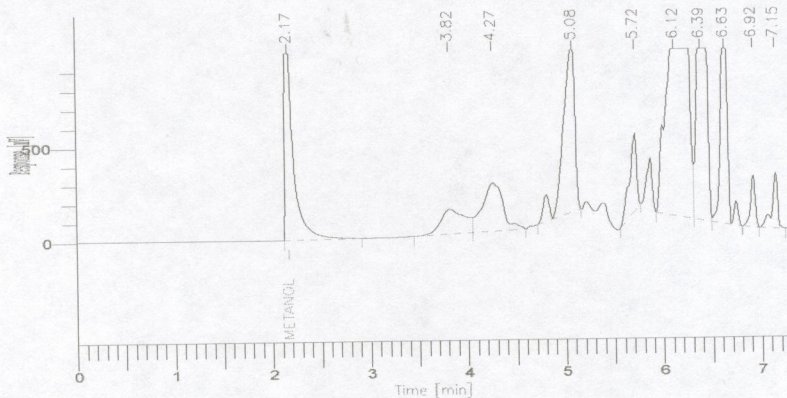
Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001E.RAW Date: 22/07/2002 5:34 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height
1	2.171	metanol	6470118.50	988241.21	12.38	0.00	BB	6.55
2	3.821		2287958.81	131147.16	4.40	0.00	BV	17.52
3	4.245		3724694.35	254745.11	7.12	0.00	VB	14.62
4	5.083		7572517.82	855402.10	14.49	0.00	BB	8.85
5	5.715		2126570.91	408923.04	4.07	0.00	BB	5.20
6	6.121		15531753.25	881493.62	29.71	0.00	BV	17.62
7	6.388		7361515.93	904837.65	14.08	0.00	VV	8.14
8	6.629		5150502.26	927415.93	9.85	0.00	VB	5.55
9	6.918		894062.94	281344.26	1.71	0.00	BB	3.18
10	7.148		1147768.16	292795.25	2.20	0.00	BB	3.92
			52277462.93	5.93e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component

Expected Retention (Calibration File)

All components were found 97

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:21 AM

Sample Name :

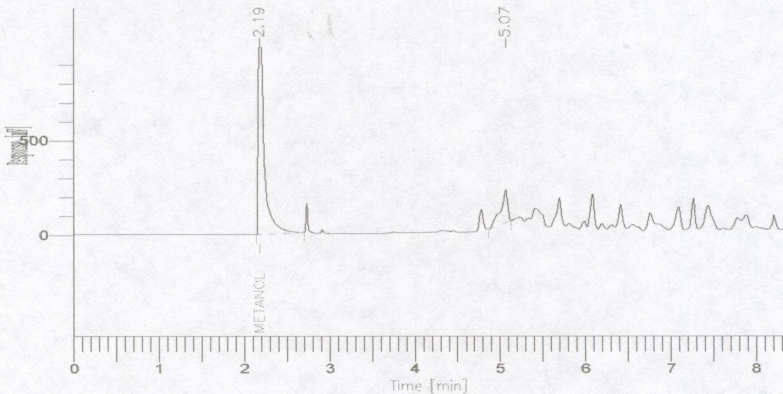
Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001F.RAW Date: 22/07/2002 5:49 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV-s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BI	Area/Height [s]
1	2.192	metanol	5270964.28	987716.96	83.94	0.00	BB	5.34
2	5.070		1008665.18	173250.78	16.06	0.00	BB	5.82
			6279629.46	1.16e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component

Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:23 AM

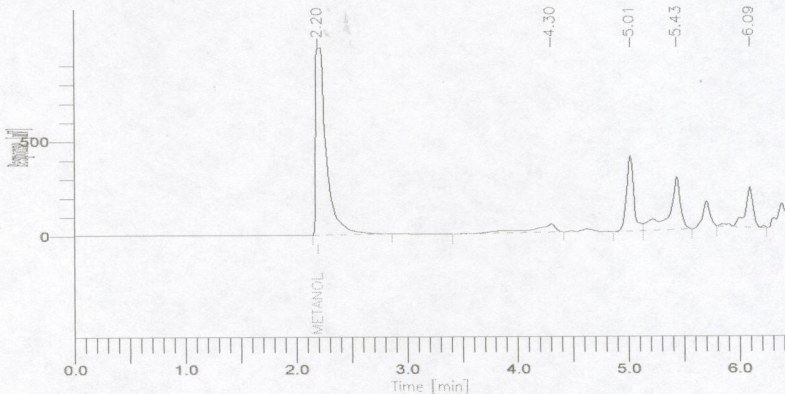
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001G.RAW Date: 22/07/2002 6:07 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height [s]
1	2.203	metanol	6617944.31	993193.20	54.03	0.00	BB	6.56
2	4.302		677119.58	43879.17	5.53	0.00	BB	15.45
3	5.014		1824557.95	398416.76	14.90	0.00	BV	4.58
4	5.433		1997061.17	280065.18	16.30	0.00	VB	7.13
5	6.089		1131112.59	214181.54	9.23	0.00	BB	5.28
			12248395.59	1.93e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:23 AM

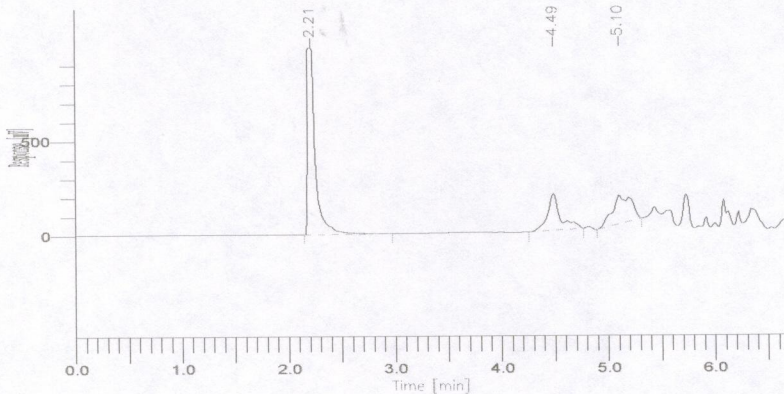
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001H.RAW Date: 22/07/2002 6:23 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV·s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00		-----
1	2.213		5215161.29	990340.60	59.91	0.00	BB	5.27
2	4.489		1646288.65	194658.72	18.91	0.00	BB	8.46
3	5.102		1843916.17	154074.06	21.18	0.00	BB	11.97
			8705366.11	1.34e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:24 AM

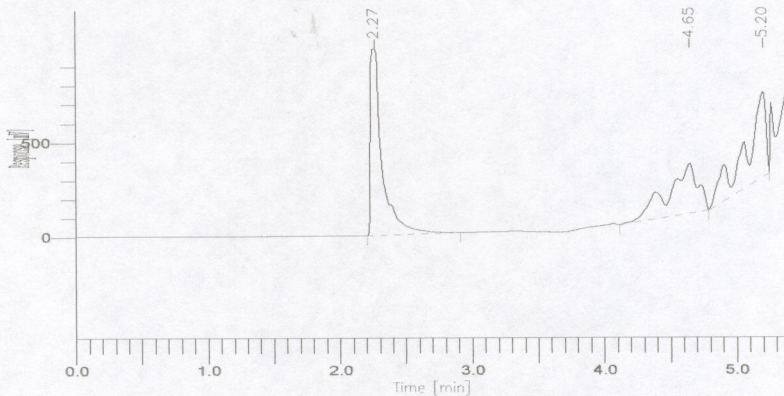
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AFMT001K.RAW Date: 22/07/2002 8:23 PM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AFMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV-s]	Height [pV]	Area [n]	Norm Area [n]	BL	Area/Height
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00	----	
1	2.267		6063262.40	985765.52	40.34	0.00	BB	6.15
2	4.646		4153997.29	263558.63	27.63	0.00	BB	15.76
3	5.198		4814432.64	447546.42	32.03	0.00	BB	10.76
			15031692.32	1.70e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

EXPERIMENTO 3

Este experimento fue realizado con los siguientes parámetros:

Aceite:	200 ml	(190,74 g)
Metanol:	96,577 ml	(40% peso, metanol / aceite, 11,66:1)
NaOH:	1,0974 g	(1,5% en peso)
Temperatura:	35 °C	

Para el cromatógrafo se utilizaron los siguientes parámetros:

Horno:	Temperatura 1 = 80°C	Tiempo 1 = 0,5 minutos
	Temperatura 2 = 250°C	Tiempo 2 = 5 minutos

Programación:	30 °C/min
Inyector:	200 °C
Detector:	300 °C
Gas de Arrastre:	Helio
Presión de gas:	10 psig

Al aumentar el flujo de gas a 10 psig solo se observa la aparición del pico de metanol a lo largo de la reacción.

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:06 AM

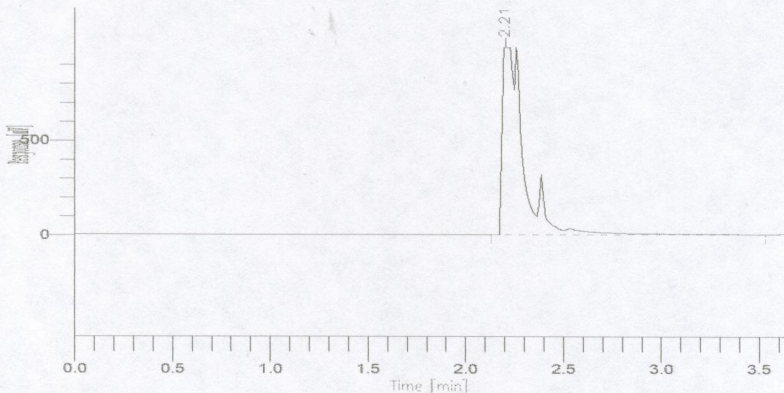
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001J.RAW Date: 23/07/2002 1:52 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	HL	Area/Height [s]
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00		-----
1	2.206		7506033.76	988539.37	100.00	0.00	BB	7.59
			7506033.76	988539.37	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:08 AM

Sample Name :

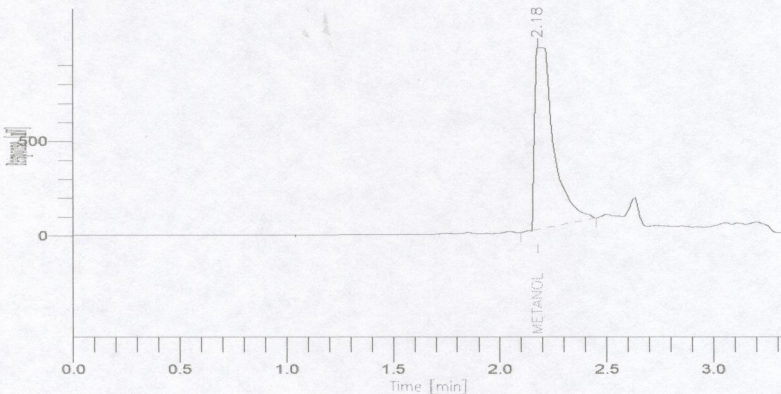
Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001K.RAW Date: 23/07/2002 1:59 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area Norm [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height [s]
1	2.181	metanol	5892157.93	1.02e+06	100.00	0.00	BB	5.80
			5892157.93	1.02e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:09 AM

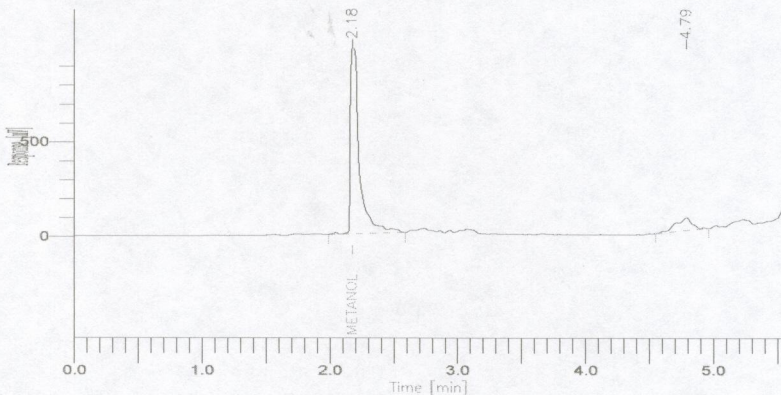
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001L.RAW Date: 23/07/2002 2:05 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [μ V-s]	Height [μ V]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height
1	2.181	metanol	4922791.85	999010.78	88.44	0.00	BB	4.93
2	4.789		643558.75	67656.88	11.56	0.00	BB	9.51
			5566350.60	1.07e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:11 AM

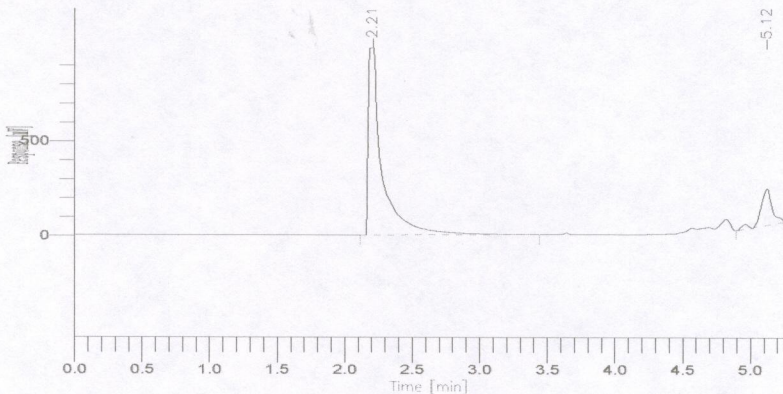
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001M.RAW Date: 23/07/2002 2:15 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BI	Area/Height [s]
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00	----	----
1	2.213		7132955.81	997115.63	85.92	0.00	BB	7.15
2	5.122		1169201.80	192745.64	14.08	0.00	BB	6.07
			8302157.61	1.19e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:12 AM

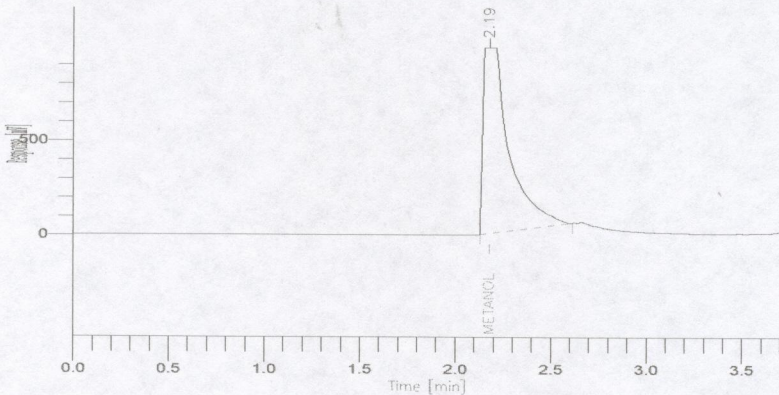
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001N.RAW Date: 23/07/2002 2:24 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV-s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height
1	2.185	metanol	9412207.59	980764.61	100.00	0.00	BB	9.60
			9412207.59	980764.61	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:13 AM

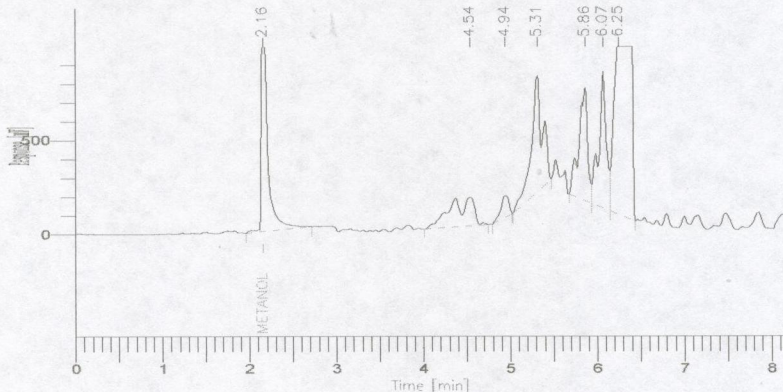
Sample Name :

Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT0010.RAW Date: 23/07/2002 2:32 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel: A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	EL	Area/Height [s]
1	2.160	metanol	5583282.55	982321.00	15.55	0.00	BB	5.68
2	4.538		2946413.49	152234.18	8.20	0.00	BB	19.35
3	4.944		754922.44	116041.22	2.10	0.00	BB	6.51
4	5.312		5425440.61	815005.75	15.11	0.00	BB	8.82
5	5.862		4250819.83	606300.71	11.84	0.00	VF	7.01
6	6.069		4316534.32	722523.50	12.02	0.00	VF	5.97
7	6.245		12637861.07	888492.72	35.19	0.00	VB	14.22
			35915274.30	4.08e+06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Ioaliza

Software Version: 4.1<1L22>

Date: 22/11/2002 10:14 AM

Sample Name :

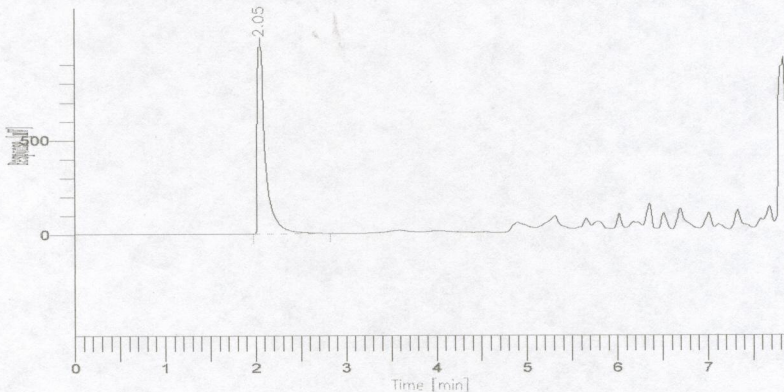
Data File : C:\TC4\FAMES\AEMT001P.RAW Date: 23/07/2002 5:18 AM

Sequence File: C:\TC4\FAMES\AEMT.SEQ Cycle: 1 Channel : A

Instrument : TGCLITE - 0:A Rack/Vial: 0/0 Operator: maria

Sample Amount : 1.0000

Dilution Factor : 1.00



Metil-ester del acido ricinoleico

=====
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
=====

Peak #	Time [min]	Component Name	Area [pV*s]	Height [pV]	Area [%]	Norm Area [%]	BL	Area/Height [s]
1	2.053		6226481.62	987853.06	100.00	0.00	BB	5.30
0	2.139	metanol	0.00	0.00	0.00	0.00		-----
			6226481.62	987853.06	100.00	0.00		

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

metanol 2.139

=====
Trabajo de Grado. Francia Elena Loaiza
=====

ANEXO G. N-METHYLTRIMETHYLSILYLTRIFLUOROACETAMIDE MSDS

En este anexo se muestra el MSDS (Material Safety Data Sheet) del agente sililante MSTFA (N-Metiltrimetilsililtrifluoroacetamida) utilizado para derivatizar los productos de la transesterificación de algunos aceites. La manipulación de esta sustancia debe hacerse bajo ciertas condiciones que se mencionan en este MSDS.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

SECTION 1 PRODUCT IDENTIFICATION.....

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide

Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

SECTION 2 COMPOSITION, INFORMATION ON INGREDIENTS

Synonyms

MSTFA; N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; 2,2,2-trifluoro-N-methyl-N-(trimethylsilyl)acetamide

CAS #: 24589-78-4

MF: C₆H₁₂F₃NOSi

Ingredients

	Concentration (%/wt)	
MSTFA (24589-78-4).....	NLT	96.0 %
Manufacturing Impurities.....		<4.0 %

SECTION 3 HAZARDS IDENTIFICATION.....

Precautionary Statements

See Sections 8 and 11 for further details.

Flammable Liquid

Emergency Overview.....

NFPA Ratings (Scale 0-4); Health = 2; Fire = 3; Reactivity = 1 ~~W~~;

Liquid: Clear, colorless to pale yellow with a mild, unpleasant odor

Highly flammable and corrosive liquid and vapor. May cause flash fire. Keep away from ignition sources. Static electricity may accumulate and ignite vapors. Protect from static electricity. May be difficult to extinguish--re-ignition may occur.

Reacts violently with water--contact with water or moist air may liberate hydrogen fluoride gas which in contact with metal can generate flammable/explosive hydrogen gas.

The properties of this material have not been fully investigated. Use due caution in handling and use of this material.

Vapor may be severely irritating to eyes, mucous membranes, and upper respiratory tract due to the possible formation of corrosive hydrofluoric acid when MSTFA reacts with the water in the human tissues. Harmful if inhaled or swallowed.

Emits toxic fumes under fire conditions--potential chemical or thermal decomposition products: carbon monoxide, carbon dioxide, silicon oxides, nitrogen oxides, and hydrogen fluoride, hexamethyldisiloxane, trifluoroacetamide

Standard chemical handling precautions: Avoid ingestion or breathing vapors or mists. Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Wash thoroughly after handling.

Target organs: eyes, skin, mucous membranes, respiratory system, immune system.

See Sections 4, 5, 6, 8, 9, and 10.

Other Hazard Information

This compound has not fully been tested for toxicological, irritation, or similar tendencies.

Primary Route(s) of Entry: Eye or Skin contact, Inhalation

Corrosive hydrofluoric acid (strong acid) may be formed when MSTFA reacts with the water in the skin, eyes, and mucous membranes; Hydrofluoric acid is destructive to skin, eye, and mucous membranes.

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide

Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

- Eye:** Can cause severe irritation and possible dryness. Severe conjunctivitis and corneal damage may be possible.
- Skin:** Can cause moderate irritation and possible dryness. Prolonged or repeated skin contact may cause dermatitis with possible symptoms delayed for several hours. Prompt and thorough washing with soap and water will minimize or eliminate potential dermal effects.
- Inhalation:** Can cause irritation to mucous membranes and upper respiratory system. May be harmful or fatal if inhaled in large quantities due to spasm, inflammation and edema of the larynx and bronchi, chemical pneumonitis and pulmonary edema.
- Ingestion:** May cause irritation. May be harmful.
- Acute:** See above route.
- Chronic:** See above route. Decreased immune response has been reported in test animals.
- Target Organs:** eyes, skin, mucous membranes, respiratory system, immune system.
- Symptoms:** Results of overexposure may include irritation, burning sensation, coughing, wheezing, laryngitis, shortness of breath, headache, nausea, vomiting and/or dizziness and/or suffocation.
- Pre-existing conditions that may be aggravated:* respiratory, skin, or eye conditions.

See Section 11 for additional toxicological data.

SECTION 4 FIRST AID MEASURES

- Eye contact:** Immediately flush eyes with copious amounts of water or eyewash solution for at least 15 minutes; lift eyelids occasionally. If irritation persists, consult physician.
- Skin contact:** Immediately remove contaminated clothing and shoes, then wash skin with soap and copious amounts of water. If irritation persists, consult physician.
- Inhalation:** Remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration and keep person warm and at rest. If breathing is difficult, give oxygen; consult physician.
- Ingestion:** Wash out mouth with water provided person is conscious; consult physician, and give 2-4 cupfuls of milk or water; DO NOT induce vomiting without first consulting physician.
- Wash contaminated clothing before reuse.*
- Physician note:** Symptomatic and supportive care. No specific antidote, however can be treated same as hydrofluoric acid exposure. Treatment based on physician judgement in response to reactions of the patient.

SECTION 5 FIRE FIGHTING MEASURES.....

Flash Point: 73°F; 22.7°C **Method:** tcc **Flammable Limits:** upper: NE
lower: 1.2 %

OSHA Flammability Class: IC **Autoignition:** NE

NFPA: See Section 3 **Hazards Identification Emergency Overview** above.

Extinguishing Media

Medium expansion (>30 :1) AFFF alcohol compatible foam, carbon dioxide, dry chemical powder, dry sand. Water may be effective for cooling, but may not effect extinguishment.

Special or Standard Fire Fighting Procedures

Wear self-contained breathing apparatus (SCBA) and protective clothing to prevent contact with skin and eyes should be worn in fighting large fires involving chemicals.

Evacuate unnecessary people from area. Isolate area and restrict entry.

Halogenated silane fires may be difficult to extinguish by conventional methods, as they may re-ignite.

Do not put water directly on the fire due to violent reaction. Water may be used to knock down corrosive

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide

Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

vapor cloud down wind of fire and to keep fire exposed containers cool.

Apply medium expansion (>30 :1) AFFF alcohol compatible foam. Application of foam may initially produce significant evolution of corrosive hydrofluoric acid vapors. The vapors will be reduced when uniform blanketing is achieved.

Do not allow extinguishing media to enter container.

Unusual Fire and Explosion Hazards

Flammable Liquid.

Vapor-air mixtures may be explosive above flash point.

Static electricity will accumulate and may ignite vapors. Use bonding and grounding or inert gas blanketing.

Fire releases dense, irritating, and corrosive hydrogen fluoride fumes.

Fluorosilanes can react vigorously with water.

Do not put water directly on the fire. In some situations, it may be better to let the fire burn until expert assistance is obtained.

Material may re-ignite after fire is extinguished. A fire guard should be posted during any clean up operation.

Exposure to oxidizers or acids could start or accelerate fire conditions.

Container explosion may occur under fire conditions.

Hazardous Combustion or Decomposition Products

May emit carbon monoxide, carbon dioxide, silicon oxides, nitrogen oxides, hydrogen fluoride, hexamethyldisiloxane (flammable), trifluoroacetamide; *May decompose on contact with water.*

SECTION 6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Eliminate all ignition sources.

Evacuate unnecessary people from area. Isolate spilled material.

Ventilate area.

Wear protective clothing to prevent contact with skin and eyes (lab coat, gloves, safety glasses).

Wear NIOSH/MSHA approved respirator for organic/acid gas, dust, and mists to prevent inhalation.

Use spark proof tools.

A fire guard should be posted during any clean up operation.

Special Note: AFFF alcohol compatible foam may be applied as a fire prevention measure. If used, follow the instructions and precautions listed in Section 5 above and skip the following neutralization step.

Neutralize with sodium bicarbonate or other suitable neutralizing agent.

If neat or in solution, mix with sand or similar inert adsorbent material.

Sweep up, seal in appropriate hazardous waste container, and hold for proper waste disposal.

Wash spill site after material pickup is complete.

Do not allow material to enter drains or water courses.

SECTION 7 HANDLING AND STORAGE

General Handling Measures

Ground and bond containers or use inert gas purge when transferring or handling material.

Use spark proof tools and explosion proof equipment.

Empty containers retain product residue, (liquid/vapor), and can be dangerous.

See Section 8 Below.

Special Storage Instructions

Store in tinted glass bottle under nitrogen.

Special Handling Instructions

Contact with water or moist air generates highly toxic and corrosive hydrogen fluoride gas, which in contact with metal may produce flammable or explosive hydrogen gas.

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
 847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
 INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide
Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

Handle under nitrogen. Protect from moisture.
 Do not inhale vapors.

SECTION 8 EXPOSURE CONTROLS, PERSONAL PROTECTION

Airborne Exposure Limits

MSTFA 24589-78-4	TWA		STEL		Ceiling		Skin
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
OSHA - PEL	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
ACGIH - TLV	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hydrogen OSHA - PEL	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Fluoride* ACGIH - TLV	3	2	6	NE	3	2.3	NE

* Hydrogen fluoride may be formed on contact with humid air or water.
 NE = Not established

Special/Other Control Measures

Odor threshold: NE

Personal Protective Equipment (PPE)

Chemical safety eyewear

Compatible chemical-resistant gloves: Rubber (e.g., natural rubber, neoprene, nitrile, or equivalent), Silver Shield+, Viton+, or 4H+

NIOSH/MSHA approved respirator for organic/acid gas, dust, and mists.

Protective Clothing (e.g., lab coat)

Other Standard Safety Equipment and Engineering Preventive Measures

Safety shower and eye wash

Mechanical exhaust required. Hood recommended.

Fume scrubber.

General Precautions and Handling Measures

Avoid ingestion

Avoid inhalation

Avoid contact with eyes, skin, and clothing

Avoid prolonged or repeated exposure

Wash thoroughly after handling

SECTION 9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Chemical Family: halogenatedsilyl acetamide

Use: Silylation Reagent for GC

Appearance, Odor, and Other Properties

Appearance:	clear, colorless to pale yellow liquid	Odor:	mild unpleasant odor
MP:	<32°F (<0°C)	bp (1atm):	265-269°F (130-132°C)
Water Reactive:	yes-readily hydrolyzes	Solubility in Water:	not soluble
FW:	199.25	Specific Gravity (H₂O = 1.0):	1.075
VP (mmHg):	8.8 (27°C)	Vapor Density (air=1):	6.87
% Volatiles:	<3%	Evap. Rate (BuAc = 1.0):	NE

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide
Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

pH: NE Refractive Index (n_D^{20}): 1.3802
Solubility in Organic Solvents: NE

SECTION 10..... STABILITY AND REACTIVITY

Stability

Stable if stored under nitrogen and protected from moisture.
Reacts with water or moist air and may generate highly toxic and corrosive hydrogen fluoride gas, which in contact with metal may produce flammable or explosive hydrogen gas.

Incompatibilities

Strong Oxidizers. Fire/explosion hazard.
Strong Acids
Alcohols, peroxides, alkalis, and compounds with liable or active hydrogen
Heat-degrades at temperatures above 80°C.
May decompose upon exposure to moist air or water.

Precautions

Avoid incompatibilities.
Protect from heat and ignition sources.
Keep out of water supplies and sewers.

Hazardous Combustion or Decomposition Products

May emit carbon monoxide, carbon dioxide, silicon oxides, nitrogen oxides, hydrogen fluoride, hexamethyldisiloxane, trifluoroacetamide

Hazardous Polymerization

None

SECTION 11..... TOXICOLOGICAL INFORMATION.....

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

RTECS # AC9800000 Only selected Registry of Toxic Effects of Chemical Substances data (RTECS) is presented here. See actual entry in RTECS for complete information.

Irritation Data

No test data available.

Corrosive hydrofluoric acid (strong acid) may be formed when MSTFA reacts with the water in the skin, eyes, and mucous membranes; Hydrofluoric acid is destructive to skin, eye, and mucous membrane tissues. Upon contact, severe eye and moderate skin irritation is possible.

Toxicity Data

ipr mus LDLo 1 gm/kg

Carcinogenicity

	OSHA	IARC	NTP	ACGIH	NIOSH	Notes
MSTFA	NL	NL	NL	NL	NL	None.

NL = Not Listed as a carcinogen;

Teratogenicity and Reproductive Effects

No data available.

Mutagenicity

No data available.

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide
Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

Miscellaneous

Tests with experimental animals reported decreased immune response. A hydrolysis related product, acetamide (CAS 60-35-5 RTECS AB4025000), is a cancer suspect agent, neoplastigen, and a teratogen.

Acute Effects

See specific route responses in Section 3 **Hazards Identification** above.

Symptoms: See Section 3 **Hazards Identification** above.

Chronic Effects

See Section 3 **Hazards Identification** above.

Target organs: eyes, skin, mucous membranes, respiratory tract, immune system

SECTION 12..... ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicity:

No data available.

Keep out of water supplies and sewers. Prevent any contamination of underground water. Hydrolyses to hexamethyldisiloxane.

Environmental Fate

No data available.

Standard Chemical Precautions

Keep out of air, water, and soil

SECTION 13..... DISPOSAL CONSIDERATIONS

That which cannot be recovered or recycled, should be disposed of in accordance with all applicable Federal, State, and local environmental regulations.

RCRA waste code(s): D001

RCRA Hazard Class (40CFR 261): Ignitable

SECTION 14..... TRANSPORT INFORMATION.....

Ship in accordance with all applicable local, State, Federal, and International transportation regulations.

The following is a summary only. Check regulations for complete information:

U. S. Department of Transportation (49CFR171.101)

Shipping Name: Flammable Liquids, n.o.s., (N-methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide)

ID Number: UN 1993

Hazard Class or Division: 3 - Flammable liquid

Packing Group: PG II

Labeling: Flammable liquid

(Small quantity provisions (49CFR173.4) apply depending upon the amount being shipped.)

SECTION 15..... REGULATORY INFORMATION

Reviews, Standards, and Regulations

..... MSTFA

CAS Number24589-78-4

TSCA:.....Y

EPA TSCA Section 8(b) chemical inventory. This compound is sold strictly for research and development use.

EINECS:.....Y

Number246-331-6

Some standard abbreviations used throughout this MSDS: NA=not applicable; NE=not established; U=unknown/not available; NL=not listed; N=no; Y=yes.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
 847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
 INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide
 Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

..... MSTFA
 CAS Number24589-78-4
 CERCLA [Section 103 (40 CFR 302.4)]:..... NL
 RQ (lbs).....NA
 RCRA Waste CodeNL
 OSHA Process Safety [29 CFR 1910.119]:NL
 TQ (lbs).....NA
 Clean Air Act
 [Section 112r (40 CFR 68)]:..... NL
 TQ (lbs).....NA
 Contains Ozone Depleters (Class I or Class II) N
 [Section 103 (40 CFR 302.4)]:NL
 State Lists:.....NL
 States..... NL on CA, FL, MA, MN, NJ, PA
 On CA 65 Significant Risk Level.....NL
 SARA Title III Notification [40 CFR 302.4]:
 Section 302/304 (EHS) Ingredient [40 CFR 355.3].....NL
 TPO (lbs).....NA
 RQ (lbs).....NA
 Section 313 Ingredient [40 CFR 372.65]NL

Hazard Classes

Sara	Acute	Chronic	Fire	Pressure	Reactivity
Title III	Y	Y	Y	N	Y
	Health	Flammability	Reactivity	Special Hazards	
NFPA	2	3	0	W	
HMIS	3	3	0	XI	

Risk Phrases:

Caution: The properties of this material have not been fully investigated.

R11 Highly Flammable
 R35/36/37 Irritating to eyes, skin, and respiratory system

Safety Phrases:

S7/8/9 Keep container tightly closed, dry, and in a well-ventilated place.
 S16 Keep away from sources of ignition--no smoking.
 S23 Do not breathe vapors.
 S24/25 Avoid contact with skin and eyes.
 S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
 S33 Take precautionary measures against static discharges.
 S36/37/39 Wear suitable protective clothing, gloves, and eye/face protection.

SECTION 16..... OTHER INFORMATION

Miscellaneous

The health and toxicological hazards of this compound have not been fully investigated; therefore, this substance must be handled only by, or under close supervision of those qualified in the handling and use of potentially hazardous substances.

Regis Technologies, Inc.

8210 N. Austin Avenue, Morton Grove, IL 60053-0519, U.S.A.
847-967-6000 800-323-8144 (Monday - Friday: 7:30 a.m. - 4:00 p.m., CST)

Emergency Contact:
INFOTRAC 800-535-5053 [U.S.A.]

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name: N-Methyltrimethylsilyltrifluoroacetamide

Code: 270589, 270590, 270591, 270592, 270593, 270594

This MSDS was revised as follows:

This MSDS was revised to a new format. Please review all sections for new information.

Disclaimer

The above information is believed to be correct, but does not purport to be all-inclusive and shall be used only as a guide. Regis Technologies, Inc., does not guarantee said information is accurate or complete, *nor shall any of this information constitute a warranty, whether expressed or implied, as to the safety of the goods, the merchantability of the goods, or the fitness of the goods for a particular purpose.* Adjustment may be required to conform to the actual conditions of usage. Regis Technologies, Inc. shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product, nor for the results obtained, or for incidental or consequential damage arising from the use of these data. No freedom from infringement of any patent, copyright or trademark is to be inferred.

Approved of by: MBF

This is the last page of this MSDS.