



Publicado en ingles por JAOCS, USA, 1995 (original disponible)

Traduccion: Ing CM Muñoz, 2003

## **CONTROL DE CALIDAD Biodiesel POR MEDICION DE DENSIDAD A 20°C**

El propósito del trabajo del Ing. De filipis, Univ. La Sapienza - Roma, fue desarrollar un método analítico rápido para la evaluación de metilesteres producto de la reaccion de alcoholisis , para ser utilizado como **control industrial de proceso**.

**El método propuesto se basa en medidas de viscosidad y peso especifico, comparadas con los resultados obtenidos del analisis por Cromatografia Gaseosa (CG).**

Reflejando su mayor peso molecular, polaridad y fuerzas moleculares, los glicéridos de ácidos grasos muestran mayor viscosidad que los correspondientes metilesteres. Esta diferencia en viscosidad es suficiente para dar una indicación del contenido de FAME en productos de transesterificacion.

\* Como referencia, notemos que las normas internacionales piden un contenido total de glicerol (libre + pegado) menor al 0,24%.

Dado que el contenido promedio de glicerol en el aceite origen es de un 10,4%, y en el metilester se reduce al 0,24%, **el rendimiento de la reaccion deberia alcanzar el 97,7%**. Este es el calculo:

$$\frac{10,4 - 0,24}{10,24} \times 100 = 97,7\%$$

**\*\*Por lo tanto el protocolo de reaccion debe permitir alcanzar o exceder este rendimiento para cumplir las normas.**

Veremos a continuacion como probaron estos cientificos una forma de medir facilmente el % de reaccion.

### Procedimientos experimentales

Para preparar diferentes muestras con varios grados de pureza se hicieron reacciones en laboratorio con aceite de soja refinado y comestible, se utilizaron aceites con menos del 0.15% de H<sub>2</sub>O, metanol al 99% e hidróxido sodio en perlas grado reactivo.

-Una vez preparadas 25 muestras, se determinó el FAME y contenido de glicéridos por medio de cromatografía gaseosa, la viscosidad fue determinada con viscosímetro Hoesppler y las densidades fueron medidas con un picnómetro y balanza analítica.

Todas las reacciones se hicieron en un reactor de 500ml con mezclador mecánico, termómetro y condensador de reflujo, se disolvió el catalizador sólido en metanol y luego se agrego el aceite de soja agitando, las relaciones catalizador/metanol/aceite se variaron para obtener un amplio rango de rendimientos de metilester, las mezclas se calentaron a 65°C y se mantuvieron a esta temperatura entre 10min. y 2 horas, el tiempo de reacción varió de acuerdo con las respectivas relaciones molares, luego se detuvo calefacción y mezclado y se dejó decantar el glicerol.

**\*\*Se separó el glicerol, se evaporó y condensó el metanol residual, se neutralizaron con acido los residuos de HONa y luego se procedió a analizar con CG (cromatografía gaseosa) todas las muestras del resultante metilester. También fueron medidos viscosidad y densidad.**

En la tabla 1 del informe JAOCS (imagen no incluida aquí) se indican las condiciones de la reacción y la composición de los productos resultantes.

\*Obviamente muchas de estas muestras no podrían utilizarse como combustible, pero se efectuaron para demostrar la correlación entre CG y viscosidad/densidad.

Viscosidad y densidad fueron medidas a 20 y 37.8°C para tener un amplio rango de datos.

\*La tabla 2 indica los valores medidos de viscosidad y densidad medidos a 20° y 37.8°C en todas las muestras de alta conversión. La ultima columna indica el porcentaje de metilester de cada una indicado por la CG.

**TABLE 2**  
**Viscosity ( $\eta$ ) and Density ( $\rho$ ) of the Purified Products**

Batch	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta_{20^{\circ}\text{C}}$ (mPa · s)	$\rho_{37.8^{\circ}\text{C}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta_{37.8^{\circ}\text{C}}$ (mPa · s)	Methyl ester (wt%)
1	0.88640	5.828	0.87465	3.658	98.63
2	0.88644	5.851	0.87469	3.690	98.51
3	0.88635	5.895	0.87493	3.733	98.35
4	0.88689	5.853	0.87474	3.713	98.27
5	0.88701	5.874	0.87498	3.722	98.10
6	0.88681	5.845	0.87479	3.721	98.03
7	0.88710	6.014	0.87503	3.720	97.34
8	0.88733	6.155	0.87530	3.877	97.04
9	0.88726	6.064	0.87520	3.821	96.91
10	0.88866	6.265	0.87648	3.953	95.54
11	0.88949	6.543	0.87765	4.119	93.90
12	0.89012	6.648	0.87790	4.162	93.32
13	0.89067	6.873	0.87889	4.270	92.10
14	0.89150	7.141	0.87961	4.403	90.83
15	0.89188	7.142	0.87960	4.424	90.58
16	0.89343	7.698	0.88149	4.708	87.87
17	0.89519	8.192	0.88290	5.044	85.48
18	0.90121	—	0.89027	6.221	79.95
19	0.89922	—	0.88720	6.008	78.87
20	0.90432	—	0.89043	6.883	73.27
21	0.90676	—	0.89438	8.029	67.37
22	0.90684	—	0.89466	8.109	67.25
23	0.90742	—	0.89740	9.023	62.94
24	0.91645	—	0.90384	11.947	52.66
25	0.91980	—	0.90711	13.827	47.57

\*\*Para correlacionar matemáticamente el contenido de esteres con la viscosidad es posible usar la ecuación de Irving (correlaciona viscosidades de mezclas de líquidos no polares) y suponiendo que las muestras purificadas pueden considerarse un sistema binario de metiesteres + gliceridos, puede escribirse dicha ecuación como se indica en las imágenes.

$$w = a \ln \eta + b \quad [2]$$

where  $w$  = FAME weight fraction;  $\eta$  = measured viscosity;  
and  $a, b$  = equation constants, depending on the seed oil used,  
and on the temperature.

La figura 2 y las tablas 3 y 4 indican las correlaciones obtenidas con la viscosidad y la fig 3 y las tablas 5 y 6 indican las correlaciones obtenidas con la densidad y el error porcentual respecto de la CG.

TABLE 5  
Comparison Between Methyl Ester Contents Measured by GC  
and Calculated from Density Data at 20°C ( $\rho_{20^\circ\text{C}}$ )<sup>a</sup>

$\rho_{20^\circ\text{C}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Methyl ester (wt%)		Error (%)
	by GC	from $\rho_{20^\circ\text{C}}$	
0.88640	98.63	98.78	0.15
0.88644	98.51	98.72	0.21
0.88635	98.35	98.86	0.52
0.88689	98.27	98.03	0.24
0.88701	98.10	97.85	-0.25
0.88681	98.03	98.15	0.12
0.88710	97.34	97.71	0.35
0.88733	97.04	97.36	0.33
0.88726	96.91	97.46	0.57
0.88866	95.54	95.32	-0.23
0.88949	93.90	94.04	0.15
0.89012	93.32	93.08	-0.26
0.89067	92.10	92.24	0.15
0.89150	90.83	90.97	0.15
0.89188	90.58	90.38	-0.22
0.89343	87.87	88.01	0.16
0.89519	85.48	85.31	-0.20
0.90121	79.95	76.09	-4.83
0.89922	78.87	79.14	0.34
0.90432	73.27	71.32	-0.27
0.90676	67.37	67.58	0.31
0.90684	67.25	67.46	0.31
0.90742	62.94	66.57	5.77
0.91645	52.66	52.73	0.13
0.91960	47.57	47.60	0.06
Average absolute deviation			0.67

TABLE 6  
Comparison Between Methyl Ester Contents Measured by GC  
and Calculated from Density Data at 37.8°C ( $\rho_{37.8^\circ\text{C}}$ )<sup>a</sup>

$\rho_{37.8^\circ\text{C}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Methyl ester (wt%)		Error (%)
	by GC	from $\rho_{37.8^\circ\text{C}}$	
0.87465	98.63	98.49	-0.14
0.87469	98.51	98.43	-0.08
0.87493	98.35	98.06	-0.29
0.87474	98.27	98.41	0.14
0.87498	98.10	97.97	-0.13
0.87479	98.03	98.27	0.24
0.87503	97.34	97.90	0.58
0.87530	97.04	97.48	0.45
0.87520	96.91	97.64	0.75
0.87648	95.54	95.66	0.13
0.87765	93.90	93.85	-0.05
0.87790	93.32	93.46	0.15
0.87889	92.10	91.93	-0.18
0.87961	90.83	90.82	-0.01
0.87960	90.58	90.83	0.28
0.88149	87.87	87.91	0.05
0.88290	85.48	85.73	0.29
0.89027	79.95	74.33	-7.02
0.88720	78.87	79.08	0.27
0.89043	73.27	74.08	1.10
0.89438	67.37	67.97	0.89
0.89466	67.25	67.54	0.43
0.89740	62.94	63.30	0.57
0.90384	52.66	53.33	1.27
0.90711	47.57	48.28	1.49
Average absolute deviation			0.68

## Conclusiones

Las correlaciones dan resultados los cuales estan de acuerdo con las mediciones de FAME por CG.

Puede advertirse que presentan menor error los calculos por viscosidad que por densidad por lo que se recomienda utilizar viscosidad como patron de referencia cuando se requiera alto grado de exactitud, **pero a los efectos practicos, la medicion de densidad a 20°C resultará suficiente para controlar rapidamente el resultado de la transesterificacion.**

**El metodo analitico propuesto se desarrollo usando aceites de soja.** Para extender el metodo a otros aceites es necesario preparar una curva especifica de calibración para el mismo. Una vez determinadas las constantes de la ecuación, el contenido de FAME puede ser fácilmente determinado por una simple medicion de densidad y viscosidad.