

**DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES OPTIMAS PARA EL
PROCESAMIENTO DE ACEITE VEGETAL POR MEDIO DE
TRANSESTERIFICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

**DIANA CAROLINA FIGUEROA MÉNDEZ
NILSON SÁNCHEZ MARÍN**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2015

**DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES OPTIMAS PARA EL
PROCESAMIENTO DE ACEITE VEGETAL POR MEDIO DE
TRANSESTERIFICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

**DIANA CAROLINA FIGUEROA MÉNDEZ
NILSON SÁNCHEZ MARÍN**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

Director:

M.Sc. John Alexander León Pabón

CoDirector:

Ing. Carlos Andrés Pérez Reyes

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A Dios por permitirme hacer realidad este sueño, y darme la sabiduría y la salud para culminar con esta meta.

A mi madre, Delia porque siempre me apoyó, me ayudo, y me guío en los momentos difíciles, por todo el amor, comprensión y compañía. A mis hermanos, Willintong, Enrique, Jean Carlos, y Franklin, por la ayuda que me brindaron en este largo camino.

A mi esposo Alfonso Barrera porque siempre estuvo a mi lado, aconsejándome y apoyándome en todo momento incondicionalmente.

Al Ingeniero John León Pabón, nuestro director, quien confió en nosotros y nos dio la oportunidad de trabajar con él.

A todas aquellas personas que en algún momento de sus vidas, hicieron parte de este sueño, Don Gus, leo, Oscar Ebratth, Dianita Ardila, Emilio, Alberta, Nilson.

A todas estas personas que fueron parte de este sueño.

Madre, familiares y amigos, este es un logro dedicado a cada uno de ustedes, definitivamente por que los logros no valen si no tienes con quien compartirlos.

DIANA CAROLINA FIGUEROA MÉNDEZ

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a Dios, ya que gracias a él todo fue posible, gracias a ti sigo luchando.

A mis padres, hermanas, primos, familiares y compañeros que estuvieron siempre presentes.

Dedico mi trabajo al esfuerzo y dedicación con la que afrontamos los diferentes retos y dificultades.

En especial dedico este trabajo a todas aquellas personas que no creyeron en mi y que nunca pensaron que este logro fuera posible.

NILSON SÁNCHEZ MARÍN

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es realizado con el esfuerzo y la ilusión de alcanzar el gran logro de ser ingeniero de petróleos de la UIS.

Agradezco a Dios por concederme la paciencia y sabiduría para realizar este trabajo.

Agradezco a mis padres por apoyarme en medio de tanta dificultad. Agradezco a mis hermanas que siempre se preocuparon por hacer de la mejor forma las cosas.

Agradezco al ingeniero John León por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo. A mis calificadores que me brindaron los mejores lineamientos.

A el ingeniero Hernando Buendia por apoyarme y darme su confianza en los laboratorios.

Agradezco a todas aquellas personas que me ayudaron y me apoyaron y que hicieron parte de este bonito trabajo.

NILSON SÁNCHEZ MARÍN

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	21
1. COMBUSTIBLES	23
1.1. MARCO TEÓRICO	23
1.1.1. Generalidades del Proceso	23
1.1.2. Biocombustibles	24
1.1.3. Biodiesel	25
1.1.4. Propiedades del biodiésel	26
1.1.5. Ventajas y desventajas del biodiésel como combustible alter- nativo	28
1.1.6. Producción de biodiésel a nivel mundial	30
1.1.7. Biodiésel en Colombia	31
1.2. PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL	32
1.2.1. Reacción de transesterificación	32
1.2.2. Tipos de transesterificación	33
1.2.3. Transesterificación alcalina	34
1.2.4. Transesterificación ácida	34

1.2.5. Transesterificación con catálisis enzimática	35
1.3. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN	35
1.3.1. Tiempo de reacción	36
1.3.2. Tipo y concentración de catalizador	37
1.3.3. Relación molar alcohol aceite	37
1.3.4. Temperatura	38
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	40
2.1. TRATAMIENTO PREVIO AL ACEITE VEGETAL USADO	41
2.1.1. Determinación del porcentaje de acidez (norma UNE En 14104).	42
2.2. DESACIDIFICACIÓN DEL ACEITE VEGETAL USADO	44
2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL	46
2.4. REACTIVOS	47
2.5. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS ALCALINA PARA AVV Y AVU	48
2.5.1. Lavado del biodiésel	51
2.6. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL METIL ÉSTER (BIODIÉSEL) . . .	51

2.6.1. Determinación de la densidad a 15°C por el método del densímetro (norma ASTM D4052).	52
2.6.2. Determinación de la viscosidad cinemática a 40°C (norma ASTM D445)	53
2.6.3. Determinación del punto de chispa (flash point). norma ASTM D43	55
2.6.4. Determinación del índice de acidez para el biodiésel (norma UNE EN 14104)	55
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO	57
3.1. TRATAMIENTO PREVIO AL ACEITE VEGETAL	57
3.1.1. Densidad del aceite vegetal usado	57
3.1.2. Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado (AVU) (norma UNE EN ISO 660)	58
3.2. PROCESO DE DESACIDIFICACIÓN DEL ACEITE VEGETAL USADO	59
3.2.1. Índice de acidez para el aceite vegetal usado pos desacidificación.	59
3.3. PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA EL ACEITE VEGETAL	60
3.3.1. Masa de metil éster (m_{m-e}) y glicerina (m_g)	60
3.3.2. Razón másica metil éster-aceite (RmMA) y glicerina-aceite (RmGA).	63

3.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TRANSESTERIFICACIÓN.	69
3.4.1. Análisis estadístico para el aceite vegetal virgen (AVV)	70
3.4.2. Análisis estadístico para el aceite vegetal usado (AVU)	72
3.5. CARACTERIZACIÓN DEL METIL ÉSTER OBTENIDO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	73
3.5.1. Lavado del biodiésel.	73
3.5.2. Densidad a 15 °C (norma EN ISO 3675)	74
3.5.3. Viscosidad cinemática a 40 °C (norma ASTM D445).	75
3.5.4. Punto de chispa o flash point (norma ASTM D93).	76
3.5.5. Índice de acidez (norma UNE EN 14104).	76
4. CONCLUSIONES	78
5. RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	80
ANEXOS	82

LISTA DE FIGURAS

1.	Reacción química de transesterificación.	33
2.	Variación del porcentaje de ésteres en función del tiempo para transesterificación de aceite usado de cocina.	36
3.	Contenido de ésteres, bajo diferentes concentraciones de catalizadores para la transesterificación	37
4.	Efecto de la relación molar metanol aceite en la transesterificación . . .	38
5.	Efecto de la temperatura en la eficiencia de conversión de aceite usado de cocina	39
6.	Metodología diseño experimental	40
7.	Filtrado del aceite vegetal usado.	41
8.	Metodología diseño experimental	42
9.	Metodología del proceso de desacidificación	45
10.	Proceso de desacidificación	45
11.	Proceso de desacidificación	46
12.	Metodología para el proceso de transesterificación	48
13.	Montaje para la reacción de transesterificación	49
14.	Separación de fases. Metil Éster Base (arriba), Glicerina Base (abajo)	50

15. Medición y embazado de los productos de la transesterificación. . . .	50
16. Lavado del biodiésel	51
17. Método del hidrómetro	53
18. Viscosímetro cinemático	54
19. Determinación de flash point	55
20. Comportamiento de la masa de metil éster con respecto a los tres parámetros de variación para el proceso de transesterificación.	61
21. Comportamiento de la masa de glicerina con respecto a los tres parámetros de variación para el proceso de transesterificación.	62
22. Comportamiento de las razones másicas R_{mMA} y R_{mGA} con respecto a la temperatura de operación para el proceso de transesterificación.	63
23. Comportamiento de las razones másicas R_{mMA} y R_{mGA} con respec- to a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.	64
24. Comportamiento de las razones másicas R_{mMA} y R_{mGA} con respecto a la razón molar alcohol/aceite para el proceso de transesterificación.	65
25. Comportamiento de las razones másicas R_{mMA} con respecto a la razón molar alcohol/aceite para el proceso de transesterificación. . . .	66
26. Comportamiento de las razones másicas R_{mMA} con respecto a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.	67

27. Comportamiento de las razones másicas RmGA con respecto a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.	68
28. Comportamiento de las razones másicas RmGA con respecto a la razón molar alcohol aceite para el proceso de transesterificación. . . .	69
29. Resultados de los valores-P para el análisis ANOVA del aceite vegetal virgen	71
30. Resultados de los valores-P para el análisis ANOVA del aceite vegetal virgen	72

LISTA DE TABLAS

1.	Requerimientos del biodiésel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN).	25
2.	Comparación de las propiedades del biodiésel y diésel	27
3.	Formula estructural para los ácidos grasos presentes en biodiésel	28
4.	Principales productores de biodiésel	30
5.	Plantas para producción de biodiésel en Colombia	31
6.	Reactivos y equipos porcentaje de acidez para el aceite	42
7.	Variables y niveles en el diseño experimental	46
8.	Reactivos y equipos índice de acidez del biodiésel	56
9.	Densidad del aceite vegetal usado pre desacidificación.	57
10.	Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado.	58
11.	Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado.	59
12.	Desacidificación del aceite vegetal usado.	59
13.	Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado después de la desacidificación.	60
14.	Cantidades para la reacción de transesterificación	60
15.	Lavado del biodiésel	73

16. Densidades medidas en el laboratorio para AVV y AVU	74
17. Viscosidades cinemáticas medidas en el laboratorio para AVV y AVU	75
18. Puntos de chispa medidos en el laboratorio para AVV y AVU	76
19. índice de acidez del biodiésel	77

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES OPTIMAS PARA EL PROCESAMIENTO DE ACEITE VEGETAL POR MEDIO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL *

AUTORES: DIANA CAROLINA FIGUEROA MENDEZ
NILSON SANCHEZ MARIN**

PALABRAS CLAVES: Aceite usado, transesterificación, desacidificación, metil éster.

DESCRIPCIÓN:

Se realizó un estudio experimental con el fin de evaluar algunos procesos de desacidificación y transesterificación de aceite vegetal. Las variables analizadas en el diseño de experimentos fueron, cantidad de catalizador, relación *metanol/aceite* y temperatura de reacción.

La investigación comprendió: a) Búsqueda bibliográfica de los procesos de obtención de metil ester mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales y los métodos para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres en los mismos (desacidificación). b) Una experimentación preliminar para seleccionar el método de desacidificación y el proceso de transesterificación, encontrados en la literatura. c) Un diseño experimental para estudiar las variables que inciden en la cantidad de metil ester producido en la reacción de transesterificación (relación molar *metanol/aceite*, cantidad de catalizador y temperatura de operación), y d) La caracterización de los metil esteres obtenidos.

La desacidificación con álcali diluido resultó ser la mejor al igual que la transesterificación con 0,6% [w/w] de *NaOH* como catalizador, 12 : 1 de relación molar *metanol/aceite* y 40°C de temperatura de operación. La variable más importante en la reacción de transesterificación fue la cantidad de catalizador usada.

*Trabajo de grado

**Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería De Petróleos.
Director: M.Sc. John A. León Pabón, Co-Director: Ing. Carlos A. Pérez Reyes.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE OPTIMUM VARIABLES FOR THE PROCESSING FROM VEGETAL OIL DEPENDING ON TRANSESTERIFICATION IN THE OBTAINING BIODIESEL *

AUTHORS: DIANA CAROLINA FIGUEROA MENDEZ
NILSON SANCHEZ MARIN**

KEYWORDS: FRYING OIL, TRANSESTERIFICATION, DISACIDIFICATION, METHYL ESTER.

It was made an experimental study with the purpose of evaluating some processes of disacidification and transesterification of frying oil. The variables analyzed in the design of experiments were, amount of catalyst, relation *methanol/oil* and temperature of reaction.

The investigation included: a) Bibliographical search of the processes of obtaining methyl ester by means of the reaction of transesterification of vegetal oils and the methods to diminish the amount of free fatty acids (disacidification). b) A preliminary experimentation tests in order to select the method of disacidification and the process of transesterification, it was found in the literature. c) An experimental design to study the variables than affect the amount of methyl ester produced in the transesterification reaction (*methanol/oil* molar relation, amount of catalyst and operation temperature), and d) The characterization of the methyl esters obtained.

The disacidification with diluted alkali turned out to be the best under process of transesterification with 0,6% [w/w] of *NaOH* catalyst, 12 : 1 of *methanol/oil* molar relation and 40°C for operation temperature. The most important variable in the transesterification reaction was the amount of catalyst used.

*Degree Work.

**Physical-Chemical Engineering School. Petroleum Engineering School.
Advisers: M.Sc. John A. León Pabón, Co-Director: Ing. Carlos A. Pérez Reyes

INTRODUCCIÓN

El petróleo a lo largo de los años se ha mantenido como el primer escalón de la energía mundial y ha marcado en gran parte la revolución industrial y el avance tecnológico que ha experimentado el hombre. Esto ha tenido grandes ventajas para la humanidad a tal punto que la tecnología desarrollada en el marco de la industria de los hidrocarburos ha servido a mejorar enormemente muchos aspectos de la vida y el bienestar de las personas. Pero ya es claro que también ha traído grandes consecuencias la utilización del petróleo como energía. La gran contaminación debido a los combustibles fósiles es un tema que preocupa y que cada vez se suman más esfuerzos para tratar de remediar dicha situación. De ahí la búsqueda de nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente que permiten abrir un vasto estudio tras ese objetivo. Un ejemplo muy claro es la producción de biocombustibles que en la actualidad se encuentra en aumento.

Los biocombustibles son formas de energía provenientes de materias primas vegetales y animales y pueden tener un alto rendimiento, cumpliendo a la perfección la función de los combustibles fósiles e incluso se mejora, ya que ofrece la reducción en las emisiones de gases contaminantes. El combustible diésel de carácter ecológico o “biodiésel”, es un gran ejemplo de las nuevas tecnologías que se están aplicando con el objetivo de suplir la demanda energética y ambiental de la actualidad.

El biodiésel se produce a partir de aceites vegetales y animales por medio de varios procesos y uno de los más usados es la reacción de transesterificación. Este proyecto aborda esta reacción estudiando así su desarrollo y sus formas de aplicación en la consecución de biodiésel. La transesterificación es una reacción química reversible en la que se hace reaccionar un aceite con un alcohol de cadena corta con la presencia de un catalizador para tener como resultado un biocombustible el cual se le llama **BIODIÉSEL** ya que cumple con la misma

función de combustible que el **DIESEL**, sin la necesidad de hacer modificaciones significativas a los motores de combustión interna que utilizan **DIESEL**. La aplicación de este procedimiento requiere de un estudio previo de laboratorio por lo que se realiza un diseño experimental para llevar a cabo unas pruebas de laboratorio para hacer un análisis más profundo de la reacción.

El objetivo de este proyecto es determinar las mejores condiciones para el procesamiento del aceite vegetal por medio de transesterificación en la obtención de biodiésel, aprovechando la disponibilidad del aceite vegetal reciclado que comúnmente es usado en la preparación de alimentos y que están teniendo como destino final las fuentes hídricas.

1. COMBUSTIBLES

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1. Generalidades del Proceso

Los aceites vegetales, son productos formados por triglicéridos, es decir ésteres de ácidos grasos y glicerina, con pequeñas cantidades de vitaminas, fosfátidos (lecitinas), esteroides, colorantes y agua principalmente. Los ácidos grasos son sintetizados por plantas y animales y están constituidos por cadenas con un número de carbonos normalmente entre 6 y 18, siendo el ácido oleico, esteárico, palmítico y linoleico los más comunes¹.

Una de las fuentes de ácidos grasos en Colombia y la que mayor demanda y versatilidad tiene, es el aceite de palma, tanto así que la producción de biodiésel a partir de este aceite ha crecido considerablemente y es una actividad económicamente bien desarrollada².

Según un informe de la junta directiva de *FEDEPALMA* de enero de 2015, la producción nacional de aceite de crudo de palma, al cierre de 2014, se estimó en alrededor de 1 millón 110mil toneladas³.

¹Díaz Camelo Manuel. Exploración del proceso de tratamiento y limpieza de aceite usado de cocina para la producción de biodiésel. Tesis universidad de los Andes. 2005 pag. 6

²CORPORACION COLOMBIANA DE INVESTIGACION AGROPECUARIA, Instituto interamericano de cooperación para la agricultura IICA. La Agroenergía en la región Andina: situación actual y perspectivas. Santa Fe de Bogotá Colombia 2010, pag 10,11

³http://web.fedepalma.org/produccion_palma_de_aceite_crecio_7

1.1.2. Biocombustibles

El biodiesel está formado principalmente por metil-ésteres que se pueden producir a partir de aceites vegetales o grasas animales, pudiéndose producir de mezcla directa de aceites vegetales crudos con diesel, microemulsiones, craqueo térmico (pirólisis) o transesterificación, siendo esta última la más usada por sostenibilidad y renovabilidad ⁴.

Numerosos estudios han comprobado que al utilizar biocombustibles se ha reducido la formación del volumen total de CO_2 que se emite en la atmósfera, la justificación a este hecho radica en la presencia de oxígeno en la molécula de biodiésel que aumenta la disponibilidad de comburente en el cilindro favoreciendo una combustión más completa realizando un proceso de ciclo cerrado⁵.

Los biocombustibles son a menudo mezclados con otros combustibles en pequeñas proporciones, 5 ó 10 %, proporcionando una reducción útil pero limitada de gases de efecto invernadero.

En Europa y Estados Unidos, se ha implantado una legislación que exige a los proveedores mezclar biocombustibles hasta unos niveles determinados. Esta legislación ha sido copiada luego por muchos otros países que creen que estos combustibles ayudarán al mejoramiento del medio ambiente del planeta a través de la reducción de gases que producen el denominado “Efecto Invernadero”, y en Colombia es la Resolución 18 2087 del 2007⁶.

Además del biodiésel, existen varios tipos de biocombustibles como el bioetanol, producidos de biomásas ricas en azúcares y almidones, y el biogás, obtenidos de las basuras o estiércol.

⁴CADENA ROBLES R, GOMEZ DELGADO E; Obtencion del biodiesel por transesterificacion in-situ a partir de semillas de Jatropha Curcas, pag 20. UIS.2013

⁵Gestión de residuos de competencia municipal, guía para la implementación de la recogida separada y tratamiento de la fracción orgánica. Documento del ministerio de agricultura alimentación y del medio ambiente del gobierno de España. Madrid 2013

⁶<http://www.fedebiocombustibles.com/files/RESOLUCI%C3%93N%2018%202087%20DE%202007.pdf>

1.1.3. Biodiesel

El biodiésel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales; limpias o usadas, mediante procesos industriales de transesterificación.

Es un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como aceites vegetales; empleado en motores de ignición y compresión, y además en calderas de calefacción. El porcentaje de ésteres presentes en el biodiésel está establecido en estándares internacionales (*ASTM*) y de Europa (*EN*). (Tabla 1) Este biocombustible es

Tabla 1. Requerimientos del biodiésel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN).

Propiedad	Unidades	Mínimo	Máximo	Método
Contenido de metilésteres	%p/p	96,5		EN 14103
Densidad (15°)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad (40°)	mm ² /s	3,5	5	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120		EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg		10	EN ISO 20846
Residuo carbonoso conradson	%p/p		0,3	EN ISO 10370
Número de cetano		51		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	%p/p		0,02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg		500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg		24	EN 12662
Corrosión a la lámina de Cu			Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	h(110°C)	6		EN 14112
Índice de acidez	mgKOH/g		0,5	EN 14104
Numero de Yodo	gI ₂ /100g		120	EN 14111
Metil linolenato	%p/p		12	EN 14103
Metilésteres poliinsaturados	%p/p		1	EN 14103
Contenido de metanol	%p/p		0,2	EN 14110
Contenido de monoglicéridos	%p/p		0,8	EN 14105
Contenido de diglicéridos	%p/p		0,2	EN 14105
Contenido de triglicéridos	%p/p		0,2	EN 14105
Glicerol libre	%p/p		0,2	EN 14105
Glicerol total	%p/p		0,25	EN 14105
Grupo I metales (Na+K)	mg/kg		5	EN 14108
Grupo II metales (Ca+Mg)	mg/kg		5	EN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg	10		EN 14107

Fuente: MORAYMA URIBE GOMEZ 2010 Simulación de Una Planta Piloto Para la Producción de Biodiesel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqie, Instituto Politécnico Nacional, consultado en agosto de 2014

identificado como FAME (por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Ester) o también es llamado éster metílico.

El biodiésel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del

petróleo, concretamente al diésel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiésel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) y sobre todo elimina, si se usa el biodiésel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO_2) del diésel, evitando las lluvias ácidas.

Además, lo que es fundamental, es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos. Se emplea puro ($B100\%$ biodiésel) o mezclado con diésel petróleo en proporciones de 5% ($B5$) a 20% ($B20$). Por otro lado puede usarse en calderas u hornos de calefacción diseñados para utilizar los aceites de petróleo⁷.

El biodiésel de palma tiene un mayor número de cetano, lo cual mejora el proceso de combustión, permite aumentar la relación de compresión del motor (conlleva un aumento del rendimiento de éste) y produce menos ruido.

Presenta un mayor poder lubricante, con lo que se disminuye la necesidad de incluir aditivos en el combustible para mejorar esta propiedad⁸.

1.1.4. Propiedades del biodiésel

Las características del biodiésel son las siguientes:

- Combustible limpio.
- Es biodegradable.
- No tóxico.
- Alto índice de lubricidad.
- Libre de azufre y aromáticos.

⁷URIBE GOMEZ Morayma, Simulación de una planta piloto para la producción de biodiésel en el laboratorio de operaciones unitarias de la Esiqie, Instituto Politécnico Nacional, consultado en agosto de 2014

⁸Ibid 7

El biodiésel es un combustible oxigenado, por eso tiene una combustión completa en comparación al diésel derivado del petróleo y produce menos gases contaminantes. Tiene un punto de inflamación relativamente alto ($150^{\circ}C$) que le hace menos volátil que el diésel del petróleo y es más seguro de transportar⁹.

Las propiedades del biodiésel varían según la materia prima a partir de la cual se le obtuvo (aceites vegetales nuevos o usados de distinto origen o grasas animales). Es por ello, que las normas indican un rango admisible en el valor de las propiedades. El costo del biodiésel varía dependiendo de la reserva, el área geográfica, la variabilidad en la producción de cosecha de estación a estación, el precio del petróleo crudo y otros factores. El alto precio del biodiésel es en gran parte debido al alto precio de la materia prima y también de la calidad que se requiera de éste¹⁰. El combustible típico contiene cerca de 14 diferentes tipos de ácidos grasos como

Tabla 2. Comparación de las propiedades del biodiésel y diésel

Propiedades	Biodiésel	Diésel
Metil éster	95,5-98 %	—
Carbono (% <i>peso</i>)	77	86,5
Azufre (% <i>peso</i>)	0,0024	0,05 máx
Agua (<i>ppm</i>)	0,05 % <i>max</i>	161
Oxígeno (% <i>peso</i>)	11	0
Hidrógeno (% <i>peso</i>)	12	13
Número de cetano	48-55	48-55
PCI (<i>KJ/Kg</i>)	37700	41860
Viscosidad cinemática ($40^{\circ}C$)	1,9-6,0	1,3-4,1
Punto de inflamación ($^{\circ}C$)	100-170	60-80
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	182-338	188-343
Gravedad específica (<i>kg/L</i>) ($60^{\circ}C$)	0,88	0,85
Relación <i>aire/combustible</i>	13,8	15

Fuente: URIBE G Morayma, Simulación de Una Planta Piloto Para la Producción de Biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqje, Instituto Politécnico Nacional

se muestra en la *Tabla 3*, estos son transformados a ésteres de metilo (FAME). Las fracciones diferentes de cada tipo de *FAME* se presentan en varios tipos de materias primas. El biodiésel tiene un peso específico de 0,88 comparado con 0,85 del combustible diésel, pero no se marca una diferencia considerable por lo que el proceso de mezclado con otros combustibles del petróleo se puede llevar a cabo.

⁹YOSIRINE QUETZALLI Silvia, Desarrollo de membranas catalíticas para la producción de biodiésel, Universidad Autónoma del Estado de México, Ciudad de México D.F.2013

¹⁰Ibid 9

Tabla 3. Formula estructural para los ácidos grasos presentes en biodiésel

Ácidos grasos	Carbonos de doble enlace	Estructura Química
Caprílico	C_8	$CH_3(CH_2)6COOH$
Cáprico	C_{10}	$CH_3(CH_2)8COOH$
Láurico	C_{12}	$CH_3(CH_2)10COOH$
Mirístico	C_{14}	$CH_3(CH_2)12COOH$
Palmítico	$C_{16:0}$	$CH_3(CH_2)14COOH$
Palmitoleico	$C_{16:1}$	$CH_3(CH_2)5CH = CH(CH_2)7COOH$
Estearico	$C_{18:0}$	$CH_3(CH_2)16COOH$
Oleico	$C_{18:1}$	$CH_3(CH_2)7CH = CH(CH_2)7COOH$
Linoleico	$C_{18:2}$	$CH_3(CH_2)4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)7COOH$
Linolénico	$C_{18:3}$	$CH_3(CH_2)2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)7COOH$
Aracídico	$C_{20:0}$	$CH_3(CH_2)18COOH$
Eicosenoico	$C_{20:1}$	$CH_3(CH_2)7CH = CH(CH_2)9COOH$
Beénico	$C_{22:0}$	$CH_3(CH_2)20COOH$
Euríco	$C_{22:1}$	$CH_3(CH_2)7CH = CH(CH_2)11COOH$

Fuente: URIBE G Morayma, Simulación de Una Planta Piloto Para la Producción de Biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqje, Instituto Politecnico Nacional

1.1.5. Ventajas y desventajas del biodiésel como combustible alternativo

Ventajas

- El biodiésel es un recurso renovable, biodegradable, más amigable con el medio ambiente y no tóxico¹¹.
- El en todo el recorrido de la producción y uso de biodiésel reduce aproximadamente en 80 % las emisiones de productos altamente contaminantes como anhídrido carbónico y dióxido de azufre. La combustión de biodiésel disminuye en gran medida la cantidad de hidrocarburos totales no quemados y hidrocarburos aromáticos. Y de la misma forma se obtienen reducciones en la emanación de monóxido de carbono¹².
- El biodiésel no contiene azufre. El uso del biodiésel puede ayudar a alargar la vida útil y de operación de los motores porque posee cualidades lubricantes que el combustible de diésel fósil no tiene¹³.

¹¹ STRATTA José. BIOCMBUSTIBLES: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiésel. Bogota, 2000.

¹² Ibid 11

¹³ Ibid 11

- Diversificación energética¹⁴.
- Desarrollo agrícola. “Una fuente renovable de producción de combustibles alternativos con origen en la agricultura permite a la sociedad disponer de una fuente de empleo adicional y de un aprovechamiento de terrenos que en algunos casos no pueden ser usados para otros cultivos por restricciones políticas o condiciones del terreno”¹⁵.

Desventajas

- A bajas temperaturas puede llegar a solidificarse y producir obstrucciones en los conductos.
- Es incompatible con algunos materiales ya que en estado puro puede llegar a dañar por ejemplo el caucho y algunas pinturas
- El poder calorífico del biodiesel presenta una leve caída con respecto a diesel convencional (al rededor de un 12% en peso) por lo que se pueden presentar leves caídas en la potencia en un motor ¹⁶.
- El biodiesel es responsable de emisión de aldehídos considerados altamente reactivos en la atmósfera contribuyendo al *smog* fotoquímico que es la contaminación en el aire ¹⁷.

¹⁴STRATTA José. BIOCOMBUSTIBLES: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiésel. Bogota, 2000.

¹⁵SANCHEZ M Iris Adriana. HUERTAS GRECO Karina. “Obtención y caracterización de biodiésel a partir de aceite de semillas de *ricinus communis*. (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero”, pag.12-13. Universidad tecnológica de Pereira. 2012

¹⁶RENATA JIMENEZ I. Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel, pag 22. Instituto Nacional de Aprendizaje. 2008

¹⁷16

1.1.6. Producción de biodiésel a nivel mundial

El principal productor de biodiésel en el mundo es Alemania con más del 50 % de la producción. Esto se debe principalmente a que Alemania junto a Francia fueron los primeros países que ingresaron en su legislación el uso de biodiésel como combustible para disminuir la dependencia del petróleo y el impacto sobre el ambiente. En Suramérica el más importante productor es Brasil con 70 millones de litros en el año 2005. Colombia aún no aparece reportada en las estadísticas mundiales, debido quizás a que el uso de biodiésel como oxigenante del diésel sólo empezó a regir a partir del 1 de enero de 2008.¹⁸

En países de Europa, como Francia, Alemania, Italia España, Suecia y Austria, la tecnología del biodiésel ha tenido más años de uso que en América. Por lo que la producción de biodiésel se hace de mejor forma en Europa, y esas prácticas son de copiar en América. Esta práctica ha sido empleada mayormente en el sector de transporte con vehículos livianos y pesados para mejorar la combustión y reducir el impacto a la salud y el ambiente producidos por el diésel¹⁹.

Cabe resaltar que en algunos países europeos las condiciones climatológicas y de superficie territorial son limitadas y aun así son grandes productores de biodiésel.

Tabla 4. Principales productores de biodiésel

PAÍS	MILLONES DE LITROS
Alemania	2539
Francia	1959
Estados Unidos	1682
Brasil	1415
Argentina	1255
España	859
Italia	737
Malasia	540
Bélgica	416
Polonia	332

Fuente: URIBE G Morayma, Simulación de Una Planta Piloto Para la Producción de Biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqje, Instituto Politecnico Nacional

¹⁸ORTEGA HERNÁNDEZ Viridiana. Planta de producción de biodiésel a partir del aceite de coco, nuevas perspectivas. Trabajo de grado, Universidad Veracruzana. Veracruz, México. 2014.

¹⁹Ibid 18

1.1.7. Biodiésel en Colombia

Según un estudio realizado por el instituto politécnico nacional se cree que para el año 2020 el biodiésel en el país estará alrededor de $2271,45\text{Ton}/\text{dia}$ de la mezcla *B10* y $4542,89\text{Ton}/\text{dia}$ de *B20* (con biodiésel de cualquier fuente que cumpla especificaciones técnicas establecidas por la ley) para cubrir las necesidades energéticas del país.

Colombia es considerada como uno de los países privilegiados para participar del mercado de la bioenergía ya que posee extensiones de tierra cultivables; diversidad geográfica y climática.

Solo en el año 2008 se produjeron 321,000 Ton/año, esta cantidad cubrió el 57% de la demanda de biodiésel para una mezcla *B10* en ese mismo año²⁰.

En la *Tabla 5* se puede observar las principales plantas de producción de biodiésel en Colombia.

Tabla 5. Plantas para producción de biodiésel en Colombia

Proyecto	Región	Ton/año	Fecha producción
Aceites Manuelita S.A.	Oriental	100000	Nov – 08
Bio D S.A	Oriental	100000	Mar – 08
Biocatilla S.A.	Oriental	35000	Ene – 08
Biocomb. Sostenibles del Caribe S.A.	Norte	100000	Ene – 08
Biocosta S.A.	Norte	100000	2009
Diésel de Colombia S.A.	Occidental	100000	2009
Ecodiesel Colom. S.A	Centro	.100000	Dic – 08
Odín Energy Santa Marta Corp.	Norte	36000	Oct – 07
Oleoflores S.A.	Norte	50000	Jul – 07
Total		721000	2010

Fuente: URIBE G Morayma, Simulación de Una Planta Piloto Para la Producción de Biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqje, Instituto Politecnico Nacional

En Colombia se han realizado varias investigaciones a nivel de laboratorio y planta piloto, con el fin de obtener biodiésel a partir de diversas materias primas, tales como *aceite de palma*, aceite de higuera, aceites residuales de frituras y subproductos de la industria pecuaria (residuos de origen bovino). De la misma

²⁰SANCHEZ M Iris Adriana. HUERTAS GRECO Karina. 2012. obtención y caracterización de biodiésel a partir de aceite de semillas de *ricinus communis*. (Higuera) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Universidad tecnológica de Pereira pag.12-13.

forma, se han desarrollado estudios que evalúan los efectos de las variables que imperan en el proceso de transesterificación. Dichos procesos se deben optimizar con el objetivo de obtener biocombustibles que tengan costos de producción competitivos, y que además posean la calidad adecuada²¹.

1.2 PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL

Uno de los procesos más utilizados en Europa para la obtención de biodiésel es la reacción de transesterificación, la cual ha dado resultados satisfactorios en la producción de este biocombustible. Este proceso consta de hacer reaccionar un triglicérido con un alcohol en presencia de un agente catalizador para producir metil éster y glicerina.

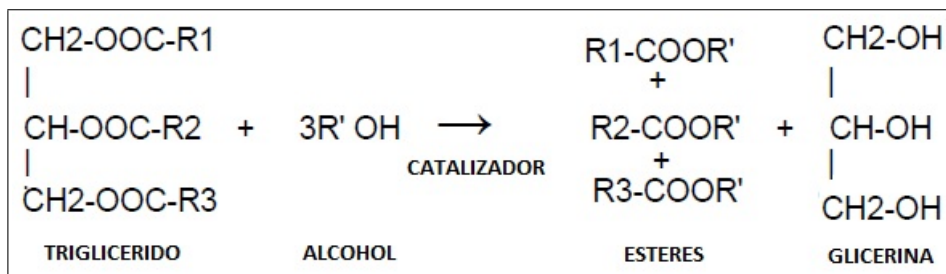
1.2.1. Reacción de transesterificación

El proceso de transesterificación es una reacción química reversible en la que es necesario utilizar un exceso de alcohol para mover la reacción hacia la derecha, es decir, alterar el equilibrio químico hacia los productos. Usualmente se utiliza un catalizador para aumentar la velocidad y el rendimiento de la reacción. La reacción se expresa en la siguiente ecuación²².(Figura 1)

²¹SANCHEZ M Iris Adriana. HUERTAS GRECO Karina. 2012. obtención y caracterización de biodiésel a partir de aceite de semillas de ricinus communis. (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Universidad tecnológica de Pereira pag.12-13.

²²Manuel Francisco Cifuentes Guerrero 2010 Obtención de biodiésel a partir de aceite usado de cocina por transesterificación en dos etapas, con dos tipos de alcoholes Universidad Libre pág. 14-15

Figura 1. Reacción química de transesterificación.



Fuente: SUÁREZ MARCOS, Irene. 2009. Transesterificación de aceites vegetales con metanol utilizando catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid

En esta reacción el triglicérido es puesto con contacto con el alcohol a una relación molar de 3 a 1, es decir, *1 mol* de triglicérido con *3 moles* de alcohol dando como resultado la formación de los productos glicerina y esteres alquílicos inmiscibles entre ellos y ofreciendo conversiones cercanas al 100 %, lo que favorece a la separación de estos productos²³.

1.2.2. Tipos de transesterificación

Existen diversas técnicas para desarrollar la reacción de transesterificación empleadas en la industria de la producción de biodiésel. Estas difieren según el tipo de alcohol y catalizador utilizado en dicha reacción. La selección del catalizador es un punto fundamental a la hora de identificar que procedimiento ofrece mejores resultado y serán mencionados a continuación.

- Transesterificación alcalina
- Transesterificación acida.
- Transesterificación con catálisis enzimática

²³Manuel Francisco Cifuentes Guerrero 2010 Obtención de biodiésel a partir de aceite usado de cocina por transesterificación en dos etapas, con dos tipos de alcoholes Universidad Libre pág. 14-15

1.2.3. Transesterificación alcalina

Recibe su nombre debido a que el catalizador utilizado es de carácter alcalino tales como hidróxido de sodio ($NaOH$), metóxido de sodio ($NaOCH_3$) e hidróxido de potasio (KOH). Este es el método más usado debido a que los reactivos son de fácil obtención y el catalizador alcalino ayuda a la velocidad de la reacción. Los productos obtenidos siguen siendo ésteres y glicerina pero hay que tener cuidado ya que se presenta formación de jabones en la glicerina lo que puede ser un problema operacional a considerar²⁴.

El catalizador más usado es el hidróxido de sodio ($NaOH$) y es por esto que este proceso es más sensible a la pureza de los reactivos y de la humedad, debido a que el $NaOH$ es altamente **higroscópico**, es decir que absorbe fácilmente la humedad del aire²⁵.

1.2.4. Transesterificación ácida

Compuestos ácidos son utilizados como catalizadores en la reacción de transesterificación ácida. Los ácidos más usados son ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl). Uno de los primeros estudios realizados de esta reacción con catálisis ácida fue llevado a cabo por el químico “*Canaksi Mustafa*”²⁶ en 2001 donde observo el comportamiento de la conversión de aceite a ésteres en cuatro parámetros fundamentales en la reacción como lo son la relación molar alcohol aceite, temperatura de reacción, concentración de ácido y contenido de agua, arrojando resultados importantes permitiendo saber que el contenido de agua afecta grandemente la reacción reduciéndola a porcentajes menores del 90 %.

²⁴Meher, L.C; Vidya Sagar, D; Naik, S.N. (2006) Technical aspects of biodiesel production by transesterificationa review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (3): p. 248-268.

²⁵Ibid 24

²⁶CANACKCI, Mustafa; The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks.2001.

Este tipo de reacción presenta grandes inconvenientes a la hora de manipular y obtener los reactivos debido a su peligrosidad y alta contaminación²⁷.

1.2.5. Transesterificación con catálisis enzimática

El uso de enzimas puede ser uno de los procedimientos de mayor rendimiento debido a las importantes ventajas que ofrece una enzima y una de ellas es que estas enzimas se producen de manera muy selectivas por lo que se evitarían muchos procesos de pretratamientos y menos residuos. Pero el gran inconveniente es la obtención de la enzima²⁸.

En la actualidad la industria de las enzimas sintéticas no está consolidada masivamente lo que el costo de un reactivo de este tipo podría superar fácilmente en grandes proporciones a otros catalizadores alcalinos o ácidos ya mencionados, por lo que el proceso sería económicamente sensible. Las enzimas más conocidas son las lipasas derivadas de los microorganismos²⁹.

1.3 EFECTOS DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN

Existen parámetros fundamentales en la reacción de transesterificación el cual serán evaluados uno a uno para observar los efectos que ellos tienen sobre la reacción.

²⁷May, C.Y. (2004) Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters. Journal of Oil Palm Research 16 (2): p. 1-11.

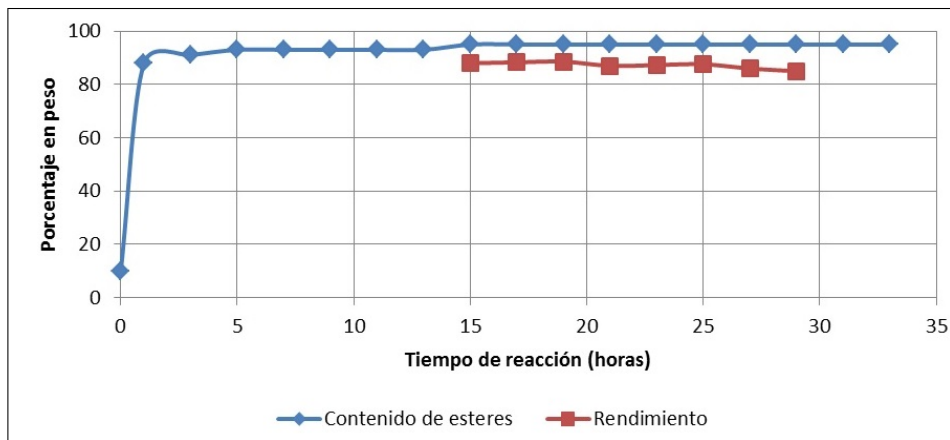
²⁸Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N. (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. Applied Catalysis A: General 363 (1-2): p. 1-10.

²⁹Ibid 28

1.3.1. Tiempo de reacción

La producción de ésteres (conversión) aumenta con el pasar del tiempo pero sin lugar a dudas llega un punto donde esta conversión es constante, por lo que tiempos excesivos no ayudan al aumento del rendimiento. Dicho comportamiento se refleja en la *Figura 2*.

Figura 2. Variación del porcentaje de ésteres en función del tiempo para transesterificación de aceite usado de cocina.



Fuente: LEUNG and GUO, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production; modificada por los autores.

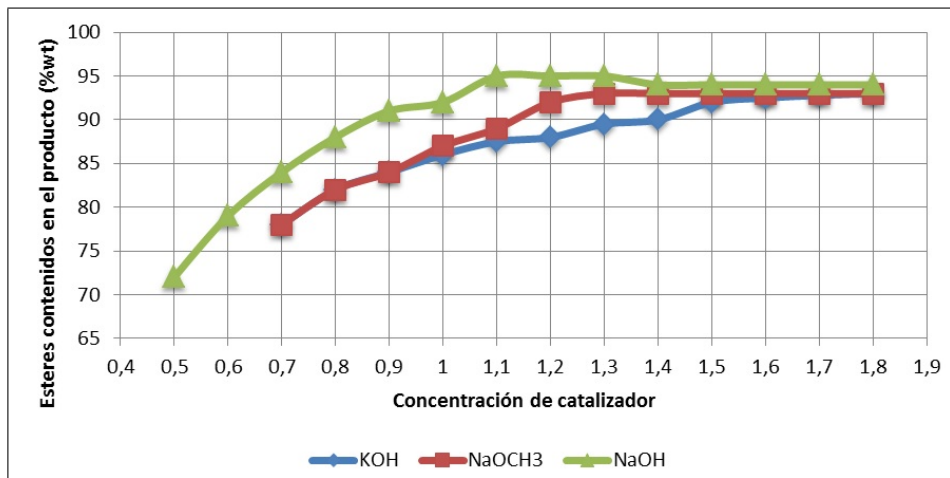
Según los estudios de “*Leung y Guo*”³⁰ los resultados arrojados por la *Figura 2* se observa que el aumento en el rendimiento de la conversión es considerable al pasar las dos primeras horas, pero después de este tiempo la conversión se mantiene prácticamente constante a lo largo de más de 30 horas.

³⁰LEUNG D.Y.C., Y. Guo; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, 2006.

1.3.2. Tipo y concentración de catalizador

Los estudios de *Leung y Guo* contemplan como catalizador los tres componentes alcalinos más utilizados como el hidróxido de sodio ($NaOH$), metóxido de sodio ($NaOCH_3$) e hidróxido de potasio (KOH). Las concentraciones son evaluadas de 0,5 a 1,8 porcentajes en peso de aceite. Se observa que los tres compuestos alcalinos tienen rendimientos altos pero el hidróxido de sodio es el de mejores resultados, manteniendo el rendimiento más alto con respecto a los otros catalizadores a una concentración de 1,1 porcentajes en peso de aceite³¹.

Figura 3. Contenido de ésteres, bajo diferentes concentraciones de catalizadores para la transesterificación



Fuente: LEUNG and GUO, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production; modificada por los autores.

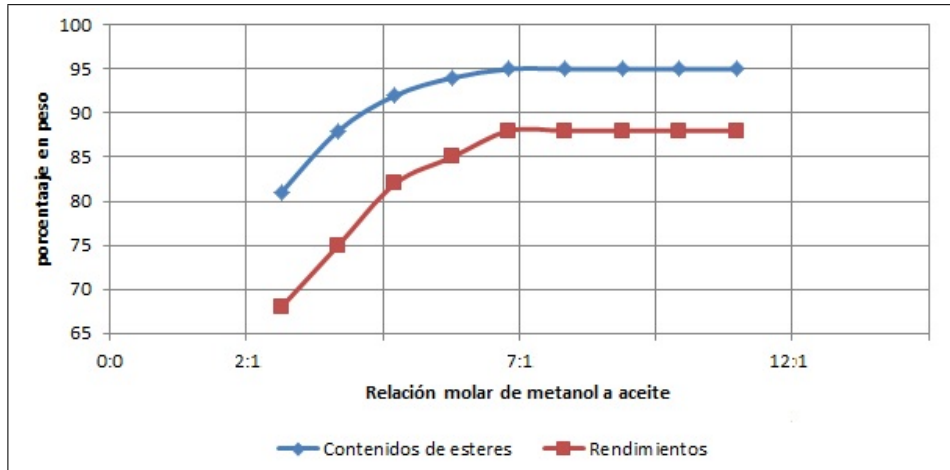
1.3.3. Relación molar alcohol aceite

La reacción de transesterificación necesita un exceso de alcohol para conducir la reacción al lado derecho, es decir para aumentar el rendimiento de la conversión,

³¹LEUNG D.Y.C., Y. Guo; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, 2006.

por lo que uno de los parámetros más importantes es la relación molar alcohol aceite.

Figura 4. Efecto de la relación molar metanol aceite en la transesterificación



Fuente: LEUNG and GUO, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production; modificada por los autores.

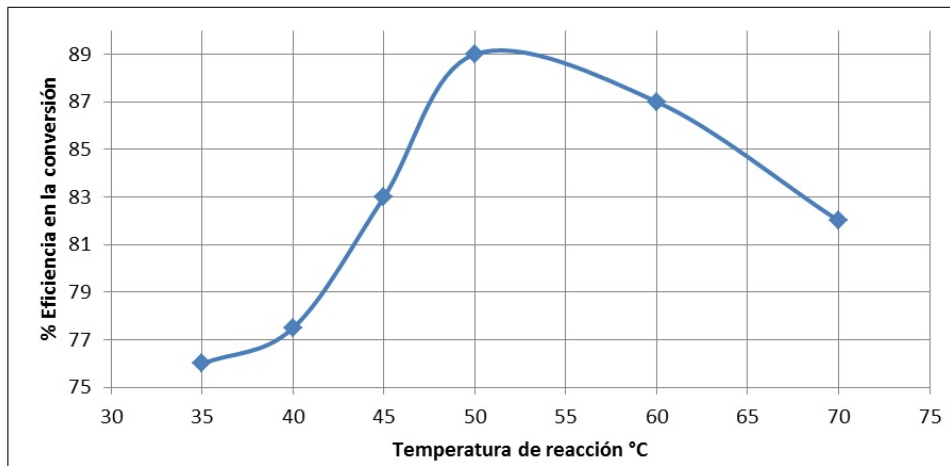
Leung y Guo obtienen resultados que se observan en la Figura 4. En ella se puede ver que el aumento de la relación molar alcohol aceite ayuda con el aumento en el rendimiento de la conversión. Una relación molar alcohol aceite de 7 : 1, es decir, que por cada mol de aceite se emplean 7 moles de alcohol, es el punto en donde el aumento del rendimiento es mas alto. Relaciones mayores no contribuyen al rendimiento³².

1.3.4. Temperatura

Sin duda la temperatura influye fuertemente en la reacción de transesterificación pero se encuentran grandes intervalos de temperatura en las que se puede operar la reacción el cual ofrece rendimientos igualmente altos.

³²LEUNG D.Y.C., Y. Guo; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, 2006.

Figura 5. Efecto de la temperatura en la eficiencia de conversión de aceite usado de cocina



Fuente: LEUNG and GUO, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production; modificada por los autores.

Leung y Guo al evaluar la temperatura reconoce que el aumento en el rendimiento de la conversión es más importante cuando se realiza bajo condiciones de temperatura de 30 a 50°C, y rangos mayores traían resultados contrarios debido a que el rendimiento tendía a disminuir considerablemente³³.

³³LEUNG D.Y.C., Y. Guo; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. Department of Mechanical Engineering, the University of Hong Kong, 2006.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la literatura existen diversos métodos relacionados con la obtención de metil éster por medio del proceso de transesterificación al igual de varios procesos para retirar los ácidos grasos libres de los aceites vegetales y grasa animales.

La primera etapa corresponde a la búsqueda en la referencia bibliográfica de los procesos de mejor resultado para llevar a cabo la reacción y determinar las cantidades necesarias para la evaluación de las variables y establecer los niveles de variación.

La segunda etapa es la que tiene que ver con las reacciones de desacidificación y transesterificación del aceite vegetal virgen y usado, para desarrollar el diseño experimental correspondiente.

La tercera etapa desarrolla el lavado y la caracterización del biodiésel (metil éster) obtenido de la reacción. Cabe resaltar que la caracterización realizada se comprende de pruebas básicas para dar una idea general de algunas de las propiedades. Estas etapas son mostradas en la *Figura 6*.

Figura 6. Metodología diseño experimental



Fuente: Los autores

2.1 TRATAMIENTO PREVIO AL ACEITE VEGETAL USADO

Como es común, el aceite vegetal usado (AVU) por ser un aceite proveniente de frituras y de más, contiene contaminantes como partículas en suspensión de migas de comida e impurezas de suciedad y/o partículas de agua líquida, que pueden afectar el proceso de transesterificación, por tal motivo se debe hacer los respectivos procedimientos para tratar de retirar estos contaminantes mencionados.

El primero de ellos y el más sencillo es el filtrado del aceite vegetal. Con ayuda de un papel filtro se hace pasar el aceite a través de el para retirar esas impurezas solidas que se encuentran en suspensión y de esta forma tener un aceite limpio (*Figura 7*).

Figura 7. Filtrado del aceite vegetal usado.



Fuente: Los autores

El segundo procedimiento es la eliminación de las partículas de agua líquida presentes en el aceite usado. Para ello lo que se hace es calentar el aceite a una temperatura de $100^{\circ}C$ y mantener dicha temperatura por un tiempo no mayor de 10 minutos. (*Figura 8*).

Figura 8. Metodología diseño experimental



Fuente: Los autores

2.1.1. Determinación del porcentaje de acidez (norma UNE En 14104).

Es importante conocer el índice de acidez del aceite vegetal usado AVU, tanto antes como después de practicar el procedimiento de desacidificación.

Se utilizan los siguientes reactivos y equipos descritos en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Reactivos y equipos porcentaje de acidez para el aceite

REACTIVOS	EQUIPOS/ INSTRUMENTOS
Etanol a 95 % de pureza	Bureta
Hidróxido de sodio a 97 % de pureza	Balanza analítica
Fenolftaleína	

Fuente: Los autores

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Se prepara la porción de ensayo. En un matraz se pesa una masa de 2,5 gramos de aceite vegetal usado AVU (para una acidez esperada de 4 a 15).

- En un segundo matraz se calienta hasta hervir 50ml de etanol mezclado con $0,5\text{ml}$ de fenolftaleína. Se neutraliza con una solución acuosa de $0,1\text{mol/l}$ de hidróxido de sodio manteniendo la temperatura por encima de 70°C . el punto final de la valoración (neutralización) se alcanza cuando la adición de una sola gota de la solución acuosa de NaOH produce un leve y muy definido cambio de color que persiste por lo menos 15s .
- Se agrega el etanol neutralizado (segundo ítem) a la porción de ensayo (primer ítem) y se mezcla completamente. Se realiza la valoración con una solución acuosa de $0,1\text{mol/l}$ de NaOH agitando fuertemente la mezcla hasta que se produzca un cambio de color mantenido por más de 15 segundos. (contar el número de gotas adicionadas).
- Se calcula el índice de acidez con la siguiente ecuación

$$IA = \frac{56,1 * v * C}{M} \quad (1)$$

Donde:

- V es el volumen en mililitros de la solución volumétrica patrón de hidróxido de sodio usada.(gotas contadas).
- c es la concentración en moles por litro de la solución volumétrica patrón de hidróxido de sodio usada.
- m es la masa, en gramos, de la porción de ensayo.

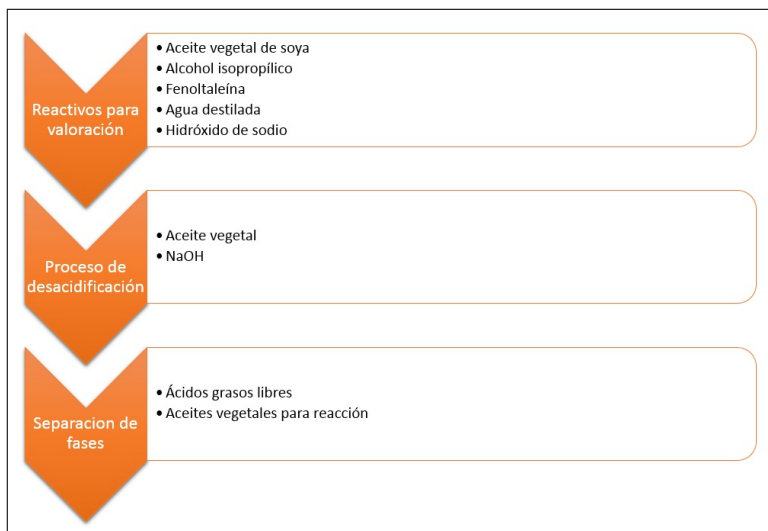
2.2 DESACIDIFICACIÓN DEL ACEITE VEGETAL USADO

El proceso de desacidificación comienza con la parte de la valoración. Este comprende a los cálculos de las cantidades requeridas de reactivos para retirar la mayor cantidad de ácidos grasos libres (*AGL*) del aceite vegetal usado (*AVU*). De esta manera el aceite obtenido es de mejor calidad para el proceso de transesterificación en la obtención de biodiésel. La correspondiente valoración se realiza siguiendo los siguientes pasos:

- Se realiza la mezcla 1: se adicionan 10ml de alcohol isopropílico, 1ml de aceite vegetal usado (*AVU*) y 6 gotas de fenolftaleína.
- Simultáneamente se realiza la solución 1 %: se adicionan $0,1\text{gr}$ de *NaOH* en 100ml de agua destilada.
- Con un gotero se depositan gotas de la solución 1 % en la mezcla 1, hasta que se torne de un color rosado claro. (contar cada una de las gotas depositadas).
- Se realizan los cálculos considerando lo siguiente: 1gr de *NaOH* por cada ml de solución 1 % adicionada por cada litro de aceite ($1\text{gota} = 0,05\text{ml}$). Adicional a esto se adiciona $3,5\text{gr}$ de *NaOH* por cada litro de aceite a desacidificar.

Obtenido los cálculos de la respectiva valoración se procede a realizar la desacidificación (*Figura 10*). El aceite es calentado en la plancha de calentamiento usando el balón de tres salidas y llevado a 60°C . Simultáneamente se utiliza el metóxido de sodio, el cual es la mezcla de la cantidad calculada de *NaOH* con un volumen de metanol correspondiente al 20 % en peso de aceite. Este metóxido es adicionado al aceite y puesto en agitación vigorosa por un tiempo de 30 minutos.

Figura 9. Metodología del proceso de desacidificación



Fuente: Los autores

Figura 10. Proceso de desacidificación



Fuente: Los autores

Una vez enfriado se deposita la mezcla en un embudo de decantación y se deja reposar hasta tener separadas las fases. Encontraremos que los ácidos

grasos libres (*AGL*) se forman en forma de geles o jabones y pueden ser retirados fácilmente por medio de filtración. (*Figura 11*)

Figura 11. Proceso de desacidificación



Fuente: Los autores

2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

La metodología realizada en las pruebas de laboratorio responde a un diseño factorial multinivel 2^3 el cual se ajusta al análisis de parámetros para el procesamiento de aceite vegetal en la obtención de biodiésel. La duplicidad de este diseño es necesaria debido a que se realiza un análisis tanto para aceite vegetal virgen (*AVV*), como para aceite vegetal usado (*AVU*). Treinta y dos experimentos fueron llevados a cabo como se muestra en el anexo A. Tres parámetros se evaluaron en dos niveles de variación como se muestra en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Variables y niveles en el diseño experimental

PARÁMETRO	NIVEL	
	<i>ALTO</i> (+)	<i>BAJO</i> (-)
A. Temperatura	60°C	40°C
B. Cantidad de catalizador (% peso aceite)	1,0 %	0,6 %
C. Razón molar Alcohol/Aceite (<i>RMA</i>)	12 : 1	6 : 1

Fuente: Los autores

Los niveles que se tuvieron en cuenta para realizar este diseño experimental y el tiempo de espera de la reacción, fueron tomados de la literatura el cual son los rangos en el que el proceso tiene mejores resultados^{34 35}.

Para el análisis de los resultados se dispuso de cuatro variables de respuesta las cuales ayudan a la interpretación de las variables que mas afectan en el proceso de transesterificación. Estas variables de respuesta son las siguientes:

- Masa de metril-ester (mm-e).
- Masa de glicerina (mg).
- Razón másica metil ester-aceite (RmMA).
- Razón másica glicerina-aceite(RmGA).

2.4 REACTIVOS

Para el estudio de las reacciones de transesterificación y desacidificación de un aceite vegetal fueron utilizados los siguientes reactivos:

- Aceite vegetal virgen de soya (AVV)
- Aceite vegetal usado de soya (AVU)
- Metanol al 99 % en pureza (CH_3OH)
- Hidróxido de sodio al 97 % en pureza ($NaOH$)
- Agua destilada
- Fenolftaleína

³⁴Wang, L., He, H., Xie, Z., Yang, J., Zhu, S., Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol. Fuel Processing Technology, 2007. 88(5): p. 477-481.

³⁵Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. 10(3): p. 248-268.

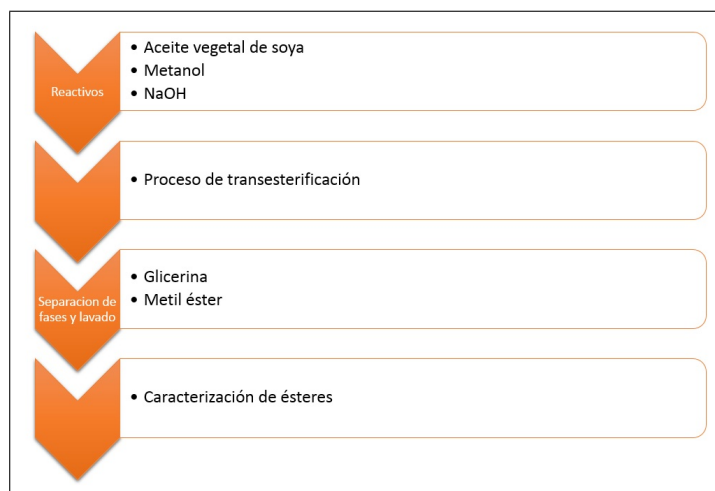
El *AVV* empleado en el proceso es suministrado por una tienda de cadena correspondiente a un aceite de soya y oleína de palma. El hidróxido de sodio (*NaOH*) tiene una pureza de 97% y el metanol (*CH₃OH*) tiene una pureza de 99%, fueron suministrados por un agente comercial especializado, el *AVU* se obtuvo por recolección domiciliaria, con previa verificación que fuese aceite soya y oleína de palma.

El agua destilada y la fenolftaleína fueron proporcionadas por los laboratorios petrofísicos de la universidad industrial de Santander de la sede Guatiguará.

2.5 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS ALCALINA PARA *AVV* Y *AVU*

Una vez desacidificado el aceite vegetal usado (*AVU*) se realiza la reacción de transesterificación. Este proceso es totalmente igual para los dos tipos de aceite ya sea virgen o usado. Cabe resaltar que la desacidificación se le realiza solo al *AVU* debido a que este aceite aumenta la formación de ácidos grasos libres por su reutilización. El proceso de transesterificación realizado corresponde a transesterificación con *NaOH* como “catalizador” descritos en este capítulo.

Figura 12. Metodología para el proceso de transesterificación



Fuente: Los autores

Se realiza el montaje correspondiente que consta de una plancha calentadora y agitadora, balón de tres salidas de 500ml, condensador, termómetro. (Figura 13). En el balón de tres salidas se depositan 320ml de aceite vegetal, ya sea virgen (AVV) o usado (AVU) dependiendo del tipo de aceite utilizado en su respectiva prueba. Este aceite se calienta a la temperatura de operación deseada. Al mismo tiempo se prepara la mezcla de metóxido (metanol y $NaOH$) con las cantidades de operación. Este metóxido es vertido en el aceite y se le aplica agitación vigorosa durante 120 minutos manteniendo la temperatura de operación constante durante este lapso de tiempo.

Posterior a esto, se deja enfriar la mezcla con agitación suave durante 15 minutos y luego es vertida en un embudo de decantación hasta obtener la separación de fases. Una vez obtenida esta separación de fases son separados los productos y pesados. El producto de tope corresponde a una mezcla metil éster **BASE** (metil con trazas de alcohol y/o catalizador) y el producto de fondo corresponde a glicerina base, es decir, sin refinar (Figura 14). Cada producto es puesto en una botella la cual es marcada y rotulada (Figura 15).

Figura 13. Montaje para la reacción de transesterificación



Fuente: Los autores

Figura 14. Separación de fases. Metil Éster Base (arriba), Glicerina Base (abajo)



Fuente: Los autores

Figura 15. Medición y embasado de los productos de la transesterificación.



Fuente: Los autores

2.5.1. Lavado del biodiésel

Después del proceso de transesterificación del aceite vegetal ya teniendo separadas las fases de metilesteres y glicerina, estas se deben purificar para eliminar los excesos de alcohol y trazas de glicerol y catalizador. Dicho lavado se debe realizar con agua acidulada o agua pura repetidas veces hasta obtener separaciones perfectamente marcadas y el agua extraída del lavado sea lo más limpia posible. Con este proceso se aumenta la concentración de metiles lo que es muy conveniente para una mejor calidad de nuestro biodiésel.

Después del lavado, el biodiésel debe secarse, es decir, debe ser retirada el agua remanente presente en el biocombustible.

Figura 16. Lavado del biodiésel



Fuente: Los autores

2.6 CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL METIL ÉSTER (BIDIÉSEL)

Es importante que al producto objetivo se le realice una caracterización para conocer el estado y la calidad y poder hacer una comparación con el biodiésel normal. Esto con el fin de establecer que tan viable es el biodiésel obtenido en la reacción de transesterificación. Las pruebas para la caracterización que se realizaron fueron las siguientes:

- Índice de acidez (*norma UNE En 14104*)
- Densidad a $15^{\circ}C$ por el método del densímetro (*norma ASTM D4052*).
- Viscosidad cinemática a $40^{\circ}C$ (*norma ASTM D445*).
- Flash point (*norma ASTM D43*).

Los métodos experimentales se encuentran descritos en el anexo B.

2.6.1. Determinación de la densidad a $15^{\circ}C$ por el método del densímetro (norma ASTM D4052).

Se utiliza un densímetro graduado que es sumergido en la sustancia a medir (metil éster), que se encuentra contenido en una probeta con una cantidad establecida por el método.

Cuando ya esté sumergido y estabilizado se procede a hacer la lectura en la escala da que es en gr/cm^3 . (*Figura 17*).

Esta medición se puede realizar a temperaturas diferentes de $15^{\circ}C$ y posteriormente se hace una corrección por medio de la siguiente ecuación.

$$\rho_{15} = \rho_t + 0,723 * (T - 15) \quad (2)$$

Donde:

- ρ_{15} = Densidad corregida a $15^{\circ}C$, en Kg/m^3 .
- ρ_t = Densidad leída a temperatura T , en Kg/m^3 .
- T = Temperatura a la que fue efectuada la medición de la densidad, en $^{\circ}C$

Figura 17. Método del hidrómetro



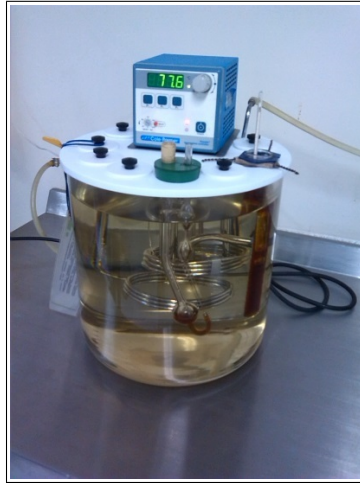
Fuente: Los autores

2.6.2. Determinación de la viscosidad cinemática a 40°C (norma ASTM D445)

La determinación de la viscosidad se realiza en un equipo llamado viscosímetro cinemático (*Figura 18*). Este consta de un baño de aceite ajustado a 40°C y un capilar graduado. La muestra es introducida en el capilar y puesta en el baño de aceite para que se caliente a 40°C. Con ayuda de un succionador se hace subir la muestra por el capilar hasta un poco más arriba de la marca de referencia. Es retirado el succionador y se debe tomar el tiempo en segundos que demora el fluido en pasar por la primera marca de referencia hasta la segunda marca. La viscosidad cinemática es calculada por medio de la siguiente ecuación.

$$V = C * t \quad (3)$$

Figura 18. Viscosímetro cinemático



Fuente: Los autores

Donde:

- V = Viscosidad cinemática, en cSt (mm^2/s)
- C = Constante de calibración del capilar, en cSt/s
- t = Tiempo de flujo de la primera a la segunda marca graduada del capilar, en segundos

De este punto podemos calcular la viscosidad dinámica por medio de la siguiente ecuación:

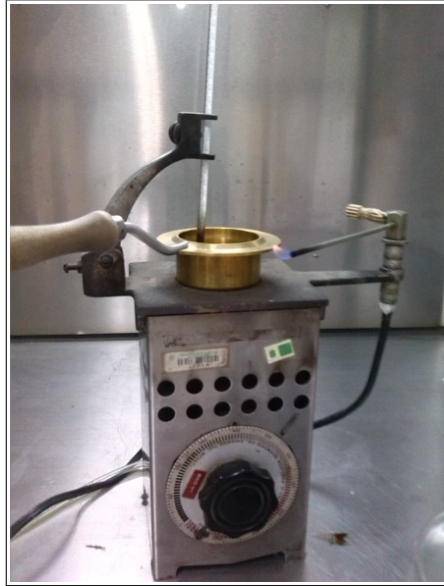
$$\mu = V * \rho_{15} \quad (4)$$

Donde:

- μ = Viscosidad dinámica, en cP
- V = Viscosidad cinemática a $40^\circ C$, en cSt
- ρ_{15} = densidad corregida a $15^\circ C$, en Kg/m^3

2.6.3. Determinación del punto de chispa (flash point). norma ASTM D43

Figura 19. Determinación de flash point



Fuente: Los autores

El flash point es el conjunto de condiciones en la que una sustancia combustible inflamable puede producir combustión en presencia de una fuente de calor. Este proceso se realiza sometiendo una muestra de metil éster a altas condiciones de temperatura para facilitar así el desprendimiento de gases inflamables. A partir de 100°C , se hace pasar una pequeña llama justo por el borde del recipiente donde salen los gases de combustión, y se repite este proceso cada 3 grados, a medida que va aumentando la temperatura, hasta obtener el punto en donde los gases hacen combustión. (Figura 19)

2.6.4. Determinación del índice de acidez para el biodiésel (norma UNE EN 14104)

Se utilizan los siguientes reactivos y equipos descritos en la *Tabla 8*.

Tabla 8. Reactivos y equipos índice de acidez del biodiésel

REACTIVOS	EQUIPOS/ INSTRUMENTOS
Etanol a 95 % de pureza	Bureta
Hidróxido de sodio a 97 % de pureza	Balanza analítica
Fenolftaleína	
4-Metilpentan-2-ona	

Fuente: Los autores

- El índice de acidez es la medida en miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gr de biodiésel. Para determinar dicho índice, se toma una muestra debidamente pesada de biodiésel y es diluida en un solvente mixto (tolueno más etanol al 95 % mezclados a una proporción de 1 a 1 en volumen) y se titula con una disolución diluida de hidróxido potásico, utilizando fenolftaleína como indicador para detectar el punto final de titulación.
- Se calcula el índice de acidez con la misma ecuación 1, descrita en el subcapítulo 2.1.1..

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

El respectivo análisis de resultados se distribuye en tres grandes grupos. El primero de ellos corresponde a la parte de desacidificación del aceite vegetal usado (AVU). Aquí se plasman los resultados obtenidos para dicho proceso incluyendo la respectiva valoración, mencionados en el subcapítulo 3,4,1.

El segundo grupo corresponde a la parte del proceso de transesterificación tanto para el aceite vegetal virgen (AVV) como para el aceite vegetal usado (AVU). Proceso por el cual obtenemos los productos metil éster y glicerina. Y por último los resultados correspondientes a la caracterización del metil éster obtenido de la reacción.

3.1 TRATAMIENTO PREVIO AL ACEITE VEGETAL

3.1.1. Densidad del aceite vegetal usado

Es importante conocer el valor de la densidad del aceite vegetal usado para tener un parámetro de referencia del tipo de aceite que se utiliza para la obtención de biodiésel.

La determinación del aceite se hace con la norma *ASTM D287*.

Tabla 9. Densidad del aceite vegetal usado pre desacidificación.

AVU antes de desacidificación	
Muestra	Densidad (gr/ml)
1	0,975
2	0,965
3	0,971
Promedio	0,9704

Fuente: Los autores

El aceite vegetal usado corresponde a "Aceite B"³⁶ el cual es una mezcla de aceites refinados de soya y oleína de palma.

La densidad real del aceite vegetal virgen (Aceite B) es de $0,85\text{gr/ml}$. Vemos que se presenta un aumento considerable en la densidad del aceite. Esto debido a la degradación que presenta el aceite en el uso de frituras y alimentos. Sin embargo revisando la bibliografía las densidades del aceite de soya y para la oleína de palma son de $(0,917 - 0,924)\text{gr/ml}$ y $(0,900 - 0,920)\text{gr/ml}$ respectivamente, por lo que la densidad obtenida para nuestro aceite usado no difiere mucho.

3.1.2. Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado (AVU) (norma UNE EN ISO 660)

El aceite vegetal usado debido a su proceso en las cocinas aumenta considerablemente su porcentaje de acidez lo que reduce en gran medida el rendimiento de la reacción de transesterificación. La presencia de ácidos grasos libres es un formador de jabones en potencia lo que no queremos que suceda. Es medido el porcentaje de acidez del aceite vegetal usado por medio de la norma *UNE EN ISO 660* antes y después del proceso de transesterificación.

Tabla 10. Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado.

Muestra	Densidad (<i>gr/ml</i>)
1	2.47
2	2.51
Promedio	2.49

Fuente: Los autores

El porcentaje de acidez para el aceite de soya y para la oleína de palma es de $0,2\%$. Como vemos para nuestra prueba el porcentaje de acidez del aceite usado es en promedio de $2,49\%$, lo que está muy elevado, lo que indica la presencia de ácidos grasos libres y la alta posibilidad de formación de jabones.

³⁶Nombre asignado a un aceite comercial

3.2 PROCESO DE DESACIDIFICACIÓN DEL ACEITE VEGETAL USADO

Una vez realizada la valoración respectiva para el proceso de desacidificación se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 11. Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado.

Mezcla 1	solución al 1 %	Nº gotas adicionadas
10mL de alcohol isopropilico	100mL de agua destilada	20
1mL AVU	100mL de agua destilada	20
6 gotas de fenoltaleina	0,1gr NaOH	20

Fuente: Los autores

Utilizando estas cantidades se realiza el proceso de desacidificación con un volumen de alcohol correspondiente a 10 % en volumen del volumen de aceite. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 12*:

Tabla 12. Desacidificación del aceite vegetal usado.

V AVU (Lts)	V de AGL (Lts)	V AVU residual (Lts)
1	0,1	0,9
1	0,9	0,1
1	0,11	0,89
1	0,8	0,2
1	0,1	0,9
1	0,1	0,9

Fuente: Los autores

De cada litro de aceite desacidificado en promedio se pierde en forma de ácidos grasos libres el 10 % en volumen de aceite vegetal usado, por lo que los cálculos de las bases de aceite vegetal a utilizar en el proceso de transesterificación debe partir con un valor en pérdidas por desacidificación de un 10 % aproximadamente.

3.2.1. Índice de acidez para el aceite vegetal usado pos desacidificación.

Después de un proceso de retiro de los ácidos grasos libres vale la pena conocer el resultado de este proceso. El porcentaje de acidez después de la desacidificación se presenta en la *Tabla 13*.

Tabla 13. Porcentaje de acidez para el aceite vegetal usado después de la desacidificación.

Muestra	% de acidez
1	0,31
2	0,25
Promedio	0,28

Fuente: Los autores

La disminución en el porcentaje de acidez es considerable a tal punto que se acerca mucho al porcentaje de acidez del aceite de soya y de palma (numeral 3.1.2.). el procedimiento de desacidificación funciona en gran medida y es posible realizar la reacción de transesterificación con una disminución considerable de ácidos grasos libres y un riesgo mucho menor de encontrar formación de jabones.

3.3 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA EL ACEITE VEGETAL

En el laboratorio se requiere de cantidades medibles fácilmente, como gramos (*gr*) y mililitros (*ml*), en la *Tabla 14* se muestran las cantidades necesarias para la reacción correspondientes para las relaciones dadas en el diseño experimental.

Tabla 14. Cantidades para la reacción de transesterificación

	Aceite	<i>NaOH</i> (% en peso de aceite)		Alcohol (RMA)	
		0,6	1	6 : 1	12 : 1
volumen (<i>mL</i>)	320	0,798	1,33	78,81	157,63
masa (<i>gr</i>)	283	1,70	2,83	62,41	124,81
moles	0,325	0,043	0,071	1,95	3,90

Fuente: Los autores

Obtenidos los resultados de la reacción de transesterificación se realiza un análisis con las variables de respuestas.

3.3.1. Masa de metil éster (m_{m-e}) y glicerina (m_g)

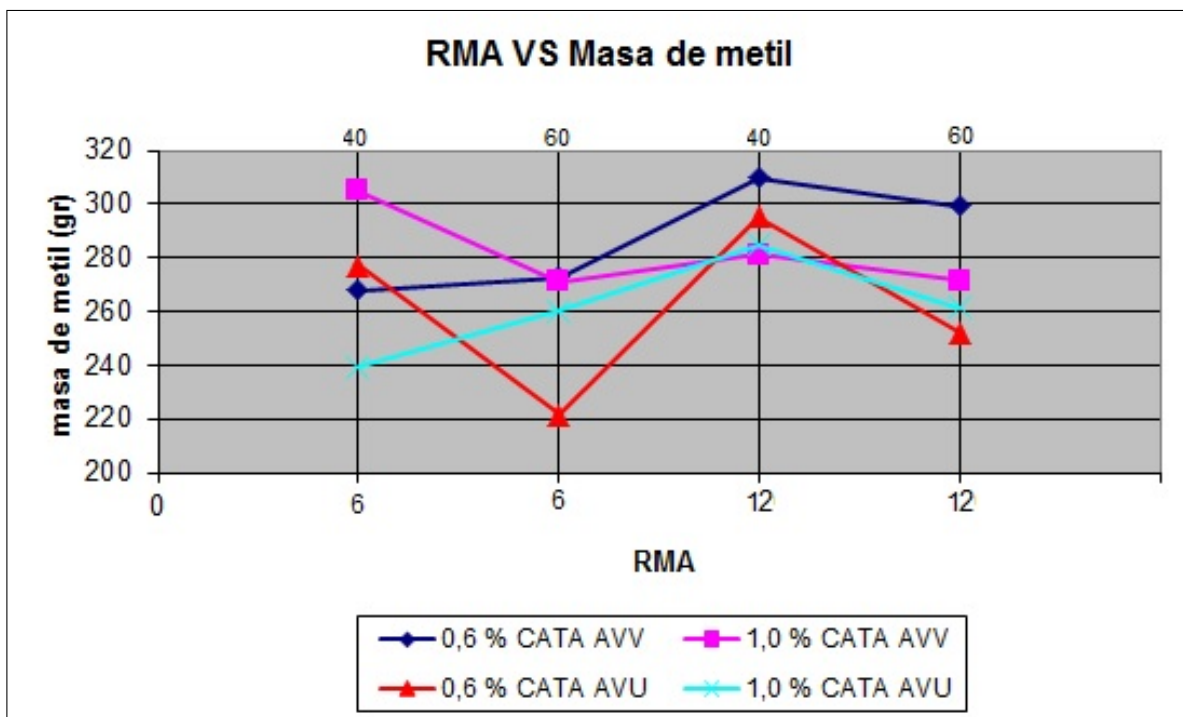
Uno de los parámetros más importantes es la masa de metil éster, ya que este comprende netamente a la cantidad de biodiésel que se puede obtener en el proceso de transesterificación. De igual manera, la glicerina es un producto de dicha reacción por lo que la cantidad de glicerina también es un parámetro a tener

en cuenta, ya que los excesos de glicerina no es muy bueno para el proceso debido a que se debe tener una plan para la disposición de dicho producto. En este orden de ideas, los parámetros ideales son aquellos que nos ofrecen una mayor masa de metil éster con la menor cantidad de glicerina posible.

En las siguientes figuras se muestra el comportamiento que presenta la masa de metil éster y la masa de glicerina con respecto a los tres parámetros de variación establecidos en el diseño experimental.

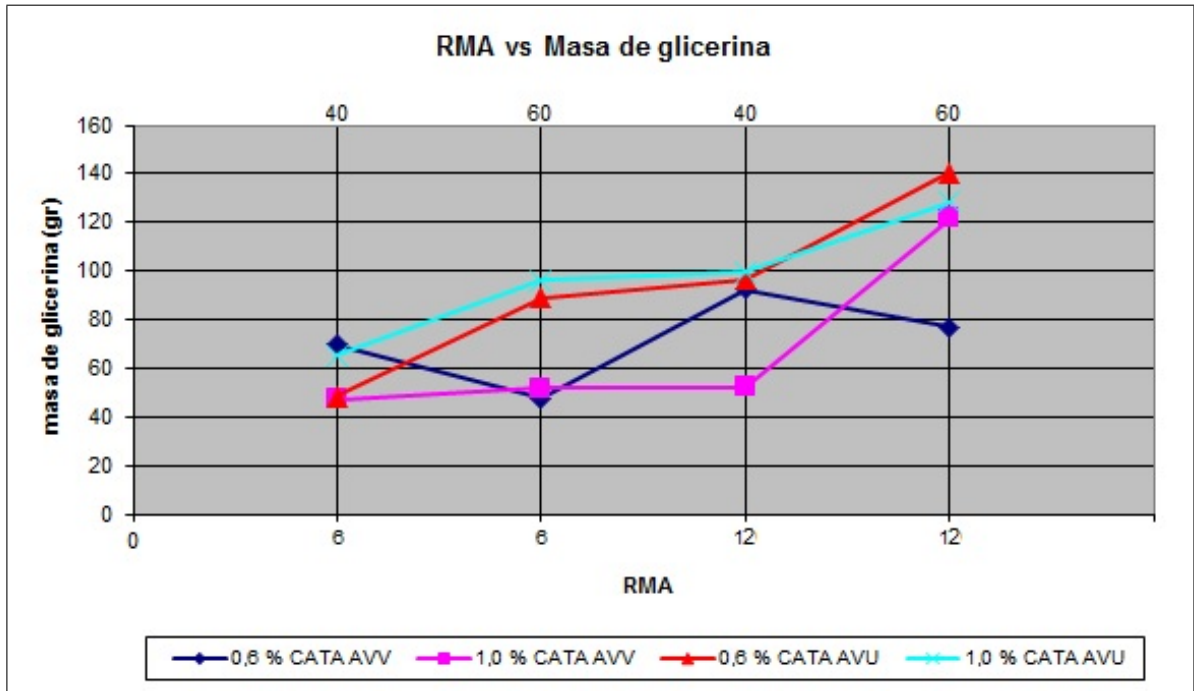
Se evalúa estos tres parámetros mencionados anteriormente de manera conjunta para establecer así el comportamiento general de la reacción de transesterificación para la masa de metil éster (*Figura 20*) y la masa de glicerina (*Figura 21*).

Figura 20. Comportamiento de la masa de metil éster con respecto a los tres parámetros de variación para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

Figura 21. Comportamiento de la masa de glicerina con respecto a los tres parámetros de variación para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

El comportamiento de la masa de metil éster se ve claramente reflejado en la (Figura 20), donde los parámetros de operación que presentan mejor resultado son los que enmarcan la mayor masa de metil, y estos corresponden a una temperatura de $40^{\circ}C$, una cantidad de catalizador en porcentaje en peso de aceite de 0,6 y una razón molar alcohol aceite (*RMA*) de 12 : 1, es decir, 12 moles de alcohol por cada mol de aceite vegetal. Estos resultados muestran una tendencia que nos dicen que; a mayor temperatura se presenta una leve caída en la masa de metil, con el exceso de catalizador se presenta una leve caída en la masa de metil, y a mayor *RMA* mayor cantidad de masa de biodiésel. En primera medida podemos establecer el primer rango de valores óptimo para la reacción de transesterificación con respecto a la masa de metil.

De la misma forma, el comportamiento de la masa de glicerina, los valores obtenidos en el rango ya dicho se encuentran dentro de lo normal, sin tener cantidades

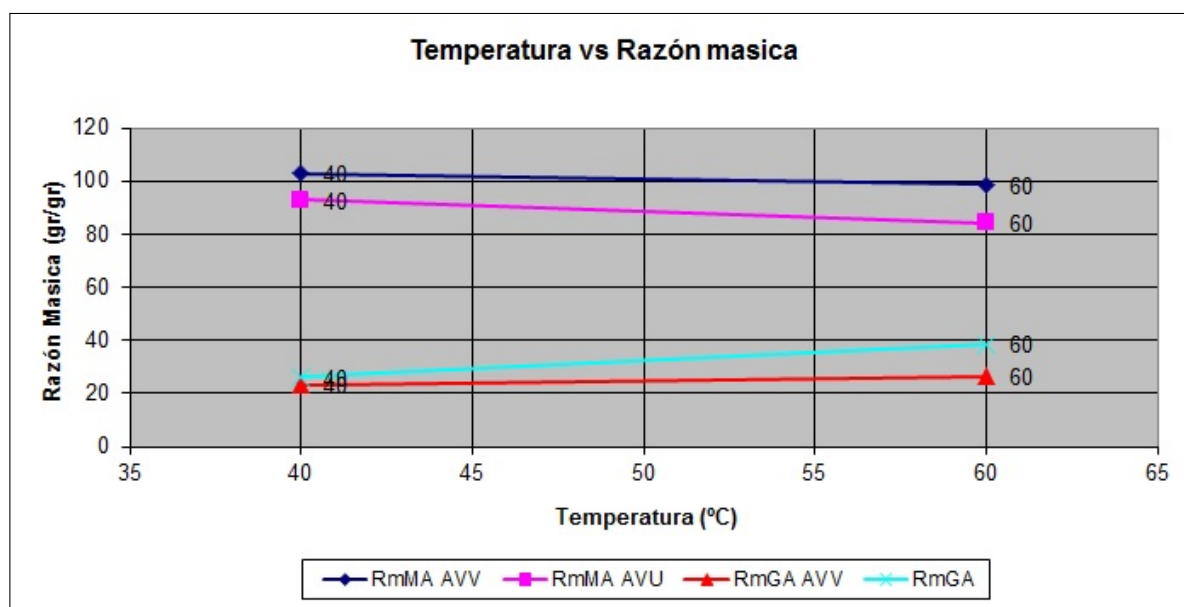
excesivas de glicerina y lo más importante que no se vea la formación de glicerina sólida, problema que se da si se utiliza la *RMA* a 6 : 1 en donde los valores de glicerina son los más bajos.

3.3.2. Razón másica metil éster-aceite (*RmMA*) y glicerina-aceite (*RmGA*).

Una vez terminado el proceso de transesterificación se separan las fases de metil éster y glicerina y estas son previamente pesadas, para de esta forma calcular las razones másicas metil éster/aceite vegetal y glicerina/aceite vegetal. Estos resultados son mostrados en el anexo A.

En las siguientes graficas se presenta la interferencia de las tres variables operativas mencionadas en la producción de metil éster y glicerina. Los resultados son dados en la masa de la fase de metil éster por cada 100 gramos de aceite vegetal utilizado.

Figura 22. Comportamiento de las razones másicas *RmMA* y *RmGA* con respecto a la temperatura de operación para el proceso de transesterificación.



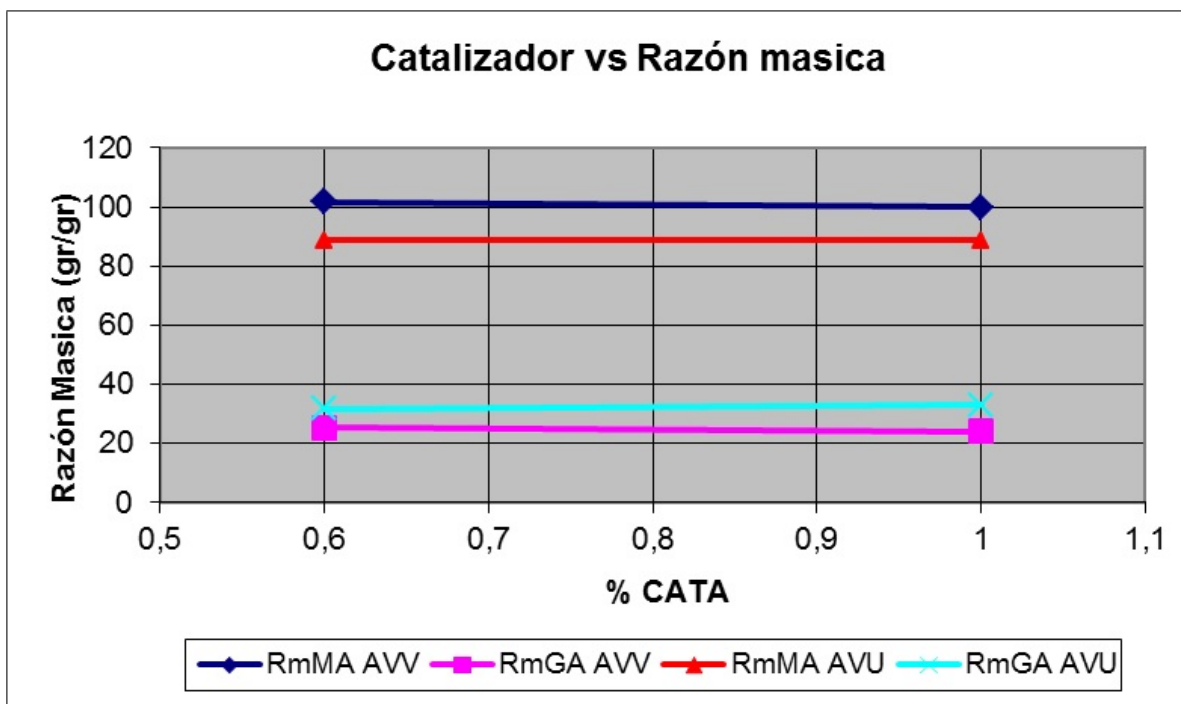
Fuente: Los autores

Los resultados obtenidos de razón másica con respecto a la temperatura (*Figura 22*), se mantienen en la tendencia ya vista por la masa de metil éster y de la glicerina. Se ve reflejada una leve caída en la RmMA a medida que aumenta la temperatura de operación, pero las caídas no son significativas por lo que la temperatura no interviene en gran medida en el resultado. La razón glicerina/aceite se mantiene en alza con la temperatura con cambios poco considerables.

Como vemos los resultados del aceite vegetal usado no varían mucho con respecto a los del aceite vegetal virgen, hecho importante en la eficiencia del proceso de transesterificación aplicado al aceite de recicló.

Las razones másicas se mantienen casi que constantes en su comportamiento con el cambio de cantidad de catalizador como lo muestra la (*Figura 23*) Estos valores no representan cambios significativos. Este comportamiento se mantiene tanto para la razón metil/aceite como para glicerina/aceite, son muy similares cuando se habla de AVV y AVU.

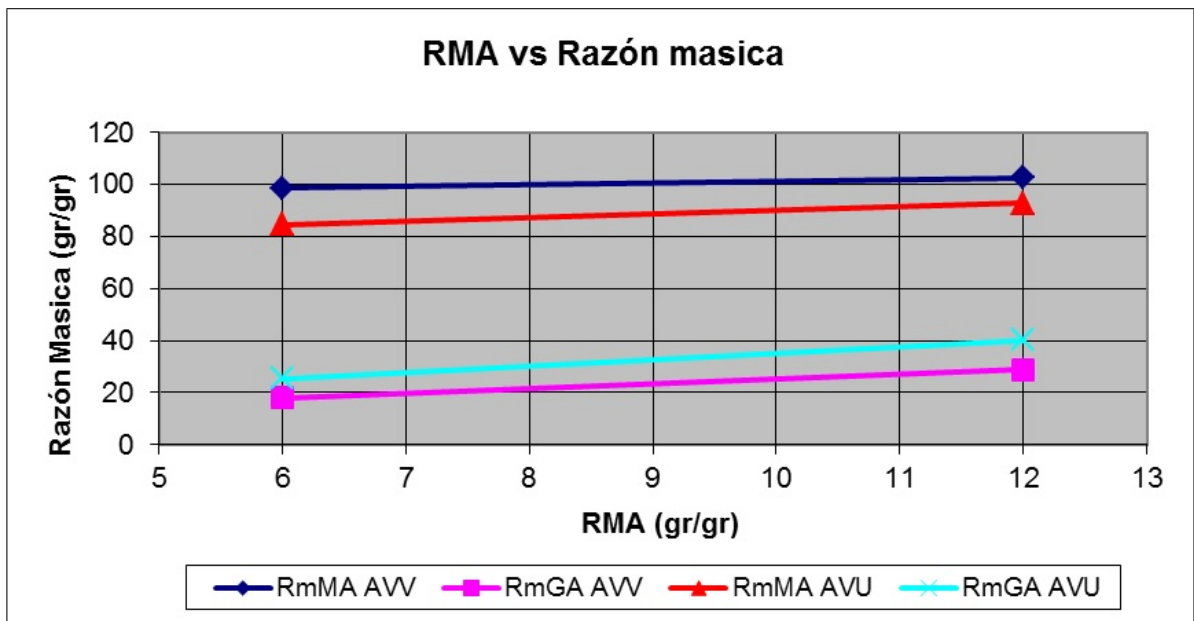
Figura 23. Comportamiento de las razones másicas RmMA y RmGA con respecto a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

Para el ultimo parámetro de operación, la razón molar alcohol aceite (*RMA*) se observa el comportamiento en la (*Figura 24*) Vemos como a medida que aumenta la *RMA* se presenta un leve aumento en las razones másicas de metil y glicerina, siendo así que la producción de metil esta ligada a la cantidad de alcohol utilizado dando mejores resultados en una *RMA* de 12 : 1.

Figura 24. Comportamiento de las razones másicas *RmMA* y *RmGA* con respecto a la razón molar alcohol/aceite para el proceso de transesterificación.

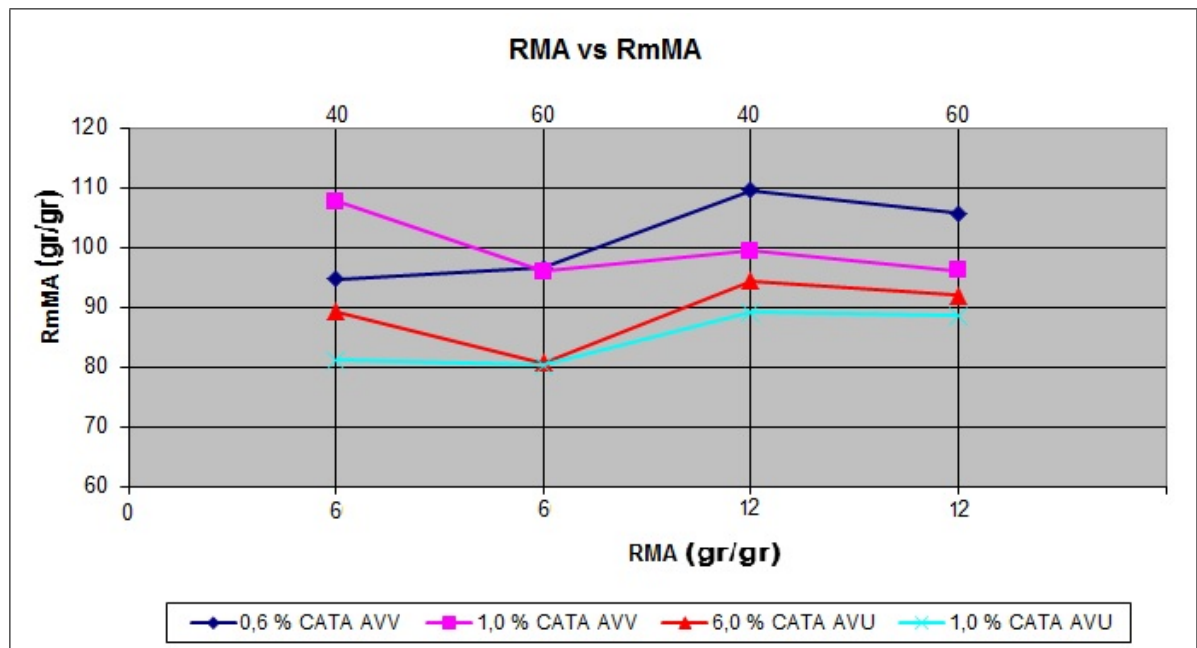


Fuente: Los autores

Analizando el comportamiento de la razón de metil éster vinculando todos los parámetros de operación pero en función principalmente de la razón molar alcohol/aceite (*Figura 25*) observamos que un aumento en la *RMA*, es decir, un aumento de alcohol proporciona un aumento en la razón másica *metil/éster*. Cuando se utiliza una *RMA* de (6 : 1) los valores de *RmMA* son más bajos en comparación con los de una *RMA* de (12 : 1). Observando que las líneas que representan la cantidad de catalizador de 0,6% son las de mejor resultado, esto reafirma el concepto de que un exceso de catalizador (*NaOH*) se verá reflejado en una caída en la cantidad de metil éster y por ende en la *RmMA*. De la misma

forma se ve cómo influye la temperatura en el proceso dando que las más altas temperaturas ($60^{\circ}C$) provocan un ligero cambio descendente en los valores de $RmMA$. En este orden de ideas la mejor receta también se ve reflejada en los mismos rangos establecidos para la masa de metil, el cual son un RMA de (12 : 1), una cantidad de catalizador de (0,6 % en peso de aceite) y una temperatura de $40^{\circ}C$.

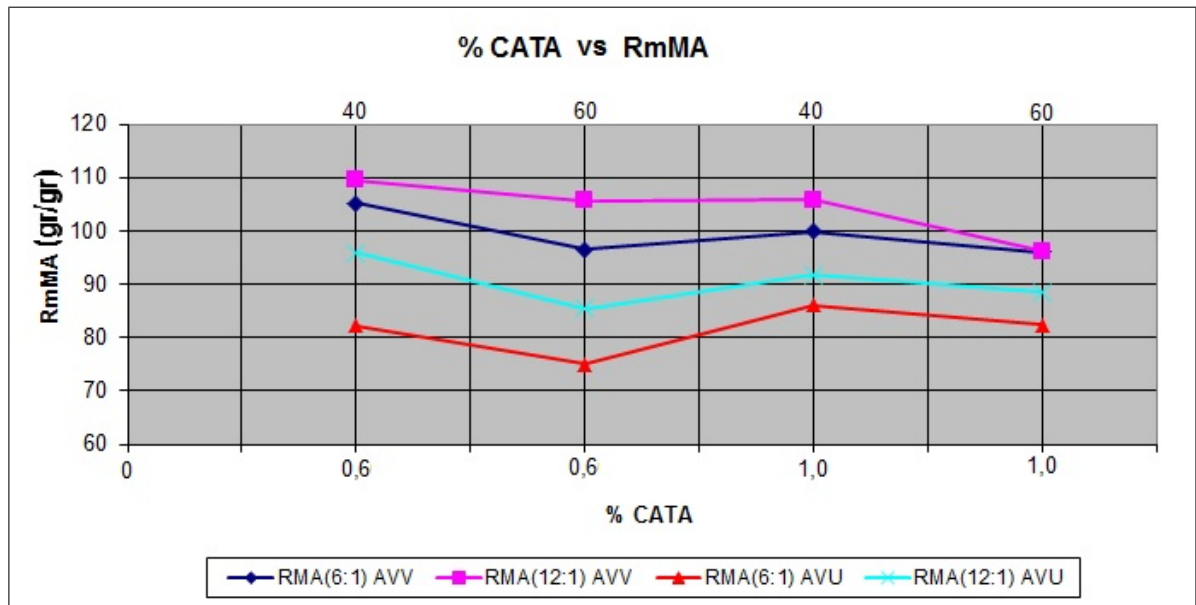
Figura 25. Comportamiento de las razones másicas $RmMA$ con respecto a la razón molar alcohol/aceite para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

Si analizamos las $RmMA$ con respecto a la cantidad de catalizador podemos ver que el comportamiento mantiene su tendencia (*Figura 26*). Los valores más altos en la $RmMA$ se presentan en la cantidad de catalizador de 0,6 % en peso de aceite, ajustado a las temperaturas más bajas ($40^{\circ}C$) y se observa que las líneas representativas de la RMA de 12 : 1 son las de mejores valores tanto para el aceite vegetal virgen como para el aceite vegetal usado.

Figura 26. Comportamiento de las razones másicas RmMA con respecto a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

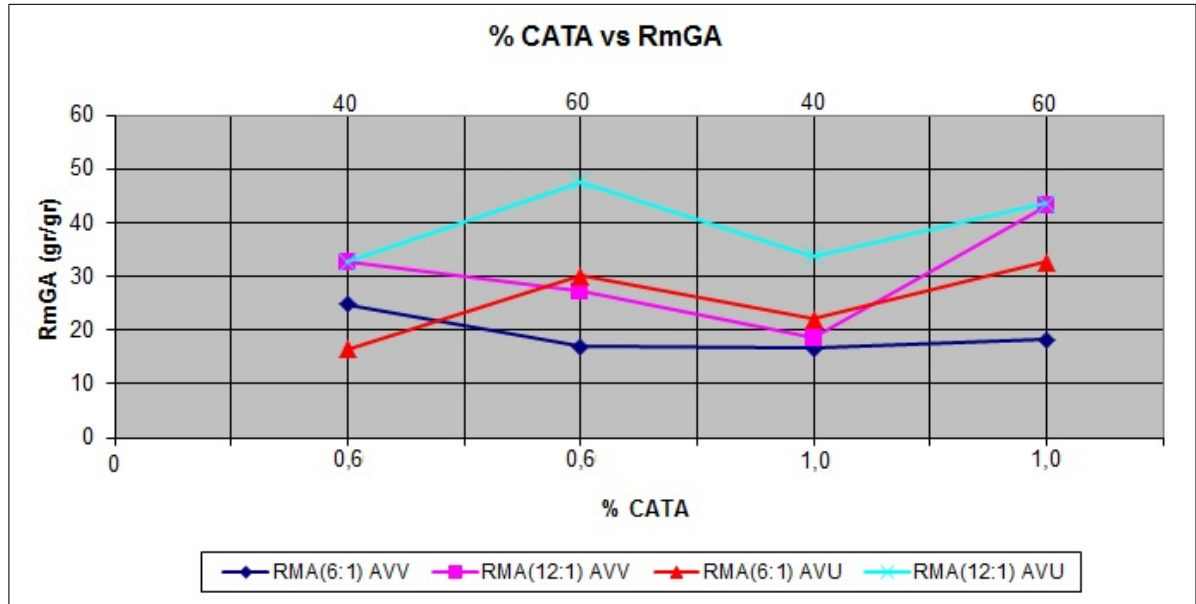
Un hecho curioso de los valores obtenidos en los resultados de las razones másicas de metil éster aceite, es que estas arrojan resultados por encima de 100 %, es decir, que se está produciendo más de cien gramos de metil éster por cada cien gramos de aceite vegetal. Pueden existir diversas explicaciones para este hecho, entre las cuales se incluye la extensión de la transesterificación. La razón tiene que ver con la cantidad de triglicéridos que son transformados en metil éster y glicerina por medio de la transesterificación. Recordemos que esta reacción se hace con un alcohol (metanol) y un catalizador ($NaOH$).

Es preciso reconocer que el exceso de alcohol y del mismo catalizador permanece en las dos fases (metil y glicerina) obtenidas de la reacción de transesterificación, debido a que a estos productos no se les realizó ningún procedimiento posterior, como una purificación para retirar algunos exceso de reactivos, por lo que esto se ve reflejado en las mediciones y resultados dados.

Como ya fue mencionado antes, también es importante el análisis de las razones

másicas glicerina/aceite. En el siguiente grafica se muestra el comportamiento de esta razón con respecto a la cantidad de catalizador (*Figura 24*)

Figura 27. Comportamiento de las razones másicas RmGA con respecto a la cantidad de catalizador para el proceso de transesterificación.

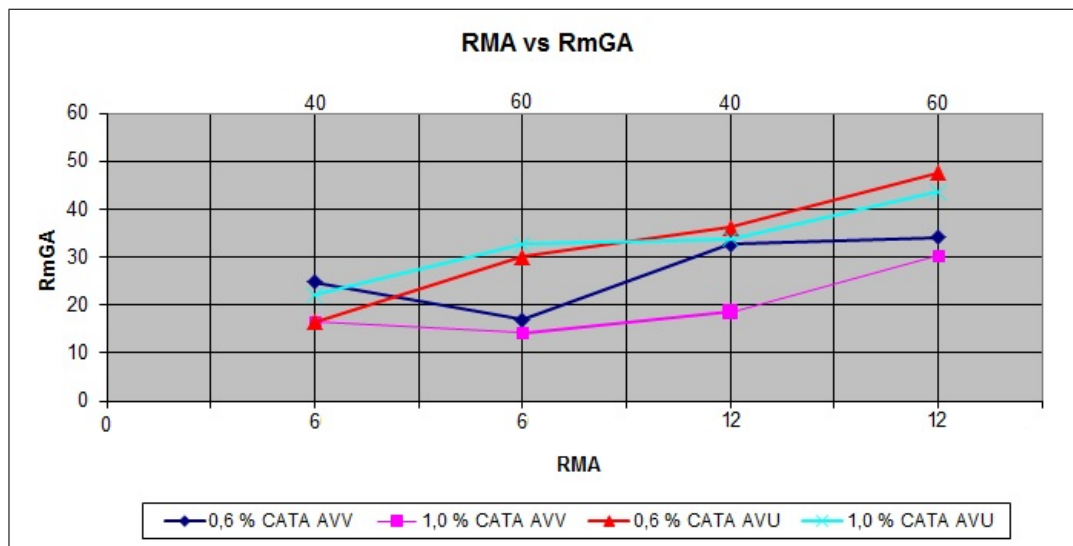


Fuente: Los autores

El contraste es que una vez más se demuestra que las razones de *alcohol/aceite* más altas también contribuyen a la formación de glicerina, es decir, a mayor cantidad de alcohol mayor cantidad de glicerina. La cantidad de catalizador no es un parámetro considerable en la producción de glicerina ya que variando este parámetro las razones mantienen un valor casi que constante, sin embargo los cambios se ven marcados es en el cambio de la temperatura. Vemos que en las temperaturas de $60^{\circ}C$ las razones de glicerina aceite son las mayores. Una de las condiciones es que no se presenten grandes cantidades de glicerina ya que el producto de interés es el metil, por lo que el rango optimo a elegir debe ser en donde se presente mayor cantidad de metil éster y una cantidad manejable de glicerina. Un buen punto de referencia para la producción de glicerina podría ser a $60^{\circ}C$, una cantidad de catalizador de 0,6 % en peso de aceite y una *RMA* de 12 : 1. Este rango

óptimo de parámetros varía de los anteriores dados en la temperatura. Entre las observaciones tomadas en los resultados físicos del laboratorio encontramos que cuando aplicamos este rango de operación incluyendo una temperatura de 60°C , la glicerina tendía a solidificarse, hecho que no es muy conveniente para los equipos y para la optimización de la reacción de transesterificación. Un hecho diferente se presenta a una temperatura de 40°C donde la glicerina se presenta totalmente líquida, por lo que la mejor opción es utilizar el rango en la temperatura de 40°C . Este comportamiento también se presenta muy similar evaluando la razón másica glicerina/aceite con respecto a la razón molar alcohol/aceite (Figura 28).

Figura 28. Comportamiento de las razones másicas RmGA con respecto a la razón molar alcohol/aceite para el proceso de transesterificación.



Fuente: Los autores

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TRANSESTERIFICACIÓN.

El análisis estadístico de los resultados se realiza utilizando un software llamado "STATGRAPHICS CENTURION XVI". Los resultados obtenidos para los 32 experimentos (16 pruebas de AVV y 16 pruebas de AVU) son evaluados en

dicho software el cual nos permite analizar cuáles son los efectos de los factores de estudio (temperatura, cantidad de catalizador y razón molar alcohol aceite) que intervienen en la reacción de transesterificación y establecer una ecuación que se ajuste al modelo y que muestra la relación que existe entre la razón másica metil-aceite y los tres factores ya mencionados.

3.4.1. Análisis estadístico para el aceite vegetal virgen (AVV)

En primer lugar el software permite realizar un análisis de la varianza o análisis ANOVA (analysis of variance).

Tomando así como variable independiente a la razón másica metil-aceite ($RmMA$) y los factores evaluados, temperatura ($TEMP$), cantidad de catalizador ($CATA$) y razón molar alcohol-aceite ($RmAA$).

El ANOVA o análisis de la varianza, descompone la variabilidad de $RmMA$ en contribuciones debidas a varios factores. La contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Todos aquellos valores correspondientes a “valor-P” que sean menores de 0,05, son factores que tienen un efecto estadísticamente significativo sobre $RmMA$ con un 95,0% de nivel de confianza.

La tabla B1 (anexo B) muestra el análisis ANOVA en donde se observa que el valor de “valor-P” para la razón molar alcohol aceite (RAA) es de 0,0202. Lo que indica que es el parámetro más significativo en la reacción de transesterificación. En segundo lugar se encuentra la cantidad de catalizador y por último la temperatura (*Figura 29*), la cual el software hace la sugerencia que este último factor no es determinante y podría ser excluido del análisis.

La obtención de la ecuación del modelo se realiza por medio de una regresión múltiple el cual se describe a continuación.

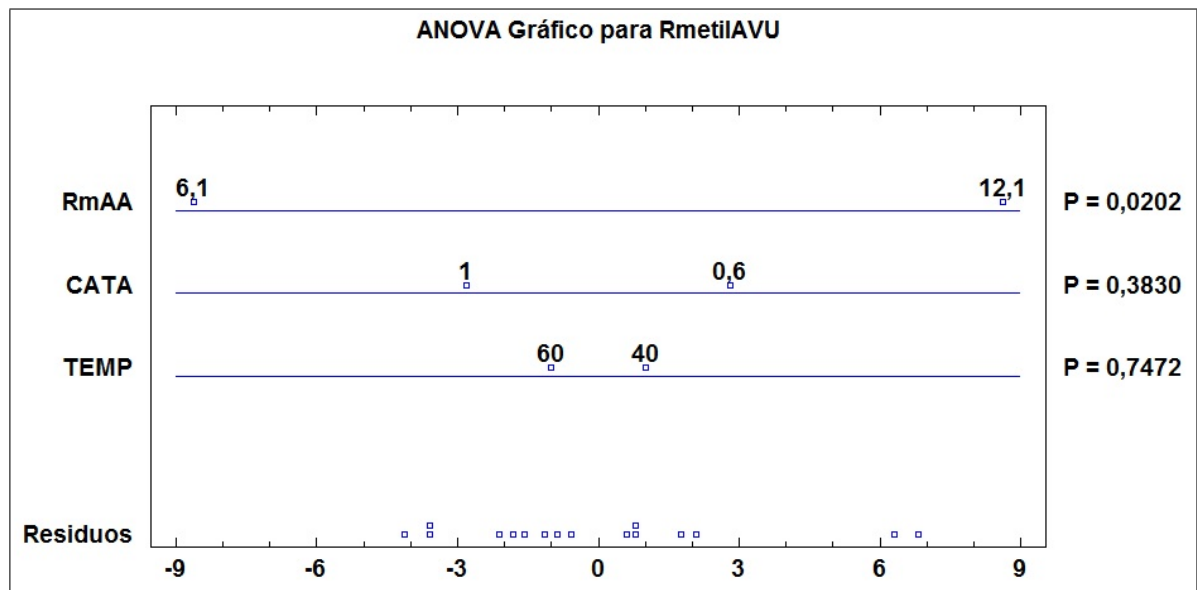
Modelo de la reacción de transesterificación para la razón másica metil-aceite para el aceite vegetal virgen.

$$RmMA = 97,7893 - 0,0339703 * TEMP - 4,68669 * CATA + 0,958843 * RAA \quad (5)$$

En la tabla B2 se muestran los resultados arrojados por el simulador para la regresión aplicada al modelo. Esta ecuación conserva las unidades originales de cada factor que interviene en ella. Vemos que en dicha ecuación el factor que más efecto tiene sobre el proceso es el de la razón molar alcohol-aceite (RAA) ya que un aumento de los moles de alcohol incrementa la producción de metil considerablemente.

Esta herramienta software permite determinar cuál es el rango óptimo de operación para la reacción de transesterificación, los que corresponden a $40^{\circ}C$, 0,6% en peso de aceite y 12 moles de alcohol por cada mol de aceite para los factores de temperatura, cantidad de catalizador y razón molar alcohol-aceite respectivamente. Los resultados completos de este análisis se encuentran en el *anexo C*.

Figura 29. Resultados de los valores-P para el análisis ANOVA del aceite vegetal virgen

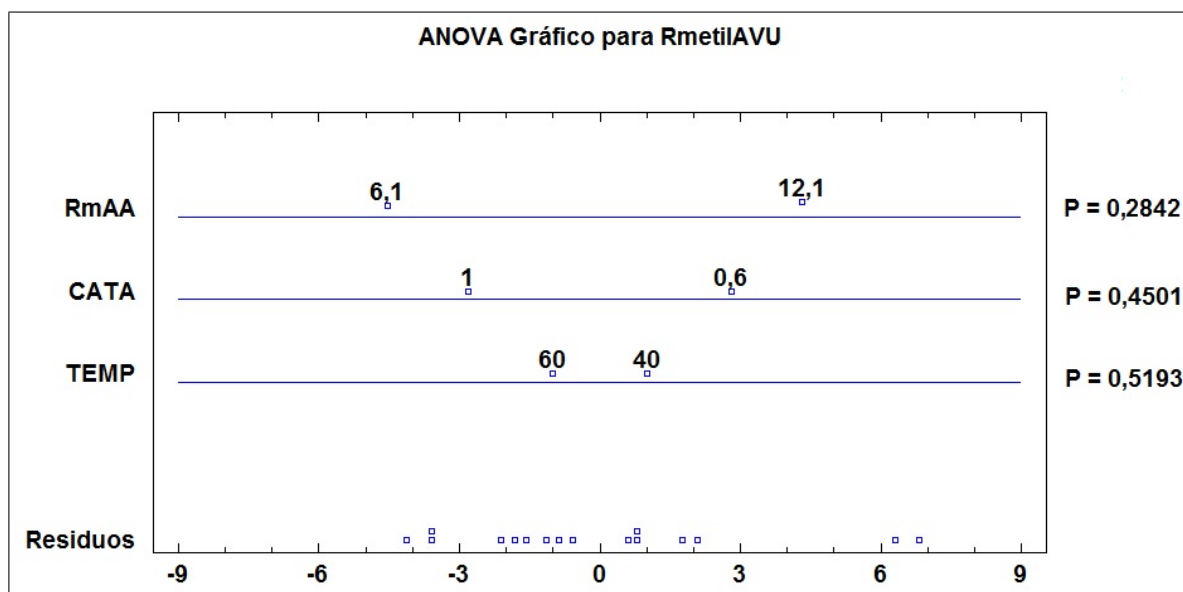


Fuente: Statgraphics Centurion XVI, análisis de datos de los autores.

3.4.2. Análisis estadístico para el aceite vegetal usado (AVU)

Para el análisis ANOVA del aceite vegetal se describe un cambio curioso en la importancia de los factores, se mantiene como el más importante la razón molar alcohol-aceite (*RAA*) pero no está por debajo de valor establecido para el valor-P de 0,05, y los demás valores para los otros factores son más próximos entre sí lo que nos quiere decir que en este tipo de aceite los 3 factores evaluados aumentan su importancia en conjunto para el proceso de transesterificación (*Figura 30*)

Figura 30. Resultados de los valores-P para el análisis ANOVA del aceite vegetal virgen



Fuente: Statgraphics Centurion XVI, análisis de datos de los autores.

La ecuación del modelo es la siguiente:

Modelo de la reacción de transesterificación para la razón másica metil-aceite para el aceite vegetal usado.

$$RmMA = 100,292 - 0,160415 * TEMP - 5,88311 * CATA + 0,178273 * RAA \quad (6)$$

Para el aceite usado el factor que más importancia tiene es el *RAA*, al igual que para el aceite virgen, como se observa en la ecuación 4,7 y nuevamente esta herramienta software permite determinar cuál es el rango óptimo de operación para la reacción de transesterificación, los que corresponden a 40°C , 0,6 % en peso de aceite y 12 moles de alcohol por cada mol de aceite para los factores de temperatura, cantidad de catalizador y razón molar alcohol-aceite respectivamente.

3.5 CARACTERIZACIÓN DEL METIL ÉSTER OBTENIDO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Es de vital importancia conocer la calidad del biodiésel para determinar si el proceso ofrece un biocombustible que cumpla con los requerimientos establecidos. Por tal motivo se realizan pruebas básicas descritas en el *capítulo 3*. Estas prueban comprenden una comparación entre los resultados dados para el aceite vegetal virgen, el aceite vegetal usado y para el diésel comercial.

3.5.1. Lavado del biodiésel.

Hubo la necesidad de realizar cuatro lavados con agua acidulada en proporciones uno a uno.

Tabla 15. Lavado del biodiésel

Aceite Vegetal Usado				
Prueba	m (gr) sin lavar	m (gr) después de lavar	m (gr) excesos	% en excesos
1	44,90	40,41	4,49	11,11
2	41,85	38,50	3,34	8,69
3	38,80	34,15	4,65	13,63
4	40,40	36,36	4,04	11,11
5	42,01	38,64	3,36	8,69
6	38,60	33,97	4,63	13,63
7	40,20	37,79	2,41	6,38
8	41,81	38,46	3,34	8,69
Promedio				10,24

Fuente: Los autores

De la *Tabla 15* anterior se aprecia que una vez hecho el lavado se extraen masas aproximadas al 10 % del total del biodiésel obtenido como excesos de la reacción. Se deja de aplicar el lavado cuando al extraer el agua correspondiente a un lavado esta mantiene su pureza y no hay cambios significativos en la masa del metil, hecho que se produce en el tercer lavado empleado. Cabe resaltar que en varias pruebas en donde no se desarrolló por completo la reacción, es decir, hay presencia de grandes trazas de aceite (pruebas fallidas) la separación se daba de una manera más compleja obteniéndose hasta tres fases diferentes.

3.5.2. Densidad a 15 °C (norma EN ISO 3675)

Se le realiza la prueba a los dos mejores experimentos obtenidos de cada tipo de aceite incluyendo la prueba que comprende el rango óptimo establecido en los subcapítulos anteriores como se muestra en la *Tabla 16*.

Tabla 16. Densidades medidas en el laboratorio para AVV y AVU

AVV			
Prueba	Densidad a T amb	T de medición	Densidad a 15°C
	<i>Kg/m³</i>	<i>°C</i>	<i>Kg/m³</i>
1	890	26,3	898,17
4	700	26,3 7	8,17
AVU			
Prueba	Densidad a T amb	T de medición	Densidad a 15°C
	<i>Kg/m³</i>	<i>°C</i>	<i>Kg/m³</i>
1	860	26,3 9	8,17
4	690	26,3 69	8,17

Fuente: Los autores

La prueba 1 tanto para el aceite vegetal virgen y usado es la que corresponde al mejor rango de operación establecido en los subcapítulos anteriores, 40°C de temperatura, 0,6 % en peso de aceite en cantidad de catalizador y una relación molar alcohol-aceite de 12 : 1. La prueba 4 es la que mejor rendimiento tubo después del experimento 1 y se resalta de ella que el único factor que vario fue el de la temperatura debido a que esta corresponde a 60°C.

Las mediciones de densidad se llevan a cabo como se describe en el subcapítulo 3,4,2. y se corrigen con la ecuación 3,1.

Según la normativa colombiana para el biodiésel (*EN 14214* y *NTC 5444*) el rango de operación requerido para este biocombustible debe estar entre $0,860$ y $0,900\text{gr/ml}$ (860 y 900kg/m^3) descrita en la *Tabla 1*.

Observamos que el experimento perteneciente al rango de operación, cumple con el requisito de la normatividad para la densidad de biodiésel tanto para el aceite vegetal virgen y usado con valores de $898,7$ y $868,7\text{Kg/m}^3$ respectivamente, por lo que se ratifica en este punto la representatividad de este biocombustible obtenido bajo esas condiciones. Por el contrario el resultado del experimento 4 falla en los dos casos de aceite.

3.5.3. Viscosidad cinemática a 40 °C (norma ASTM D445).

De la misma forma se le realizan pruebas de viscosidad cinemática a los dos mejores experimentos (1 y 4) descritas en el numeral 3.5.2. Los resultados de dicha prueba se muestran en la *Tabla 17*. Para realizar la prueba de viscosidad cinemática

Tabla 17. Viscosidades cinemáticas medidas en el laboratorio para AVV y AVU

AVV			
Prueba	cte calibración	tiempo	V cinemática a 40°C
	mm^2/s^2	S	mm^2/s
1	0,0085	493,8	4,16
4	0,0085	454,2	3,83
AVU			
Prueba	cte calibración	tiempo	V cinemática a 40°C
	mm^2/s^2	S	mm^2/s
1	0,0085	504,6	4,25
4	0,0085	499	4,21

Fuente: Los autores

se utiliza un capilar correspondiente al capilar numero *75 P802*, el cual responde a una constante de calibración de $0,008435\text{mm}^2/\text{s}^2$.

Según la normatividad colombiana la viscosidad cinemática para el biodiésel tiene unos rangos dependiendo de la norma a utilizar como se describe en la *Tabla 7*.

Estos rangos corresponde a: norma *ASTM 6751* entre 1,9 y 6,0mm²/s; norma *EN 14214* entre 3,5 y 5,0mm²/s; norma *NTC 5444* entre 1,9 y 6,0mm²/s.

Observamos que las pruebas 1 y 4 de ambos tipos de aceite están entre el rango de operación de todas las normas por lo que es un parámetro importante para determinar la viabilidad del proceso de transesterificación.

3.5.4. Punto de chispa o flash point (norma ASTM D93).

Una vez más se le realiza esta prueba a los dos mejores experimentos tanto para el aceite virgen como para el usado como se explica en el subcapítulo 3.4.2. Los resultados se muestran en la *Tabla 18*.

Tabla 18. Puntos de chispa medidos en el laboratorio para AVV y AVU

AVV		AVU	
Prueba	Flash Point	Prueba	Flash Point
C		C	
1	193,33	1	190,56
4	182,22	4	173,89

Fuente: Los autores

Según la normatividad colombiana para biodiésel establece un valor mínimo de flash point de 130°C para a la norma *ASTM 6751* y de 120°C para las normas *EN 14214* y *NTC 5444*. Observamos que para todas las pruebas los resultados obtenidos están por encima del valor mínimo exigido, lo cual aorta otro punto a favor en la calidad del biodiésel obtenido de todo el proceso.

3.5.5. Índice de acidez (norma UNE EN 14104).

Los resultados obtenidos de la prueba de índice de acidez son mostrados en la *Tabla 19*.

Tabla 19. índice de acidez del biodiésel

<i>Índice de acidez para el biodiésel</i>	
Prueba	Índice de acidez ($mgKOH/grmetil$)
1	0,55
1	0,52
4	0,59
4	0,55

Fuente: Los autores

La norma *UNE EN ISO 660* establece que el valor máximo de índice de acidez para el biodiésel es de $0,5mgKOH/gr$. Si observamos los resultados el biodiésel está muy cercano a los valores establecidos, pero no los cumple a reglamento. Esto puede deberse a que el biodiésel con el paso del tiempo sufre degradación dependiendo de las condiciones de almacenamiento, y esta prueba fue hecha varios meses después de que ya se obtuviera la muestra de biodiésel final.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de transesterificación empleado en este trabajo para un aceite vegetal usado (Aceite B), puede llegar a ser una alternativa viable en la producción de biodiesel, debido a que el comportamiento mostrado en las pruebas, no difiere en gran medida, porcentualmente, con el aceite vegetal virgen donde se obtienen resultados aceptables.
- La presencia de impurezas y ácidos grasos en el aceite vegetal usado es un factor determinante en el rendimiento del proceso de transesterificación, por lo que procedimientos previos como la filtración, deshidratación y desacidificación del aceite es parte fundamental para calidad y efectividad de la reacción y por ende en la eficiencia de la producción de metil éster.
- El parámetro de control que más influencia mostró en las pruebas fue el de relación molar alcohol aceite, debido a que en los resultados experimentales se vio la gran diferencia en la calidad del metil base obtenido, según la cantidad de alcohol utilizado.
- Las mejores condiciones para llevar el proceso de transesterificación es a 40°C , con un porcentaje en peso de catalizador de 0,6 y una razón molar de alcohol aceite de 12 : 1.

5. RECOMENDACIONES

- Utilizar un equipo de baño termoestático para tener mejor control de la temperatura en la reacción y evitar grandes pérdidas de energía con las planchas de calentamiento.
- Implementar un diseño experimental más robusto con el fin de analizar con mayor sensibilidad los parámetros que influyen en la reacción.
- Llevar a cabo más pruebas de caracterización del biodiésel establecidas en la norma *UNE En 14214*, para tener una mejor idea de la calidad del biodiésel.
- Con el ánimo de aprovechar los productos que nos ofrece la reacción de transesterificación se recomienda estudiar un proceso en la fabricación de materiales como jabones y de más productos que puedan significar una ganancia económica y lo más importante disponer de la glicerina de forma responsable y no como un residuo.
- Es muy importante resaltar que este trabajo no tuvo el apoyo económico de la escuela de ingeniería de petróleo por lo que tanto reactivos, algunos equipos y costos de pruebas como cromatografía contaron por presupuesto propio de los autores lo que limita mucho la realización de pruebas fundamentales como % *FAME* entre otras que establecerían un panorama más amplio sobre la obtención de biodiésel a partir de frituras.
- Es recomendable realizar pruebas de acidez y % *FAME* con un biodiésel que no lleve mucho tiempo de almacenamiento para que los resultados sean aún más representativos, ya que por contratiempos técnicos, académicos y financieros no fue posible realizar las pruebas necesarias mencionadas de manera inmediata.

BIBLIOGRAFÍA

- CASTRO, Luis y DURÁN, Óscar. 2006, *Evaluación y caracterización a escala banco de los procesos de transesterificación para la obtención de metil éster a partir de aceite de palma*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- GALEANO, C. GUAPACHA, E. *Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos de pollo para producir un combustible (biodiésel)*. Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química.
- GUTIÉRRES AGUILAR, Usuni Uri. 2010, *Evaluación química de aceites vegetales para la obtención de biodiésel*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia.
- HERNÁNDEZ, Roberto. FERNÁNDEZ, Carlos. BAPTISTA, Pilar. *Metodología de la investigación*, 1991, McGraw Hill. Mexico D.F.
- INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS. *Grasas y aceites. Biodiésel para uso en motores diesel, especificaciones*. Bogotá ICONTEC Norma Técnica Colombiana No 5444. 2006.
- MEHER L. C., VIDYA Sagar D., NAIK S.N. “*Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review*”. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 10(2006) 248.268.
- Norma Colombiana. ICONTEC. *El biodiésel colombiano ya tiene norma de calidad. Notas de normalización. Notas para el consumidor*. [En línea]. 2007. Disponible en:<http://ssio.icontec.org.co:81/bol-1-07-Normas-consumidor.aspx>.

- PAREJA URIBE Caros Alberto. 2004, *Transesterificación enzimática de aceites vegetales para la obtención de grasas base para la producción de margarinas y shortenings*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- RIVREA, M. CABRERA G. LAÍN, S. *Estudio de la viabilidad técnico-económica del biodiésel obtenido a partir de oleína de palma*. Grupo de Desarrollo y difusión de tecnologías alternativas. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería Mecánica, 2005.
- RUIZ Méndez M. V., S. Marmesat, A. Liotta, M. C. Dobarganes. *Análisis de aceites y grasas de fritura para producción de biodiésel*. *Grasas y Aceites*, Vol 59, No 1 (2008).
- SANDOVAL CASILIMAS, Carlos. 2002. *Investigación cualitativa. Programa de especialización en teoría, métodos y técnicas de investigación*. Santa Fe de Bogotá.
- SUÁREZ MARCOS, Irene. 2009. *Transesterificación de aceites vegetales con metanol utilizando catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos*. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid.
- VALENCIA Jorge Andres. *Evaluación y caracterización de un catalizador heterogeneo comercial en la reacción de transesterificación de aceite de palma crudo híbrido con metanol para la obtención de biodiesel*. Universidad de los Andes, 2006.

ANEXOS

ANEXO A. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

TABLA A1- Diseños de experimentos para el aceite vegetal virgen

ACEITE VEGETAL VIRGEN (AVV)										
Fecha d/m/a	N° prueba	T °C	CATA % peso	RMA mol/mol	m AVV gr	m metil gr	m glicerina gr	RmMA gr./gr.	RmGA gr./gr.	Observaciones
29/04/2014	1	40	0,6	12;1	282,65	309,58	92,3	109,52/7684	32,6552273	METIL: de color amarillo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto sin impurezas y predomina el olor a aceite.
02/05/2014	2	40	0,6	6;1	282,98	267,98	69,94	94,699272	24,7155276	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, un poco turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto descolorido sin impurezas y predomina el olor a aceite.
02/05/2014	3	40	1	12;1	282,87	281,05	52,34	99,3565949	18,5031993	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, muy turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto descolorido sin impurezas y predomina el olor a aceite.
05/05/2014	4	60	0,6	12;1	283,05	299,16	76,89	105,691574	27,1648119	METIL: de color amarillo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto sin impurezas y predomina el olor a aceite.
05/05/2014	5	40	1	6;1	283,09	304,82	47,06	107,676004	16,6236886	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
06/05/2014	6	60	0,6	6;1	282,59	272,81	47,74	96,5391557	16,893733	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
06/05/2014	7	60	1	12;1	282,56	271,58	121,54	96,1140997	43,0138732	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
06/05/2014	8	60	1	6;1	282,45	271,07	51,52	95,9709683	18,2403965	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
07/05/2014	9	40	0,6	12;1	283,25	307,91	95,09	108,70609	33,5710503	METIL: de color amarillo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto sin impurezas y predomina el olor a aceite.

Continuación: TABLA A1
ACEITE VEGETAL VIRGEN (AVV)

Fecha d/m/a	N° prueba	T °C	CATA % peso	RMA mol/mol	m AVV gr	m metil gr	m glicerina gr	RmMA gr/gr	RmGA gr/gr	Observaciones
07/05/2014	10	40	0,6	6;1	282,58	277,01	68,02	98,0288768	24,0710595	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, un poco turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto descolorido sin impurezas y predomina el olor a aceite.
07/05/2014	11	40	1	12;1	282,69	283,39	54,01	100,247621	19,1057342	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, muy turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto descolorido sin impurezas y predomina el olor a aceite.
08/05/2014	12	60	0,6	12;1	282,98	303,38	79,74	107,20899	28,1786699	METIL: de color amarillo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto sin impurezas y predomina el olor a aceite.
08/05/2014	13	40	1	6;1	282,56	299,56	45,76	106,016421	16,1947905	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
08/05/2014	14	60	0,6	6;1	283,08	280,04	50,36	98,9260986	17,790024	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
09/05/2014	15	60	1	12;1	283,69	274,41	116,08	96,7288237	40,9179033	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
09/05/2014	16	60	1	6;1	283,45	271,07	54,67	95,6323867	19,2873523	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.

T: temperatura; **CATA:** cantidad de catalizador; **RMA:** razón molar alcohol aceite; **m:** masa; **RmMA:** razón másica metil/aceite; **RmGA:** razón másica glicerina/aceite.

TABLA A2- Diseños de experimentos para el aceite vegetal usado.

ACEITE VEGETAL USADO (AVU)											
Fecha	N° prueba	T °C	CATA % peso	RMA mol/mol	m AVV gr	m metil gr	m glicerina gr	RmMA gr/gr	RmGA gr/gr	Observaciones	
09/05/2014	1	40	0,6	12;1	295,56	295,25	96,49	99,895114	32,646502	METIL: de color rojizo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
09/05/2014	2	40	0,6	6;1	294,56	277,27	48,23	94,130228	16,373574	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, un poco turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
09/05/2014	3	40	1	12;1	294,23	284,63	99,45	96,737246	33,800088	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, muy turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
10/05/2014	4	60	0,6	12;1	294,98	252,2	140,48	85,497322	47,623568	METIL: de color rojizo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
10/05/2014	5	40	1	6;1	295,25	239,35	65,03	81,066892	22,025402	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
10/05/2014	6	60	0,6	6;1	295,06	221,39	88,95	75,032197	30,146411	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
10/05/2014	7	60	1	12;1	295,09	261,25	128,5	88,532312	43,546037	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.	
10/05/2014	8	60	1	6;1	294,68	260,09	96,25	88,261843	32,662549	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto.	
10/05/2014	9	40	0,6	12;1	294,56	300	95,46	101,84682	32,407659	METIL: de color rojizo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.	

Continuación: TABLA A2
ACEITE VEGETAL USADO (AVU)

Fecha d/m/a	N° prueba	T °C	CATA % peso	RMA mol/mol	m AVV gr	m metil gr	m glicerina gr	RmMA gr/gr	RmGA gr/gr	Observaciones
10/05/2014	10	40	0,6	6;1	294,65	278,42	45,62	94,49177	15,482776	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, un poco turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	11	40	1	12;1	294,99	300,23	98,98	101,77633	33,55368	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, muy turbio y trazas de aceite. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	12	60	0,6	12;1	295,08	249,85	93,09	84,671953	31,547377	METIL: de color rojizo, cristalino, muy limpio, olor característico del alcohol, poca turbiedad y excelente separación. GLICERINA: totalmente líquida, limpia, de color vino tinto muy oscuro, sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	13	40	1	6;1	295,65	243,62	132,4	82,401488	44,782682	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	14	60	0,6	6;1	295,25	230,87	75,37	78,19475	25,527519	METIL: de color amarillo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	15	60	1	12;1	294,83	256,84	130,3	87,114608	44,19496	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.
11/05/2014	16	60	1	6;1	294,69	257,4	95,51	87,346025	32,410329	METIL: de color rojizo, olor característico del alcohol, altamente turbio y muchas trazas de aceite. GLICERINA: totalmente sólida, de color vino tinto oscuro sin impurezas y predomina el olor a aceite.

T: temperatura; **CATA:** cantidad de catalizador; **RMA:** razón molar alcohol aceite; **RMA:** razón molar alcohol aceite; **m:** masa; **RmMA:** razón másica metil/aceite; **RmGA:** razón másica glicerina/aceite.

ANEXO B. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

B1. Determinación de la densidad por el método del hidrómetro y/o densímetro. (NORMA ASTM D 287) Procedimiento:

- Transfiera la muestra a una probeta limpia, de tal manera, que evite la formación de burbujas. Para las muestras volátiles haga la transferencia a la probeta por medio de un tubo embudado. La probeta debe colocarse en posición vertical y en un lugar libre de corrientes de aire. Prever el cambio apreciable de temperatura que puede sufrir la muestra durante el tiempo necesario para completar la prueba. Durante este periodo la temperatura del medio ambiente no debe cambiar más de $5^{\circ}F$.
- Inspeccione que la temperatura del líquido sea la apropiada para la prueba.
- Deje caer suavemente el densímetro dentro del líquido y espere el tiempo suficiente para que se estabilice y para que todas las burbujas de aire vayan a la superficie (sobre todo en el caso de muestras viscosas). Cuide que el densímetro no roce las paredes del recipiente, ya que puede frenar su libre desplazamiento si se forma una película de líquido entre el hidrómetro y la probeta.
- Con el densímetro flotando libremente y la temperatura de la muestra constante (variación máxima de $40,2^{\circ}F$), tomar la lectura en la escala a la división más cercana. Para líquidos transparentes coloque el ojo a la altura de la superficie del líquido y tome la lectura.

- Cuide que la temperatura de la muestra no se haya desviado más de $1^{\circ}F$ inmediatamente antes y después de la observación, de lo contrario debe repetirse la observación cuando la temperatura esté más estable.

B2. Determinación de la viscosidad a $40^{\circ}C$ (NORMA ASTM D445). Procedimiento para líquidos transparentes:

- Cargue el viscosímetro con el líquido (generalmente $10ml$) de acuerdo con el diseño del instrumento. Filtre la muestra antes de cargarla, a través de una malla No. 200 ($75\mu m$).
- Permita que el viscosímetro cargado con la muestra permanezca en el baño térmico el tiempo suficiente para que alcance la temperatura de prueba (mínimo $15min.$). Con ciertos productos que exhiben comportamiento de gel se debe tener especial precaución; las medidas se deben realizar a temperaturas lo suficientemente altas para que tales materiales fluyan libremente. Si el diseño del viscosímetro lo requiere ajuste el volumen de muestra a la marca.
- Use succión (si la muestra contiene componentes no volátiles) o presión para ajustar el nivel de tope de la muestra $5mm.$ arriba de la primera marca.
- Con la muestra fluyendo libremente, mida en segundos el tiempo requerido por el menisco para pasar de la primera a la segunda marca del capilar. Si el tiempo de flujo es menor que el especificado para el capilar, seleccione un viscosímetro con un capilar de diámetro más pequeño y repita la operación.

B3. Determinación del punto de chispa o flash point. Método de copa abierta. (NORMA ASTM D 92). Procedimiento:

- Llene la copa hasta que el tope del menisco llegue a la línea de llenado y remueva las burbujas de la superficie.
- Encienda la flama de prueba y ajuste el diámetro de 3 a 4mm.
- Caliente inicialmente la muestra a una tasa tal que la temperatura aumente de 25 a 30° F por minuto. Cuando la temperatura esté aproximadamente 100° F por debajo del punto de relampagueo esperado, baje la tasa de calentamiento a 9 – 11° F por minuto hasta estar 50° F (28° C) por debajo del punto de relampagueo.
- Comience a aplicar la flama de prueba pasándola rápidamente (no más de 1seg) de manera sucesiva cada 5° F (2° C).
- Registre la temperatura de punto de relampagueo observada cuando al pasar la flama se produzca un relampagueo. Tenga cuidado de no confundirlo con el halo azul que aparece algunas veces al pasar la flama.
- Para determinar el punto de fuego, continúe calentando a una tasa de 9 a 11° F por minuto. Continúe aplicando la flama a intervalos regulares cada 5° F (2° C) hasta que se produzca una combustión sostenida por lo menos durante 5seg. Registre la temperatura en este punto se registra como la temperatura de punto de fuego observada.

ANEXO C ANÁLISIS ESTADÍSTICO

C1. Análisis estadístico para el aceite vegetal virgen

Figura C1: Atributos de diseño factorial multifactorial.

<u>Atributos de Diseño Factorial Multinivel</u>				
Clase de diseño: Factorial Multinivel				
Nombre del archivo: J:\DISEÑO EXPERIMENTAL TESIS resultados.sfx				
Comentario: ACEITE VEGETAL VIRGEN				
Diseño Base				
Número de factores experimentales: 3				
Número de bloques: 2				
Número de respuestas: 5				
Número de corridas: 16				
Grados de libertad para el error: 8				
Aleatorizar: Si				
<i>Factores</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Niveles</i>	<i>Unidades</i>
TEMP	40,0	60,0	2	C
CATA	0,6	1,0	2	% peso
RAA	6,1	12,1	2	mol/mol
<i>Respuestas</i>	<i>Unidades</i>			
M AVV	gr			
M Glicerina	gr			
RmAA	gr/gr			
RmGA	gr/gr			
M metil	gr			

Análisis ANOVA o análisis de varianza

Análisis de Varianza para RmetilAVU - Suma de Cuadrados Tipo III

TABLA C1 : Análisis de varianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMP	1,84637	1	1,84637	0,11	0,7472
B:CATA	14,0576	1	14,0576	0,84	0,3830
C:RmAA	132,391	1	132,391	7,92	0,0202
INTERACCIONES					
AB	0,656738	1	0,656738	0,04	0,8473
AC	0,379604	1	0,379604	0,02	0,8835
BC	134,82	1	134,82	8,07	0,0194
RESIDUOS	150,39	9	16,7099		
TOTAL (CORREGIDO)	434,541	15			

Regresión múltiple del modelo para el aceite vegetal virgen.

FIGURA C2- Resultados de la regresión múltiple.

Regresión Múltiple - RmetilAVU					
Variable dependiente: RmetilAVU (RmMA)					
Variables independientes:					
TEMP					
CATA					
RmAA					
		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>		
<i>Parámetro</i>	<i>Estimación</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>	
CONSTANTE	97,7893	8,73693	11,1926	0,0000	
TEMP	-0,0339703	0,122101	-0,278215	0,7856	
CATA	-4,68669	6,10505	-0,767674	0,4575	
RmAA	0,958843	0,407003	2,35586	0,0363	
Análisis de Varianza					
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	148,295	3	49,4315	2,07	0,1575
Residuo	286,246	12	23,8538		
Total (Corr.)	434,541	15			
R-cuadrada = 34,1267 por ciento					
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 17,6584 por ciento					
Error estándar del est. = 4,88404					
Error absoluto medio = 3,54734					
Estadístico Durbin-Watson = 1,8459 (P= 0,3894)					
Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,0189542					

Ecuación ajustada del modelo.

$$RmMA = 97,7893 - 0,0339703 * TEMP - 4,68669 * CATA + 0,958843 * RAA \quad (7)$$

C2. Análisis estadístico para el aceite vegetal usado.

FIGURA C3: Atributos de diseño factorial multinivel para el aceite vegetal usado

<u>Atributos de Diseño Factorial Multinivel</u>				
Clase de diseño: Factorial Multinivel				
Nombre del archivo: C:\Users\Nilson\Desktop\Nuevo Proyecto Biodiesel\DISEÑO EXPERIMENTAL TESIS.sfx				
Comentario: ACEITE VEGETAL USADO				
Diseño Base				
Número de factores experimentales: 3				
Número de bloques: 2				
Número de respuestas: 5				
Número de corridas: 16				
Grados de libertad para el error: 8				
Aleatorizar: Si				
Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades
TEMP	40,0	60,0	2	°C
CATA	0,6	1,0	2	% w AV
RmAA	6,1	12,1	2	mol/mol
Respuestas	Unidades			
M AVU	gr			
M Glicerol	gr			
RmetilAVU	gr/gr			
RGliAlc	gr/gr			
Mmetil	gr			

Análisis ANOVA o análisis de varianza.

TABLA C1 : Análisis de varianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMP	41.173	1	41.173	0,72	0,5193
B:CATA	22.151	1	22.151	0,39	0,4501
C:RmAA	4.57651	1	4.57651	0,08	0,2842
INTERACCIONES					
AB	235.495	1	235.495	4,10	0,0736
AC	129.25	1	129.25	2,25	0,1680
BC	69.1595	1	69.1595	1,20	0,3012
RESIDUOS	571.338	9	57.482		
TOTAL (CORREGIDO)	1019.14	15			

Regresión múltiple del modelo para el aceite vegetal usado.

FIGURA C4: Resultados de la regresión múltiple

Regresión Múltiple - RmetilAVU
 Variable dependiente: RmetilAVU
 Variables independientes:
 TEMP
 CATA
 RmAA

		Error	Estadístico	
Parámetro	Estimación	Estándar	T	Valor-P
CONSTANTE	100,292	15,927	6,29699	0,0000
TEMP	-0,160415	0,222585	-0,720694	0,4849
CATA	-5,88311	11,1292	-0,528618	0,6067
RmAA	0,178273	0,741949	0,240277	0,8142

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	67,9005	3	22,6335	0,29	0,8349
Residuo	951,243	12	79,2703		
Total (Corr.)	1019,14	15			

R-cuadrada = 6,66251 por ciento
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 0 por ciento
 Error estándar del est. = 8,90338
 Error absoluto medio = 6,52165
 Estadístico Durbin-Watson = 1,19863 (P=0,0423)
 Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,363181

Ecuación ajustada del modelo.

$$RmMA = 100,292 - 0,1160415 * TEMP - 5,88311 * CATA + 0,178273 * RAA \quad (8)$$