

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE
MICROALGAS SINTÉTICO EN MEDIO BÁSICO CON NaOH Y METANOL**

**KAROL SMITH CALDERÓN VALBUENA
DIANA LUCÍA FAJARDO PIÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE
MICROALGAS SINTÉTICO EN MEDIO BÁSICO CON NaOH Y METANOL**

**Trabajo de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**KAROL SMITH CALDERÓN VALBUENA
DIANA LUCÍA FAJARDO PIÑA**

Director:

**DR. VIATCHESLAV KAFAROV
Ingeniero Químico**

Codirectores:

**Ing. VLADIMIR PLATA
Ing. ERIKA GUZMÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus agradecimientos a todas las personas que integran la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, a sus técnicos por su gran ayuda colaborando con toda su experiencia, a sus profesores por su paciente dedicación al compartir sus conocimientos, a su personal administrativo por su grandiosa colaboración en cada una de las gestiones, a sus estudiantes por compartir innumerables momentos de intenso estudio en la lucha por culminar exitosamente esta etapa.

A la DIRECCIÓN DE DESARROLLO TECNOLÓGICO Y PROTECCIÓN SANITARIA del MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL por formular el lenguaje macro de este proyecto y por el apoyo económico brindado. Al Ingeniero VLADIMIR PLATA por su orientación y constante colaboración, paciencia y sabiduría. Usted tiene gran parte en este logro, eternamente agradecidas.

Al Doctor VIATCHESLAV KAFAROV por sus correcciones y ajustes.

A la Doctora ELENA STACHENKO y AIDE PEREA por el apoyo técnico prestado.

A Dios, gracias a Dios, nada, absolutamente nada es casualidad, todo tiene una razón de ser.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 BIODIESEL.....	19
2.2 MICROALGAS	19
2.2.1 Aceite de la microalga Chlorella Vulgaris.....	20
2.3 METANOL.....	21
2.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	22
2.4.1 Catálisis básica.....	23
2.5 CALIDAD DEL BIODIESEL.....	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 MATERIALES, REACTIVOS Y MONTAJES USADOS PARA LA PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.....	24
3.1.1 Materiales	24
3.1.2 Reactivos	24
3.1.3 Montaje	24
3.2 VARIABLES DE PROCESO	25
3.3 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	26

3.3.1 Experimentación preliminar.....	26
3.3.1.1 Preparación y caracterización de la materia prima	26
3.3.2 Diseño experimental	26
3.3.3 Protocolo de la transesterificación de la mezcla de aceites con metanol en medio básico.....	28
3.3.3.1 Preparación del metóxido.	28
3.3.3.2 Transesterificación de la mezcla.....	28
3.3.4 Purificación del biodiesel.....	30
3.3.4.1 Procedimiento del lavado.....	30
3.3.5 Caracterización del biodiesel	31
3.3.5.1 Determinación de la densidad (15 °C).....	31
3.3.5.2 Determinación de la viscosidad (40 °C)	32
3.3.5.3 Determinación del peso específico.	32
3.3.5.4 Determinación del índice de refracción.	32
3.3.5.5 Determinación del punto de nube.	33
3.3.5.6 Espectrometría infrarroja.....	33
3.3.5.7 Contenido de ester.....	33
3.3.5.8 Contenido en mono- , di- y triglicéridos.....	34
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	35
4.2 TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL.....	35
4.2.1 Comparación del Peso específico de las muestras de biodiesel con el de la mezcla de aceites.	36
4.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	37
4.3.1 Resultados concernientes al efecto de la temperatura, T.....	37

4.3.2 Resultados concernientes al efecto de la concentración del catalizador, %Cat.	38
4.3.3 Resultados concernientes al efecto de la Relación molar Metanol Aceite, RMA.	39
4.3.4 Resultados del diseño factorial.	39
4.4 PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.	42
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL.	42
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Reacción de transesterificación por etapas	22
Figura 2.1 Diagrama metodológico del proyecto.....	26
Figura 2.2 Sistema de reacción para la transesterificación de la mezcla.....	29
Figura 2.3 Separación de las fases.....	29
Figura 2.4 Lavado del biodiesel	31
Figura 3.1 Rendimiento de las reacciones.....	36
Figura 3.2 comparación del Peso específico de las muestras de biodiesel con el de la mezcla de aceites	37
Figura 3.3 Gráfico de Pareto estandarizado para %FAME's	41
Figura 3.4 Superficie de respuesta estimada.....	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Composición de ácidos grasos de la microalga <i>Chlorella Vulgaris</i>	21
Tabla 2.1 Matriz de experimentos (Metanol y NaOH)	25
Tabla 2.2 Dominio experimental 2^3	27
Tabla 3.1 Caracterización de mezcla de aceites.....	35
Tabla 3.2 Resultados concernientes al efecto de la temperatura, T.	37
Tabla 3.3 Resultados concernientes al efecto de la concentración del catalizador, %Cat.	38
Tabla 3.4 Resultados concernientes al efecto de la Relación Metanol Aceite, RMA.	39
Tabla 3.5 Resultados del diseño factorial parte 1	40
Tabla 3.6 Resultados del diseño factorial parte 2.	40
Tabla 3.7 Comparación de los resultados alcanzados durante la transesterificación del aceite de microalgas con metanol en medio básico con los parámetros manejados por la norma DE100/04: BIODIESEL PARA USO EN MOTORES DIESEL y los biodiesel de palma, soya y girasol.	42

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Fichas técnicas de los reactivos utilizados en la transesterificación de la mezcla	52
Anexo B de 100/04 biodiesel para uso en motores diesel especificaciones.	53
Anexo C Preparación de una mezcla de aceites vegetales de composición conocida, simulando el aceite de chlorella vulgaris	54
Anexo D Determinación del peso molecular de la mezcla de aceites vegetales de composición conocida, simulando el aceite de chlorella vulgaris	56
Anexo E Resultados de la validación de la mezcla sintética de aceites mediante cromatografía de gases.	65
Anexo F Técnicas de caracterización del biodiesel.....	66

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE MICROALGAS SINTÉTICO EN MEDIO BÁSICO CON NAOH Y METANOL *

AUTORES: Karol Smith Calderón Valbuena
Diana Lucía Fajardo Piña **

PALABRAS CLAVE: Biodiesel, Transesterificación, Microalga Chlorella Vulgaris, Mezcla de aceites vegetales.

DESCRIPCIÓN:

El proyecto fue realizado para evaluar el proceso de producción de biodiesel en la reacción de transesterificación a partir de una mezcla de aceites, que simula al aceite de la microalga Chlorella Vulgaris, usando Metanol y NaOH como catalizador en un reactor semi-batch de 2 L. Se realizó un diseño factorial de experimentación 2^3 , en el que se analizaron tres variables del proceso: temperatura (45°C y 64°C), porcentaje de catalizador (0.7%w/w y 1.5 %w/w) y relación molar metanol/aceite (6:1 y 12:1). Se identificó (T= 45°C, %Catalizador= 1.5 y RMA= 12:1) como la mejor combinación, obteniéndose mayor cantidad de biodiesel (98.88% FAME's) utilizándose un requerimiento energético bajo y produciéndose una reducción del peso específico desde un valor inicial de 0.8572 a un valor final de 0.8341, sin formación de emulsiones; además los resultados obtenidos en la caracterización de este se encuentran dentro de los valores aceptados por las especificaciones dadas, exceptuando el valor encontrado para el punto de nube y el contenido de diglicéridos. El proyecto comprendió las siguientes etapas: I) Estudio del proceso de transesterificación para la producción de biodiesel, II) Diseño y ejecución experimental, a escala laboratorio, de la transesterificación de la mezcla sintética que simula el aceite de microalgas empleando metanol y NaOH, III) Purificación y caracterización del biodiesel, IV) Elaboración de las recomendaciones técnicas necesarias para el desarrollo de futuros trabajos experimentales del proceso de transesterificación.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ing. Química, Dir. Viatcheslav Kafarov, Codir. Ing. Vladimir plata Ing. Erika guzmán Universidad Industrial de Santander

ABSTRACT

TITLE: TRANSESTERIFICATION PROCESS ASSESSMENT OF SYNTHETIC MICROALGAE OIL WITH NaOH AND METHANOL.*

AUTHORS: Karol Smith Calderón Valbuena
Diana Lucía Fajardo Piña**

KEY WORDS: Biodiesel, Transesterification, Chlorella Vulgaris microalgae, Vegetal oils blend.

DESCRIPTION:

The project was conducted to evaluate the process of biodiesel production in the transesterification reaction from an oil blend, which simulates the Chlorella Vulgaris microalgae oil, by using methanol and NaOH as catalyst in a semi batch reactor 2 L. It was performed a 2³ factorial design of experimentation, which analyzed three process variables: temperature (45°C and 64°C), percentage of catalyst (0.7%w/w and 1.5%w/w) and molar ratio methanol/oil (6:1 and 12:1). Were identified (T = 45°C, %Cat =1.5 and RMA= 12:1) as the best combination, yielding much biodiesel (98.88% FAME's) using a low energy requirements and producing a reduction of specific gravity from an initial value of 0.8572 to a final value of 0.8341, without emulsion formation, plus the results of this characterization are within accepted values by the given specifications with exclusion of the cloud point and %DG. The project included the following stages: implementation in laboratory scale of the transesterification of the synthetic mixture simulating microalgae oil, using methanol and NaOH, III) Purification and characterization of biodiesel IV) Preparation of technical recommendations necessary for the development of the future experimental work of the transesterification process.

* Graduation project.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Dir. Viatcheslav Kafarov, Codir. Ing. Vladimir plata Ing. Erika guzmán Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la mayor parte de la energía consumida en el mundo proviene de recursos no renovables como el gas natural, petróleo y carbón; Los problemas ambientales asociados al consumo de los combustibles fósiles, especialmente en el sector transporte han incrementado el interés general hacia el desarrollo de fuentes de energía limpias y renovables por lo tanto los biocombustibles como el etanol y el biodiésel se consideran como una alternativa viable para sustituir el consumo del diésel en el futuro cercano, pero el biodiesel producido actualmente no satisface la demanda, el costo del biodiesel (1.4-2.4 \$US/gal) es más alto que el del diésel a base de petróleo (1.0-1.5 \$US/gal) [1], además está siendo obtenido de materias primas que podrían destinarse a la alimentación, por esto, se están considerando fuentes alternativas, como las microalgas, las cuales han sido mencionadas como la mejor materia prima para producir biodiésel [2]. La investigación de combustible líquido producido a partir de la microalga se inició a mediados de 1980 [3].

Este proyecto presenta un estudio experimental a escala laboratorio, orientado a la evaluación de la transesterificación de una mezcla de aceites, la cual simula el aceite de la microalga *Chlorella vulgaris*, con metanol y NaOH como catalizador; este se realizó dentro del desarrollo del proyecto Bioprospección de microalgas colombianas para la producción del biodiesel con código 2008D3871-3665, financiado por el Ministerio de Agricultura, en cooperación con el Instituto Colombiano de Petróleo. En general, una reacción de transesterificación consiste en la transformación de un tipo de éster en otro, en donde las moléculas de triglicérido se combinan con un alcohol alifático de bajo peso molecular en presencia de un catalizador. Los productos de la reacción química son alquilésteres de los ácidos grasos del aceite o grasa y glicerol. Los alquilésteres

una vez purificados constituyen el biodiesel. El glicerol se puede beneficiar para obtener glicerina de alta pureza. Las principales variables que influyen en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación son la calidad de la materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite y las condiciones de reacción como temperatura, presión y agitación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar las variables del proceso de transesterificación del aceite sintético de microalga en medio básico con NaOH y metanol.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Evaluar el efecto de las variables del proceso (relación molar alcohol/aceite, cantidad de catalizador y temperatura de reacción) sobre la conversión del aceite de microalgas sintético en biodiesel obtenido a partir de la transesterificación con metanol en medio básico y la calidad del mismo a escala laboratorio.
- Comparar los resultados alcanzados mediante la transesterificación del aceite de microalgas sintético con metanol en medio básico con los resultados alcanzados mediante la transesterificación de diferentes aceites vegetales reportados en literatura.
- Elaborar un protocolo de la transesterificación de la mezcla de aceites con metanol en medio básico para la producción de biodiesel a escala laboratorio acompañado de las recomendaciones técnicas para futuros trabajos experimentales.
- Purificar y caracterizar el biodiesel obtenido por medio de la transesterificación del aceite de microalgas sintético con metanol en medio básico.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 BIODIESEL

El término BIODIESEL se utiliza para describir un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos tales como aceites vegetales o grasas animales, y que se emplea en motores de ignición por compresión o motores diesel [2], definido por la American Society for Testing Materials (ASTM), como un combustible renovable y definido por muchos como biocombustible; Sin embargo el biodiesel presenta emisiones de óxidos de Nitrógeno (NOx) las cuales se incrementan con el uso de este en un 13% en todo su ciclo de vida y un 9% durante la combustión [4]. La problemática con los NOx es que no sólo aumentan la contaminación atmosférica a nivel de la tropósfera generando smog en las ciudades, contribuyendo a la lluvia ácida y causando problemas de salud pública, sino que además el óxido nitroso (N₂O) emitido en la etapa agrícola de la producción de biodiesel debido al uso de fertilizantes nitrogenados destruye la capa de ozono y también es un gas de efecto invernadero con un efecto 310 veces mayor que el del CO₂. [5].

2.2 MICROALGAS

Se define como microalgas a un grupo de organismos unicelulares fotosintéticos, responsables del proceso de fijación de carbono y su posterior conversión en materia orgánica; Su metabolismo fotosintético es similar al de las plantas superiores, son mayoritariamente habitantes de distintos ambientes acuáticos. Las aproximadamente 50 especies estudiadas hasta el momento las cuales corresponden a sólo el 1,5 % de las existentes dan origen a bio-productos relacionados con la industria farmacéutica, cosmética, alimenticia, de producción

de fertilizantes, de acondicionamiento de suelos para agricultura, de depuración de aguas residuales y en los últimos años a la de combustibles mediante la elaboración de biodiesel a partir de esta. Las microalgas son fuentes alternativas de energía que pueden ser cultivadas en agua salada de baja calidad o en aguas residuales cargadas de nutrientes, lugares donde no hay cantidad o calidad de suelos para realizar los cultivos alimenticios convencionales. Las microalgas han sido propuestas como buenos candidatos para la producción de combustible debido a ventajas como; mayor eficiencia fotosintética, mayor producción de biomasa y más rápido crecimiento en comparación con otros cultivos [6, 7, 8,9]. Si comparamos en forma relativa, el volumen de aceite producido anualmente a partir de una misma superficie, para distintas fuentes, tomando al maíz como 1.0, la soja tendría un valor de 2.7, el girasol 6.6, la colza 7.0, la palma 35.2 y las microalgas entre 270 y 850; por lo tanto las microalgas son capaces de producir más de 25/año.m² veces la cantidad de aceite cuando se la compara contra las mejores fuentes terrestres productoras de aceite [10].

2.2.1 Aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris*

La composición de la microalga *Chlorella Vulgaris* fue obtenida de un riguroso estudio realizado por los señores Georgi Petkov y Guillermo Garcia [11], los cuales determinaron el perfil lipídico mostrado en la tabla 1.1 y establecieron que cualquier excepción a este perfil corresponde a impurezas presentes en el cultivo de microalgas [12]

Tabla 1.1 Composición de ácidos grasos de la microalga *Chlorella Vulgaris*. C14:0, siendo 14 el número de Carbonos en la cadena y 0 el número de insaturaciones.

Nombre Común	Tipo de Enlace	Nombre sistemático de el Acido Graso Identificado	<i>Chlorella Vulgaris</i>
Mirístico	C14:0	Acido Tetradecanoico	0.5±0.2
Palmítico	C16:0	Acido hexadecanoico	12±6
Palmitoleico	C16:1	Acido 9-hexadecenoico	8±3
-----	C16:2	Acido Hexadecadienoico	8±3
-----	C16:3	Acido 7,10,13-Hexadecatrienoico	12±3
Estearico	C18:0	Acido Octadecanoico	0.5±0.4
Oleico	C18:1	Acido 9-octadecenoico	12±4
Linoleico	C18:2	Acido 9,12-Octadecadienoico	20±3
Linolenico	C18:3	Acido 9,12,15-Octadecatrienoico	27±7

Fuente: Petkov & Garcia [11]

2.3 METANOL

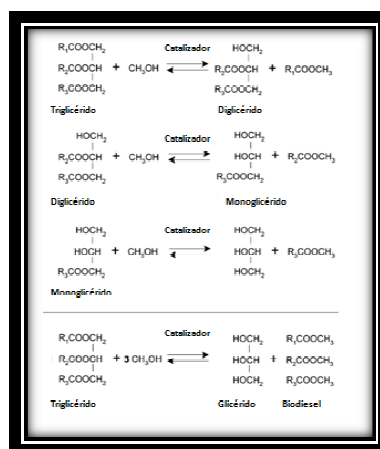
Este alcohol además de presentar el precio más bajo en el mercado ostenta ventajas con respecto a los demás debido a que es un alcohol anhidro, que tiene una cadena corta polar, lo cual facilita la separación entre los esteres y la glicerina, además el tiempo de reacción comparado al necesario para la transesterificación con otros alcoholes es casi la mitad, presentando la misma conversión, lo que lleva a deducir que el gasto energético es menor; La relación alcohol-aceite es menor comparada con el uso de otros aceites. Cabe resaltar que el biodiesel elaborado usando metanol es de fácil lavado, pues en esta etapa no hay formación de emulsiones, como ocurre en el caso del uso del etanol. Como desventajas a su uso además de su gran toxicidad se atañe el uso de materiales

fósiles en su obtención tradicional, además la compra de este presenta restricciones por ser un producto usado para la extracción de drogas ilícitas.

2.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación es la forma más usual de producción de biodiesel. Esta reacción consiste en la reacción de un lípido con un alcohol, preferiblemente de bajo peso molecular, para producir un ester y un subproducto, el glicerol. El proceso global se desarrolla a través de tres reacciones reversibles y consecutivas en las que los productos intermedios formados son los diglicéridos y monoglicéridos. Estequiométricamente se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, pero en la práctica se debe utilizar un exceso de alcohol para aumentar la formación de esteres y facilitar la separación de la glicerina [1]. Mayores temperaturas de reacción aceleran la reacción y acortan el tiempo de la misma. La reacción es lenta al principio por un corto tiempo, luego se acelera rápidamente y finalmente disminuye de nuevo. En el presente trabajo se utilizó como catalizador una base, NaOH y metanol, las propiedades de estos reactivos son exhibidas en el **(ANEXO A)**.

Figura 1.1 – Reacción de transesterificación por etapas



Fuente: Lotero et al. [13]

2.4.1 Catálisis básica

Los catalizadores básicos son más eficaces que los catalizadores ácidos y enzimas. Los catalizadores básicos más usados son el NaOH y el KOH, en este trabajo experimental fue utilizado como catalizador el NaOH, La cantidad recomendada de la base utilizada está entre 0,1 y 1% w/w de los aceites y grasas; Las reacciones de transesterificación catalizadas básicamente finalizan dentro una hora. Los aceites o grasas utilizados en transesterificación deben ser sustancialmente anhidros ($< 0,06\% v / v$) y libre de ácidos grasos ($< 0,5\% w / w$) [1] debido a que el agua hace que la reacción cambie parcialmente a saponificación, la cual produce jabón [14] los ácidos grasos libres también pueden reaccionar con el catalizador básico y producir agua y jabón.

2.5 CALIDAD DEL BIODIESEL

Para que un biodiesel sea aceptado necesita cumplir con las normas existentes; En los Estados Unidos la norma es la ASTM Biodiesel D6751 ; En la Unión Europea, existen normas separadas para el biodiesel destinado a uso de vehículos (EN 14214) y para el uso como combustible para calefacción (EN 14213); En Colombia La resolución 1289 de 2005 del 7 de septiembre, establece los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel, el cual impone la fecha del 1^o de enero del 2008, como inicio de la mezcla del 5 % de biodiesel con el ACPM. El proyecto de norma técnica colombiana DE 100/04 – BIODIESEL PARA USO EN MOTORES DIESEL - cubre las especificaciones para su uso como combustible y sus características están definidas en la NTC 1438- norma técnica colombiana para combustibles diesel corriente y diesel extra. Para conocer las características que debe tener el biodiesel para uso en motores diesel diríjase al **(ANEXO B)**.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES, REACTIVOS Y MONTAJES USADOS PARA LA PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL

3.1.1 Materiales

1 Vaso de precipitado (200 ml), 1 Reactor discontinuo de cuatro bocas (2L), 1 Plancha de calentamiento (termocupla), 1 Agitador magnético, 1 Embudo de decantación, 1 Condensador en espiral, 1 Termómetro.

3.1.2 Reactivos

- Metanol (99.9%)
- Mezcla sintética de aceites que simula el aceite de microalga *Chlorella Vulgaris*. (%AGL* < 0.5), con %AGL = 0.2276
- NaOH (97%) (contenido de agua < 0.6% v/v) con el fin de obtener un buen rendimiento en la mezcla de metil esteres, evitando así la desactivación del catalizador y la producción de jabón.

*AGL: Ácidos Grasos Libres.

3.1.3 Montaje

En el montaje experimental implementado para llevar a cabo la reacción de transesterificación se utilizó un reactor discontinuo de vidrio, 2 L, 4 bocas. Las bocas se disponen con las siguientes funciones; termocupla, entrada del embudo que alberga el metóxido, colocación del condensador y termómetro. En su interior

se dispuso de un agitador magnético cuya función fue la de facilitar el mezclado de los reactivos. Adicionalmente, se requiere de un condensador para evitar los escapes de alcohol por evaporación. Seguidamente de la transesterificación se requiere de un embudo de decantación para permitir la separación de la glicerina del biodiesel.

3.2 VARIABLES DE PROCESO

En este trabajo, el diseño experimental que se evaluó tiene en cuenta el estudio de las variables de mayor incidencia sobre la conversión como lo son:

- Relación molar de Metanol/aceite, RMA.
- Temperatura de operación, T.
- Concentración másica del catalizador con respecto al aceite, %Cat w/w.

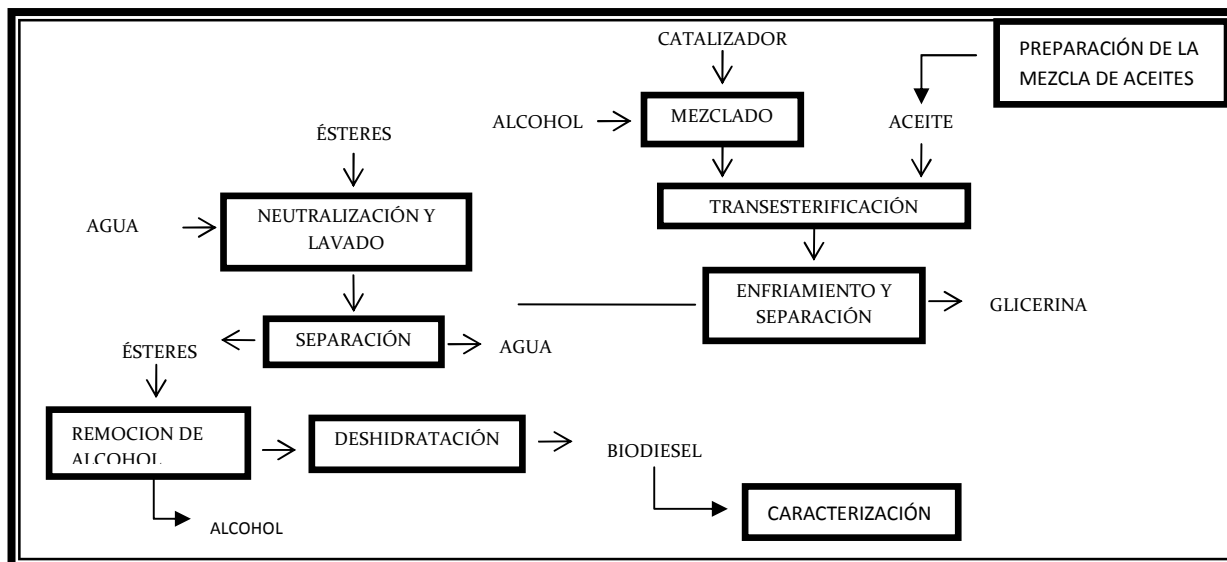
Haciendo variar cada uno de los parámetros anteriores de acuerdo a la matriz de experimentos mostrada en la tabla 2.1; El tiempo de reacción y la velocidad de agitación fueron fijadas debido a que en la metanólisis básica, el avance de la reacción es prácticamente nulo para tiempos de reacción mayores a 60 minutos y una velocidad de agitación mayor a 400 rpm [15]

Tabla 2.1 Matriz de experimentos (Metanol y NaOH)

Reacción		Matriz de experimentación		
#	Nombre	RMA	%Cat(w/w)	T (°C)
1	DK01	6:1 (-)	0,7 (-)	45 (-)
2	DK02	12:1 (+)	0,7 (-)	45 (-)
3	DK03	6:1 (-)	1,5 (+)	45 (-)
4	DK04	12:1 (+)	1,5 (+)	45 (-)
5	DK05	6:1 (-)	0,7 (-)	64 (+)
6	DK06	12:1 (+)	0,7 (-)	64 (+)
7	DK07	6:1 (-)	1,5 (+)	64 (+)
8	DK08	12:1 (+)	1,5 (+)	64 (+)

3.3 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Figura 2.1 Diagrama metodológico del proyecto.



3.3.1 Experimentación preliminar

3.3.1.1 Preparación y caracterización de la materia prima. La preparación de la mezcla que simula el aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris* es presentada en el **(ANEXO C)**. La mezcla de aceites fue caracterizada mediante métodos instrumentales y fisicoquímicos. Se determinaron propiedades como densidad, índice de refracción, índice de acidez (AOCS Ca 5^a-40), índice de saponificación (AOCS Cd 6-38) y peso molecular cuya determinación se encuentra expuesta en el **(ANEXO D)**. La mezcla fue validada por cromatografía de gases para la identificación de los ácidos grasos constituyentes **(ANEXO E)**.

3.3.2 Diseño experimental

Se establecieron como los principales factores la relación molar alcohol-aceite RMA, la temperatura de reacción, T y la cantidad de catalizador %Cat w/w. Se

definió el dominio experimental que permite evaluar el efecto de estos factores sobre la conversión de la mezcla de aceites en biodiesel, presentados en la Tabla 2.2, el cual fue determinado con el objetivo de garantizar una conversión alta. La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo del aceite que se emplee, a medida que la temperatura aumenta, también lo hace el rendimiento de la reacción, sin embargo, después de un determinado tiempo la diferencia entre temperaturas no afecta de manera considerable el rendimiento. Por lo general la reacción de transesterificación se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del alcohol (64,7°C); Las relaciones molares deben ser altas para alcanzar conversiones significativas [10]; Y como mínimo deben ser de 6:1 para asegurar la conversión máxima de los triglicéridos a esteres [16], pero en su mayoría están en niveles que van entre 6:1 y 9:1. [17]. Con respecto a la concentración de catalizador, se encontró que esta cantidad suele variar entre 0,5 a 1,5%w/w [18]. En cuanto a la velocidad de agitación establece que 400 rpm es una velocidad adecuada de agitación. [19]

Tabla 2.2 Dominio experimental 2³

Factores de tratamiento	Niveles	
	Nivel (-)	Nivel (+)
X1:RMA	6:1	12:1
X2: T	45°C	64°C
X3:%Cat	0,7% w/w	1,5% w/w

3.3.3 Protocolo de la transesterificación de la mezcla de aceites con metanol en medio básico.

A continuación se presenta el procedimiento llevado a cabo incluyendo recomendaciones técnicas para el desarrollo de futuros trabajos experimentales en el proceso de transesterificación.

3.3.3.1 Preparación del metóxido.

1. Encender la cámara extractora de vapores.
2. Medir un volumen de alcohol en una probeta y taparlo con papel aluminio.
3. Pesar una muestra de NaOH en un erlenmeyer y taparlo con papel aluminio.
4. Verter el alcohol en el erlenmeyer que contiene el NaOH.
5. Depositar un agitador magnético, cubriendo el vaso y permitir la agitación hasta que el NaOH se disuelva completamente, se permite calentamiento leve ($T < 50^{\circ}\text{C}$)

Nota: Se debe trabajar dentro de la cámara extractora. Las cantidades de NaOH y alcohol medidas dependen de la masa de aceite que vaya a reaccionar de acuerdo con la matriz de experimentos presentada en la Tabla 2.2. Se deben tener en cuenta las normas de seguridad para metanol y cubrir los recipientes donde se vierta, debido a que el metanol es altamente volátil.

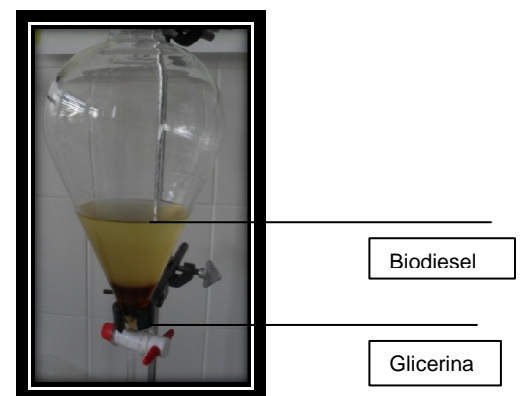
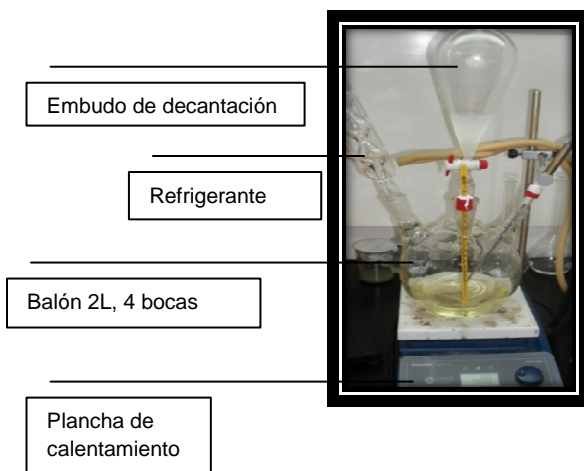
3.3.3.2 Transesterificación de la mezcla

1. Envasar la mezcla de aceites en el balón (sugerencia: determinar las cantidades exactas de biodiesel necesario para desarrollar las pruebas de caracterización). En este trabajo fue utilizado 171.5 g = 200 mL de mezcla sintética de aceites.
2. Ubicar el balón sobre una plancha de calentamiento y con ayuda de un soporte acondicionar al sistema un condensador, instalando las 2 mangueras

requeridas recordando que la manguera que proporciona el agua siempre se instala en el nivel inferior. Se debe asegurar las mangueras a las entradas y salidas del sistema (sugerencia: muchas veces se hace necesaria la adquisición de una abrazadera metálica para tal fin).

3. Ubicar el sensor de temperatura y el embudo de decantación con el metóxido previamente preparado, según el esquema representado en la figura 2.2
4. Encender la plancha de calentamiento.
5. Introducir el agitador magnético en el balón.
6. Ajustar la temperatura de reacción de acuerdo al diseño experimental y la velocidad de agitación en 400 rpm.
7. Cuando el sistema alcance la temperatura de reacción, ajustar el temporizador de la plancha a 1 hora y empezar a agregar lentamente el metóxido ($q \sim 3,5 \text{ mL/min}$).

Figura 2.2 Sistema de reacción para la transesterificación de la mezcla. **Figura 2.3** Separación de las fases



*Imagen captada 2 horas después de finalizada la reacción.

8. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se deja enfriar bajo agitación lenta y luego se transfiere a un embudo de decantación en donde se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Aunque después de 2 horas es posible observar claramente las fases de metil ester (tope), glicerina y metanol (fondo), observar la figura 2.3, es aconsejable permitirle más tiempo a la separación de las mismas.

9. Este proceso finaliza con la separación de las fases y el pesado de las mismas.

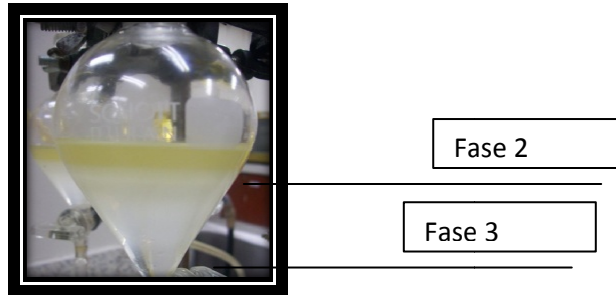
3.3.4 Purificación del biodiesel

El lavado del biodiesel tiene como objetivo neutralizar este producto y retirar restos del catalizador, glicerina y alcohol. El biodiesel fue purificado mediante el lavado con agua. Esta purificación es necesaria para cumplir con las normas internacionales, en términos de residuos de materia prima, y de glicerina, como en términos de humedad y acidez. El lavado del biodiesel se realizó adicionándole una cantidad de agua equivalente a un 30% en volumen y promoviendo el contacto entre los fluidos mediante un corto tiempo de agitación magnética.

3.3.4.1 Procedimiento del lavado

1. Se mide el pH del biodiesel.
2. Se introduce el biodiesel a un erlenmeyer con un agitador magnético.
3. Se adiciona el 30% del volumen del biodiesel en agua.
4. Se permite una fuerte agitación magnética (~ 600 rpm) por 5 s.
5. Llevar la solución a un embudo de decantación y permitir la separación de las fases por 48 horas, ya que se debe permitir que la fase 2 se convierta totalmente a la fase 3, para recuperar la mayor cantidad de biodiesel (fase 1).
6. Medir el pH del biodiesel, el cual debe estar neutro, en caso contrario realizar el proceso de lavado nuevamente hasta que se reduzca el pH a neutro.

Figura 2.4 Lavado del biodiesel



*Imagen captada 24 horas después de realizada la agitación.

3.3.5 Caracterización del biodiesel

Las muestras de biodiesel fueron sometidas a las siguientes pruebas para su caracterización fisicoquímica. Las pruebas y sus resultados se muestran con mayor detalle en el (**ANEXO G**)

3.3.5.1 Determinación de la densidad (15 °C). Se determinó la densidad por el método del picnómetro en cada muestra de biodiesel, a temperatura constante, de 28°C; luego se efectuó una corrección de T mediante la ecuación 1. Corrección de la densidad [15]

$$\rho_{15} = \rho_T + 0.723 * (T - 15) , \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo:

ρ_{15} = densidad a 15 °C, [Kg/m³], ρ_T = densidad determinada a temperatura T ,

[Kg/m³], T= Temperatura a la que fue efectuada la determinación.

La densidad es de gran utilidad para la determinación de la conversión de la reacción pues la densidad del biodiesel depende principalmente del contenido de metil ester y la cantidad residual de metanol hasta 0,2% w/w. [20]. Graboski encontró que las emisiones de NOx podían ser correlacionadas con la densidad del biodiesel, ya que esta depende del grado de saturación de los ácidos grasos

en el combustible, también mostraron que el biodiesel con esteres de cadena más corta produce mayores emisiones de NOx que el biodiesel con esteres de cadena más larga [21]; Castro demostró que al tener mayor densidad el biodiesel tiende a tener problemas con la incorporación al diesel por eso es recomendable el uso de biodiesel de baja densidad para garantizar una mezcla completa[22].

3.3.5.2 Determinación de la viscosidad (40 °C). Por regla general la viscosidad del ester es dos veces superior a la del gasóleo frente a diez veces o más a la del aceite puro y se define como la medida de la resistencia que un fluido ofrece bajo la acción de una fuerza aplicada, la cual es específica para cada fluido. El biodiesel debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia en las bombas de inyección y en el inyector. Además le da características de lubricidad al sistema de combustible; por otra parte también se limitan los valores altos de viscosidad por consideraciones de diseño y tamaño de los motores. La prueba de viscosidad se llevo a cabo en el equipo Brookfield DV III + RHEOMETER.

3.3.5.3 Determinación del peso específico. La gravedad específica del biodiesel varia regularmente entre 0.86 – 0.9 y es típicamente 0.88. [23] Esta es analizada con el fin de investigar los cambios en la gravedad específica del producto con respecto a la mezcla sintética de aceites, ya que valores bajos de la gravedad específica indican que la remoción de glicerina (fase pesada), favorece la culminación de la reacción [10].

3.3.5.4 Determinación del índice de refracción. El fenómeno de la refracción se basa en el cambio de velocidad que experimenta la radiación electromagnética al pasar de un medio a otro como consecuencia de su interacción con los átomos y moléculas del otro medio. Las muestras de biodiesel obtenidas fueron evaluadas en un refractómetro de marca Fisher Scientific.

3.3.5.5 Determinación del punto de nube. Esta propiedad se determina según lo indica la norma ASTM D2500-09. El punto de nube es importante porque define la temperatura a la cual aparece una nubosidad de cristales en el combustible, bajo condiciones de ensayo prescritas. Generalmente, el punto de nube del biodiesel es más alto que el del diesel. El punto de nube del biodiesel y su impacto sobre las características de flujo en frío de la mezcla que resulte, debe cumplir las especificaciones para asegurar la operación sin problemas en climas fríos. Esta propiedad fue determinada en un equipo para determinar el punto de nube de marca Koehler en los laboratorios de fluidos de la escuela de ingeniería de petróleos.

3.3.5.6 Espectrometría infrarroja. El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física y es característico de la molécula. El espectro infrarrojo puede ser usado como una huella digital, para la identificación por comparación del espectro de una muestra “desconocida” con espectros de referencia conocidos. Las muestras de metil ester obtenidas en el diseño experimental fueron evaluadas en un espectrómetro infrarrojo FTIR 84005 Shimadzu, y están incluidas en el **(ANEXO F)**; Estas nos brindan un aporte cualitativo a la confirmación del grupo funcional ester, en el producto obtenido como biodiesel, como también la confirmación de la ausencia de otros grupos funcionales indeseados.

3.3.5.7 Contenido de ester. Los ester que componen el biodiesel en este trabajo son metílicos debido al uso del metanol como alcohol, estos son denominados FAME (Fatty acid methyl ester), este contenido determina la pureza del biodiesel y el rendimiento del proceso, esta cantidad fue determinada por cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC) y su valor mínimo es de 96.5 % en masa según lo comprendido en la norma técnica colombiana NTC 5444.

3.3.5.8 Contenido en mono- , di- y triglicéridos. El contenido de mono-glicéridos, di-glicéridos y tri-glicéridos depende del proceso de transesterificación, entre mas trazas halla indica una reacción incompleta ya que son restos de aceite que no han terminado de reaccionar. Valores altos pueden provocar depósitos en inyectores y cilindros y cristalización debido a que los mono-glicéridos tienen un punto de fusión alto y una solubilidad baja por lo que cristalizan si no se mantiene el biodiesel a alta temperatura. Según la norma técnica colombiana NTC 5444 el contenido de mono-glicéridos establece un valor máximo de 0.8 %w/w, di-glicéridos de 0.2%w/w y triglicéridos de 0.20% w/w; Estas concentraciones fueron determinadas mediante cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), la cual es ampliamente empleada para la determinación de TAG's en grasa y aceites de origen vegetal, principalmente para establecer su origen y detectar adulteraciones de los mismos [24];

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La caracterización de la materia prima se encuentra expuesta en la tabla 3.1; El %AGL para el aceite fue de 0.233, lo cual indicó que cumplió con la condición de $\%AGL < 0.5\%$ para poder ser utilizado en el proceso y no fue necesario esterificar para disminuir este porcentaje. La mezcla de aceites fue puesta en horno a una T de 100°C para eliminar cualquier traza de humedad.

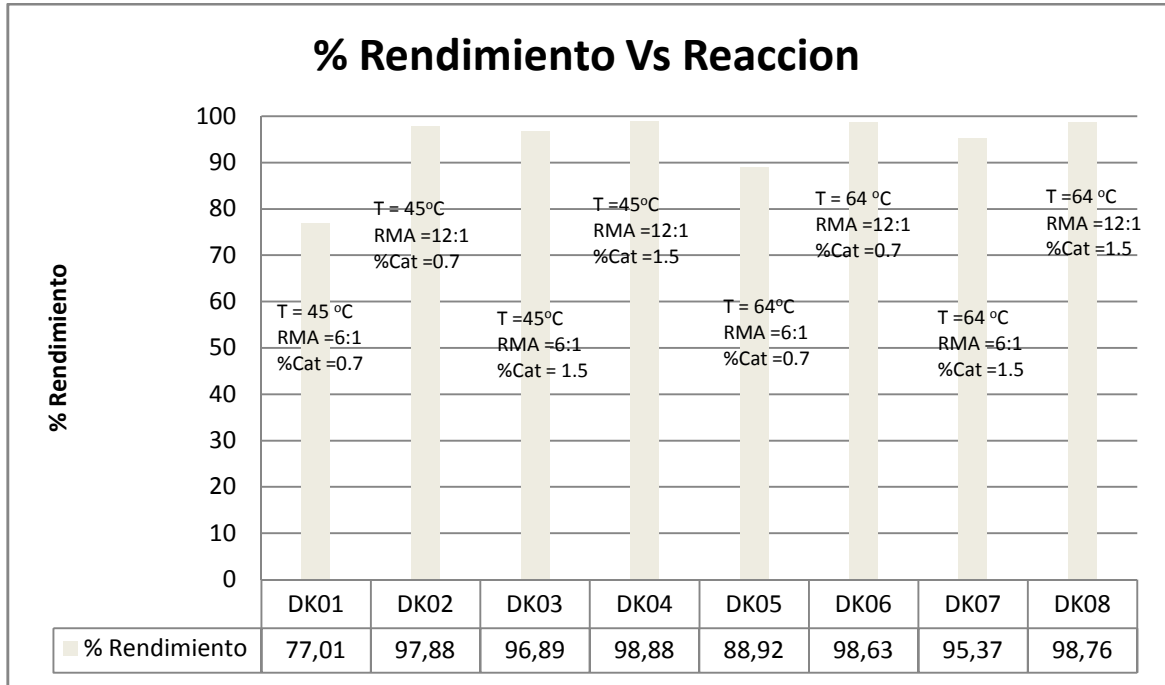
Tabla 3.1 Caracterización de mezcla de aceites.

MEZCLA DE ACEITES	
Indicé de acidez %AGL	0.4637mg KOH.g ⁻¹ 0,233%
Indicé de saponificación	153,578 mg KOH.g ⁻¹
Peso molecular	1097,528 g/mol
Peso específico	0,85717 g/ml
Indicé de refracción	1,4748
Densidad	0,8786 g/mL

4.2 TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL

Como variable respuesta de la reacción de metanólisis, se seleccionó la conversión lograda, la cual se puede expresar como el rendimiento final de metil ésteres, dato arrojado por cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC). Los rendimientos de las ocho reacciones efectuadas se ilustran a continuación.

Figura 3.1 Rendimiento de las reacciones

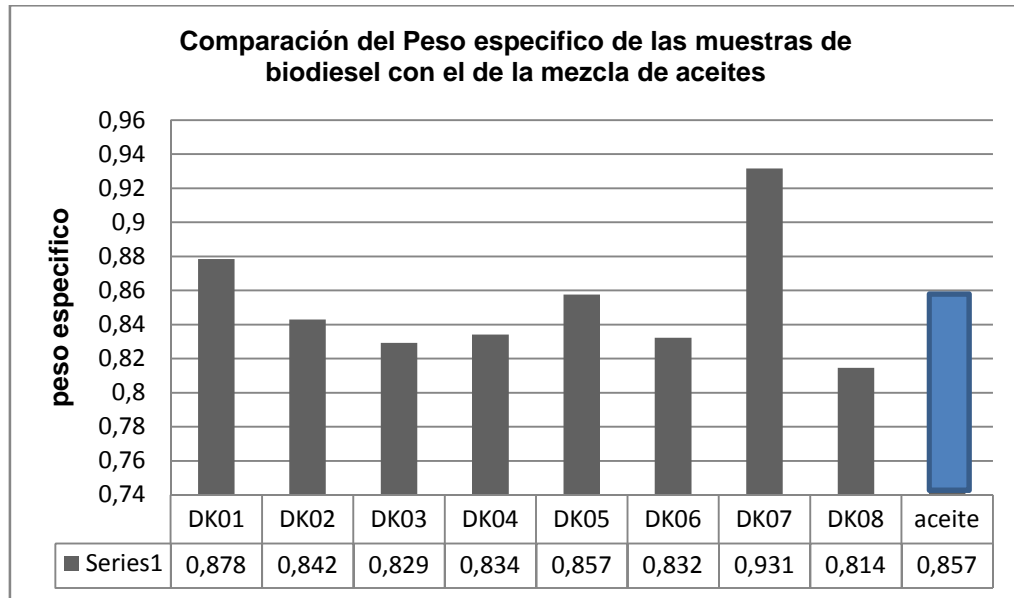


Tal como se muestra en la figura es claro que el mayor rendimiento en metil ester es se obtiene con la reacción DK04 a las condiciones de Temperatura = 45°C, RMA= 12:1 y %Cat = 1.5, seguido por la reacción DK08 la cual mantuvo las condiciones de RMA y % Cat, con un incremento en la temperatura correspondiente a 19 °C.

4.2.1 Comparación del Peso específico de las muestras de biodiesel con el de la mezcla de aceites.

Con el fin de investigar los cambios en la gravedad específica del producto con respecto a la mezcla sintética de aceites, alícuotas de muestra de cada uno de los productos fueron analizados con precisión ya que entre más bajo sea el valor de la gravedad específica más completa es la reacción.

Figura 3.2 comparación del Peso específico de las muestras de biodiesel con el de la mezcla de aceites



4.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

4.3.1 Resultados concernientes al efecto de la temperatura, T.

Tabla 3.2 Resultados concernientes al efecto de la temperatura, T.

	T							
	45				64			
%Cat	0.7		1.5		0.7		1.5	
RMA	6:1	12:1	6:1	12:1	6:1	12:1	6:1	12:1
%Rendimiento	77.01	97.88	96.9	98.88	88.9	98.6	95.37	98.76
Densidad @ 15°C (g/mL)	0.9098	0.8733	0.8593	0.8643	0.8883	0.8623	0.9643	0.8443
Reacción	DK01	DK02	DK03	DK04	DK05	DK06	DK07	DK08

Se puede apreciar que los rendimientos se elevaron al incrementar la temperatura, para las reacciones DK01, DK02 Y DK04. El rendimiento de DK07 se comportó de manera irregular debido a la formación de emulsiones en el producto obtenido, posiblemente causadas por el uso de altas concentraciones de catalizador y bajas relaciones molares de metanol:aceite, ya que para aceites con un %AGL menor a 1.0, la adición de una cantidad excesiva de catalizador básico da pie a la formación de estas emulsiones, generando la formación de geles, condición que dificulta la separación de la glicerina y como resultado disminuyendo el %FAME's; Por otro lado, como fue esperado, la densidad disminuyó al incrementar la temperatura.

4.3.2 Resultados concernientes al efecto de la concentración del catalizador, %Cat.

Cuando existe una gran cantidad de AGL, la adición del catalizador básico compensa la acidez y evita la inactivación del catalizador alcalino, sin embargo, como se menciono anteriormente la adición de una cantidad excesiva de catalizador básico da pie a una formación de emulsiones y se observo que los mayores rendimientos se encontraron al utilizar mayores concentraciones del catalizador en la reacción.

Tabla 3.3 Resultados concernientes al efecto de la concentración del catalizador, %Cat.

	%Cat							
	0.7				1.5			
	45		64		45		64	
T								
RMA	6:1	12:1	6:1	12:1	6:1	12:1	6:1	12:1
%Rendimiento	77.01	97.88	88.92	98.63	96.89	98.88	95.37	98.76
Densidad @ 15°C (g/mL)	0.9098	0.8733	0.8883	0.8623	0.8593	0.8643	0.9643	0.8443
Reacción	DK01	DK02	DK05	DK06	DK03	DK04	DK07	DK08

4.3.3 Resultados concernientes al efecto de la Relación molar Metanol Aceite, RMA.

Diversos estudios demuestran que los mejores resultados se obtienen utilizando relaciones molares alcohol:aceite entre 6:1 y 12:1, sin embargo para $RMA < 6:1$ la reacción tiende a ser incompleta y para $RMA > 12:1$ la separación de la glicerina es tediosa y en consecuencia el %FAME's disminuye debido a que parte de la glicerina permanece en la fase del biodiesel. En este trabajo se evidenció que el exceso de metanol contribuyó a mejores rendimientos, tal como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados concernientes al efecto de la Relación Metanol Aceite, RMA.

	RMA							
	6:1				12:1			
	45		64		45		64	
T								
%Cat	0.7	1.5	0.7	1.5	0.7	1.5	0.7	1.5
%Rendimiento	77.01	96.89	88.9	95.37	97.9	98.9	98.63	98.76
Densidad @ 15°C (g/mL)	0.9098	0.8593	0.8883	0.9643	0.8733	0.8643	0.8623	0.8443
Reacción	DK01	DK03	DK05	DK07	DK02	DK04	DK06	DK08

4.3.4 Resultados del diseño factorial.

La interacción real entre las variables solo se puede apreciar en los resultados reportados del diseño factorial de experimentos en el cual se exhibe el valor medio, los efectos principales y los efectos de interacción de dos y tres factores. El mayor efecto principal se presenta en la RMA seguido por el %cat y por la T.

Mediante el programa statgraphic se pudo determinar la ecuación que describe el trabajo realizado a nivel laboratorio, la cual es un punto de partida para la optimización del proceso de transesterificación del aceite de microalgas sintético.

$$\% \text{ Fame's} = -11,9689 + 6,71882\text{RMA} + 57,8428\% \text{Cat} + 1,0477\text{T} - 2,625\text{RMA} * \% \text{Cat} - 0,042807\text{RMA} * \text{T} - 0,47395\% \text{Cat} * \text{T}$$

Ec. 2 Ecuacion representativa de la experimentación.

Tabla 3.5 Resultados del diseño factorial parte 1

Reacción		RMA	% Cat(w/w)	ToC	%FAME's (Y(i))	
#	Nombre					
1	DK01	6:1(-)	0,7(-)	45(-)	77,01	Y1
2	DK02	12:1(+)	0,7(-)	45(-)	97,88	Y2
3	DK03	6:1(-)	1,5(+)	45(-)	96,89	Y3
4	DK04	12:1(+)	1,5(+)	45(-)	98,88	Y4
5	DK05	6:1(-)	0,7(-)	64(+)	88,92	Y5
6	DK06	12:1(+)	0,7(-)	64(+)	98,63	Y6
7	DK07	6:1(-)	1,5(+)	64(+)	95,37	Y7
8	DK08	12:1(+)	1,5(+)	64(+)	98,76	Y8

Tabla 3.6 Resultados del diseño factorial parte 2.

Efecto			Valor	Descripción
Promedio	b0	(Y1+Y2+Y3+Y4+Y5+Y6+Y7+Y8)/8	94,043	Valor medio
RMA	bRMA	(-Y1+Y2-Y3+Y4-Y5+Y6-Y7+Y8)/4	8,990	Efectos principales
%cat	b%cat	(-Y1-Y2+Y3+Y4-Y5-Y6+Y7+Y8)/4	6,865	
T	bT	(-Y1-Y2-Y3-Y4+Y5+Y6+Y7+Y8)/4	2,755	
RMA*%Cat	bRMA*%Cat	(+Y1-Y2-Y3+Y4+Y5-Y6-Y7+Y8)/4	-6,300	Efectos de interacción de dos factores
RMA*T	bRMA*T	(+Y1-Y2+Y3-Y4-Y5+Y6-Y7+Y8)/4	-3,575	
%Cat*T	b%Cat*T	(+Y1+Y2-Y3-Y4-Y5-Y6+Y7+Y8)/4	3,140	
RMA*%Cat*T	bRMA*%Cat*T	(-Y1+Y2+Y3-Y4+Y5-Y6-Y7+Y8)/4	70,721	Efecto de interacción de tres factores

Figura 3.3 Gráfico de Pareto estandarizado para %FAME's

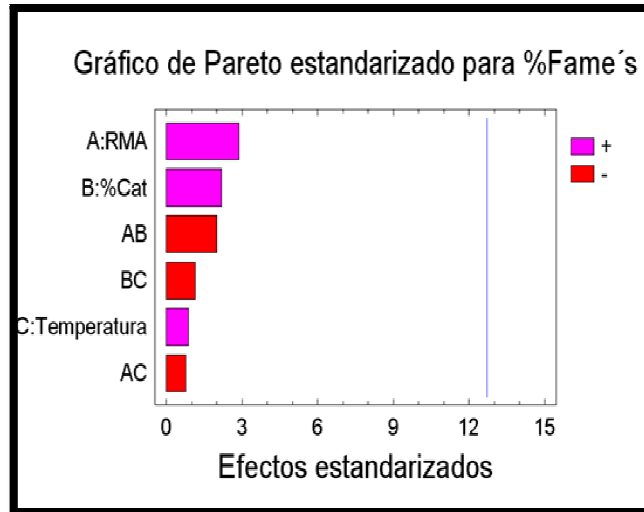
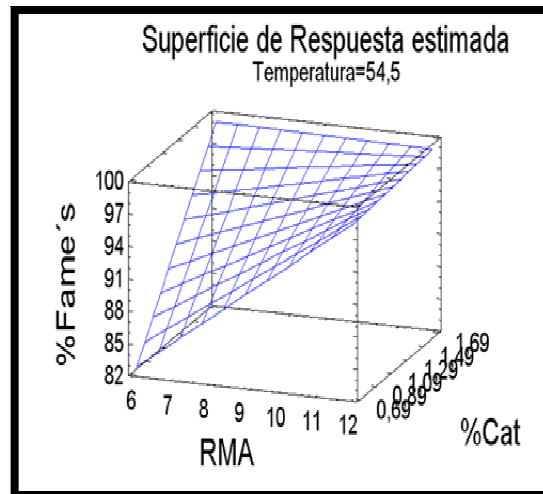


Figura 3.4 Superficie de respuesta estimada.



El diagrama de Pareto y la superficie de respuesta fueron obtenidos utilizando Statgraphic. El primero confirma la RMA como la variable más relevante en el proceso de transesterificación, en cuanto a la superficie de respuesta se observa que la conversión de ácidos grasos a metil ester se ve favorecida con relaciones altas de metanol:aceite, altos porcentajes de catalizador y aumentando la temperatura de reacción.

4.4 PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.

Las muestras obtenidas en las corridas DK06 y DK08 fueron las únicas que no ajustaron su pH de manera inmediata y requirieron un mayor número de lavados. Posteriormente se destiló cada muestra de biodiesel, con el fin de recuperar metanol. Finalmente todas las muestras fueron calentadas con el fin de eliminar posibles trazas de humedad y metanol presentes en el producto, dicho proceso presentó resultados satisfactorios, los cuales fueron validados mediante el infrarrojo, al no presentar picos de grupos funcionales de estos.

4.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL.

Tabla 3.7 Comparación de los resultados alcanzados durante la transesterificación del aceite de microalgas con metanol en medio básico con los parámetros manejados por la norma DE100/04: BIODIESEL PARA USO EN MOTORES DIESEL y los biodiesel de palma, soya y girasol.

Propiedades	Unidades	Biodiesel I DK04	DE100/04 Biodiesel**	Palma	Soya	Girasol
Densidad a 15 °C	g/mL	0.8643	0.86 - 0.90	0.875 [26]	0.884 [28]	0.88 [28]
Punto de nube	°C	14	(-3 a 12)*	16 [27]	4 [27]	1 [25]
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	5.2	1.9-6.0	4.49 [26]	4.08 [27]	4.1 [27]
Contenido de ester	%masa	98.88	Min. 96.5	98.5 [26]	96.7 [25]	96.46 [25]
Contenido de monoglicéridos	%masa	0.21	Max 0.8	0.462 [29]	0.49 [25]	0.34 [25]
Contenido diglicéridos	%masa	0.91	Max 0.2	0.058 [25]	1.1 [26]	0.46 [26]
Contenido de triglicéridos	%masa	0	Max 0.2	0.0 [25]	N.D [26]	0.44 [26]

* Tyson, KS biodiesel handling and use guidelines National Renewable Energy Laboratory NREL Sept,2001

** Norma DE100/04: BIODIESEL PARA USO EN MOTORES DIESEL se encuentran en el **(ANEXO B)**

Se observa que los resultados obtenidos para la densidad, la viscosidad, contenido de ester, monoglicérido, y triglicéridos se encuentran dentro de los valores aceptados por la norma. La viscosidad cinemática para el biodiesel DK04 es cercana a la reportada por el biodiesel de palma, siendo un valor alto en comparación a otros biodiesel aun posee las ventajas por pertenecer al rango, la cual radica en su fluidez y por ende se evitaría la formación de depósitos o pérdida de potencia en los motores.

Basados en los resultados del punto de nube, se encuentra una desventaja para el biodiesel DK04 cuyo punto de cristalización es de 14 °C, mientras que el punto de cristalización de los motores que utilizan diesel les permite trabajar a temperaturas muy bajas (-14 °C). Igualmente el punto de nube indica una limitación a bajas temperaturas debido a la formación de cristales a partir de los 14°C.

El alto contenido de diglicéridos infiere un lavado insuficiente o una reacción incompleta de este producto intermedio, el cual cristaliza fácilmente en el biodiesel y puede causar taponamiento de los filtros y otros problemas en el motor.

La densidad del biodiesel obtenido mediante la transesterificación de la mezcla sintética de microalga (DK04) es menor en comparación con los biodiesel obtenidos a partir del aceite de palma, soya y girasol, esto indica que el biodiesel DK04 podría efectuar mejores mezclas con el diesel de petróleo que los demás

El contenido de ester para el biodiesel obtenido en este trabajo presenta un mayor valor que los presentados en literatura para los biodiesel de palma, soya y girasol.

Con respecto a la espectrometría infrarroja se observo que las diferentes muestras presentan los mismos tipos de enlaces correspondientes al biodiesel; El pico correspondiente a los esteres arrojado por las pruebas realizadas a nuestras muestras , el cual debe presentar una energía vibracional de 1000 a 1400 cm^{-1} , está perfectamente definido en 1360 para todos los casos.

CONCLUSIONES

Con base en un diseño factorial de experimentos 2^3 se identificó ($T=45^{\circ}\text{C}$, %Catalizador=1.5 y RMA= 12:1) como la mejor combinación de variables para la obtención de biodiesel a partir de la mezcla sintética de aceites, obteniéndose mayor cantidad de biodiesel (98.88% FAME's) con un bajo requerimiento energético y produciéndose una reducción del peso específico desde un valor inicial de 0.8572 a un valor final de 0.8341.

De acuerdo a los porcentajes de rendimiento obtenidos y a los efectos principales arrojados por el diseño experimental, el efecto del exceso de alcohol es el factor más influyente sobre la producción del biodiesel a partir de la mezcla sintética de aceites, seguido por la concentración de catalizador y la temperatura de reacción. Mayores valores de la concentración del catalizador de la Temperatura de reacción y de RMA promueven mayores rendimientos de producción de metil-esteres.

En su mayoría los resultados obtenidos en la caracterización del biodiesel se encuentran dentro de los valores aceptados por las especificaciones dadas por la norma , exceptuando el valor del punto de nube y el % de diglicéridos los cuales acarrearán una restricción sobre el uso de este biodiesel en climas con temperaturas inferiores a 14°C .

El biodiesel obtenido usando como materia prima la mezcla sintética de microalgas presenta: menor densidad, mayor viscosidad, mayor contenido de esterres, menor contenido de monoglicérido, pero mayor contenido de diglicéridos que los valores reportados en literatura para las características de los biodiesel producidos de las transesterificaciones del aceite de palma, soya y girasol

RECOMENDACIONES

Es indispensable que la preparación del metóxido se lleve a cabo rápidamente ya que el metanol es altamente higroscópico y el contenido de agua en los reactivos usados en el proceso disminuye la eficiencia del mismo.

Realizar el lavado del biodiesel adicionándole solo una cantidad de agua equivalente a un 30% en volumen de metilesteres y promoviendo el contacto entre fluidos mediante un corto tiempo de agitación magnética.

Agregar lentamente el metóxido al aceite simulado (~3,5 mL/min), pues al ser esta una reacción exotérmica puede provocar variaciones en la temperatura, lo cual es indeseable para la reacción.

No utilizar altos valores de concentración de catalizador ($> 1.5\%$ Cat w/w) con bajas relaciones molares de metanol:aceite ($< 6:1$), ya que la separación de las fases se hace tediosa debido a la presencia de geles en sus fases; Tampoco es recomendable el uso de relaciones superiores a 12:1 debido a la formación de emulsiones.

Finalmente se sugiere el desarrollo de montajes experimentales de transesterificación simultáneamente ya que el consumo de agua para el condensador es considerable.

BIBLIOGRAFÍA

[1] COLTRAIN D. Biodiesel: is it worth considering? In risk and profit conference, Manhatan, Kansas, 2002.

[2] SHAY E. Diesel fuel from vegetable oils: Status and Opportunities. Biomass Bioenergy, 1993.

[3] XU H, MIAO X, WU Q. High quality, biodiesel production from a microalgae chlorella protothecoides by heterotrophic growth in fermenters, Beijing, China, 2006.

[4] SHEENAN J, CAMOBRECO V, DUFFIELD J, GRABOSKI M, SHAPOURI H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. National Renewable Energy Laboratory of U.S. Department of Energy (DOE), U.S.A, 1998.

[5] FRIEDRISH S. A world wide review of the commercial production of biodiesel – A technological, economic and ecological investigation based on case studies. Schriftenreihe Umweltschutz und Ressourcenökonomie. Band 41. Viena: Institut für Technologie und nachhaltiges Produktmanagement der Wirtschafts universität. 2004. Pag 150.

[6] MILNE T. Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shapeselective zeolites. Biomass 21, 219–232.

[7] GINZBURG B. 1993. Liquid fuel (oil) from halophilic algae: a renewable source of non-polluting energy. Renew. Energy 3, 249–252.

[8] DOTE Y, SAWAYAMA S, INOUE S, MINOWA T, YOKOYAMA S., 1994. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. *Fuel* 73, 1855–1857.

[9] MINOWA T, YOKOYAMA S, KISHIMOTO M, OKAKURA T, 1995. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel* 74, 1735–1738,252.

[10] XU H, MIAO X, WU Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, editorial Elsevier, China, 2005

[11] PETKOV G, GARCIA G, 2007 - Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*? *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 281-285.

[12] PLATA V, KAFAROV V, MORENO N. “Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel”. En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009

[13] LOTERO E, LIU Yijun, LOPEZ D, SUWANNAKAM K, BRUCE D, GOODWING J. *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*, American Chemical Society, 2005.

[14] FANGRUI M, MILFORD A, HANNA B. Biodiesel production: A review *Bioresource technology*, 1999, pag: 1-15.

[15] WRIGHT H, SEGUR J, CLARK H, COBURN S, LANGDON E, DUPUIS R. A report on ester interchange. *Oil and Soap* 21, 145-148. 1944

- [16] FREEDMAN B, BUTTERFIELD R, PRYDE E. (1986).Transesterification kinetics of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 63(10): 1375–80.
- [17] SHARMA Y, SINGH B. Development of biodiesel: Current scenario". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009.
- [18] SRIVASTAVA A. PRASAD R. Triglycerides-based diesel fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000 . pag: 111-133.
- [19] VELJKOVIC V, LAKICEVIC S, STAMENKOVIC O, TODOROVIC Z, LAZIC M. (2006). "Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids". Fuel, 2006 .pag : 2671-2675.
- [20] ZHENG C, KATES S, DUBE M, MCLEAN D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. Biomass and Bioenergy.30 (2006) 267-272.
- [21] GRABOSKI M, MCCORMICH R, ALLEMAN T, HERRING A. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine – Final Report: Report 2 in a series of 6. NREL/SR-510-31461. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory.2003.
- [22] CASTRO P, COELLO J, CASTILLO L. Opciones para la producción y uso del Biodiesel en el Perú. Intermediate Technology Development Group. 2007. pag 57.
- [23] GRABOSKI M, MCCORMICH R. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Colorado Institute for Fuels and High Altitude Engine Research and Department of Chemical Engineering and Petroleum Refining, Colorado School of Mines, Golden, USA. CO 80401-1887.

[24] CARRELLY M, MEULIY W. Comparative study of the determination TAG's in vegetable oils using Chromatographic techniques, J. Chromatogr . 1993, 630, 213 pag 82.

[25] Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuera y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina (proyecto de grado UIS) pag 18.

[26] Propiedades del biodiesel de palma, disponible en www.fedepalma.org

[27] SARIN R ,SHARMA M, SINHARAY S, MALHOTRA R. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia, Indian Oil Corporation Ltd., R&D Centre, Sector-13, Faridabad, Haryana 121 007, India, 2006

[28] GEMMA V, MARTINEZ M., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain, 2002

[29] CHONGKHONG S, TONGURAI C, CHETPATTANANONDH P, BUNYAKAN C, Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, HatYai, Songkhla 90112, Thailand, 2006.

ANEXOS

**ANEXO A. FICHAS TÉCNICAS DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS EN LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE LA MEZCLA**

Tabla A.1 Ficha técnica del metanol

Estado de agregación	Líquido
Apariencia	Incoloro
Densidad	0.7918 g/cm ³
Masa molecular	32.04 g/mol
Punto de ebullición	64.7°C
Punto de inflamación	11°C
Hidrosolubilidad	Completa
Soluble en	Etol, eter, acetona, cloroformo

Tabla A.2 Ficha técnica del NaOH

Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco en escamas
Densidad	2.13 g/cm ³
Masa molecular	39.99 g/mol
Punto de ebullición	1390°C
Hidrosolubilidad	Completa
Soluble en	Agua, alcohol y glicerol.

**ANEXO B DE 100/04 BIODIESEL PARA USO EN MOTORES DIESEL
ESPECIFICACIONES.**

Esta norma cubre las especificaciones para los *alquil* esteres de ácidos grasos para uso como combustible o como componente de mezclas con combustibles diesel, cuyas características están definidas en la NTC 1438.

Tabla B.1 Requisitos del biodiesel para mezcla con combustibles diesel.

Propiedades	Unidades	NTC 5444	Métodos de Ensayo
Densidad a 15°C	g/mL	0.86 - 0.90	ASTM D4052- ISO 3675
Numero de cetano	Cetanos	min. 47	ASTM D613- ISO 5165
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	1.9-6	ASTM D445 - ISO 3104
Numero de acido	mgKOH/g muestra	max. 0.5	ASTM D664- EN 14104
Contenido de agua	mg/Kg	max. 500	ASTM E203- ISO 12937
Contenido en metanol	%masa	max. 0.2	ISO 14110
Contenido de glicerina total	%masa	max. 0.25	ASTM D6584- ISO 14105
Contenido de éster	%masa	min. 96.5	EN 14103
Contenido de monoglicéridos	%masa	max. 0.8	ASTM D6584- ISO 14105
Contenido diglicéridos	%masa	max. 0.2	ASTM D 6584- ISO 14105
Contenido de triglicéridos	%masa	max. 0.2	ASTM D 6584- ISO 14105
Punto de nube/ enturbiamiento	°C	reportar ¹	ASTM D2500- ISO 3015

¹ El valor para este parámetro deberá establecerse en las normas técnicas específicas que se definan para cualquier mezcla biodiesel-diesel en cualquier proporción. Los valores definidos deberán ser sustentados en estudios realizados en laboratorios acreditados y avalados por una autoridad competente.

*La norma DE 100/04 se encuentra completa en:

www.fedepalma.org/document2006/NormaDE_100_04_Biodiesel.pdf

ANEXO C PREPARACIÓN DE UNA MEZCLA DE ACEITES VEGETALES DE COMPOSICIÓN CONOCIDA, SIMULANDO EL ACEITE DE CHLORELLA VULGARIS

Los diferentes ácidos grasos presentes en el aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris* cultivada a la intemperie determinados por Petkov et al exhibidos en la tabla 1.1 de este trabajo son agrupados según el grado de instauración de los mismos. Los porcentajes calculados para cada grupo se presentan en la Tabla C.1

Tabla C.1 Porcentajes máxicos de ácidos grasos saturados, mono-insaturados, di-insaturados y tri-insaturados presentes en el aceite de *Chlorella Vulgaris* cultivada a la intemperie.

Tipo de ácidos grasos	% máxico
Saturados	13
mono-insaturados	20
di-insaturados	28
tri-insaturados	39

Luego mediante el sistema de ecuaciones lineales constituido por las Ecuaciones 1, 2, 3 y 4; se determinan las cantidades (Tabla C.2) para la preparación de la mezcla.

$$W_B C_{B1} + W_C C_{C1} + W_D C_{D1} + W_E C_{E1} = W_A C_{A1} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

$$W_B C_{B2} + W_C C_{C2} + W_D C_{D2} + W_E C_{E2} = W_A C_{A2} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

$$W_B C_{B3} + W_C C_{C3} + W_D C_{D3} + W_E C_{E3} = W_A C_{A3} \quad \text{[Ecuación 3]}$$

$$W_B C_{B4} + W_C C_{C4} + W_D C_{D4} + W_E C_{E4} = W_A C_{A4} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

Estas constituyen el balance de masa de ácidos grasos saturados, mono-insaturados, di-insaturados y tri-insaturados presentes en el aceite sintético.

W representa la masa de aceite, Cij la composición másica en el aceite i de los ácidos grasos j, A aceite de microalgas, B aceite de linaza, C aceite de girasol, D aceite de oliva, E superestearina de palma, 1 saturados, 2 mono-insaturados, 3 di-insaturados y 4 tri-insaturados.

Tabla C.2 Masa de los componentes de 1 kg de aceite de *Chlorella Vulgaris* sintético.

Componente de la mezcla	Masa (g)
Aceite de linaza	732
Aceite de girasol	241
Aceite de oliva	8.8
Superestearina de palma	22

El procedimiento para la preparación de la mezcla sigue a continuación:

- Pesarse una muestra de aceite de linaza, una muestra de aceite de girasol, una muestra de aceite de oliva y una muestra de superestearina de palma.
- Calentar las muestras anteriores a una temperatura superior a 65°C y mezclarlas en un vaso de precipitados.
- Mantener la mezcla anteriormente preparada en un horno durante 1 hora a 110°C, para eliminar el agua que pueda estar presente.

Fuente: Plata, V., Kafarov, V., Moreno, N. "Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel". En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009

ANEXO D DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR DE LA MEZCLA DE ACEITES VEGETALES DE COMPOSICIÓN CONOCIDA, SIMULANDO EL ACEITE DE CHLORELLA VULGARIS

La determinación del peso molecular de una muestra de mezcla de aceites vegetales, la cual simula el perfil lipídico de la microalga *Chlorella Vulgaris*, fue llevada a cabo en un reactor esférico de vidrio en el Laboratorio de Biomasa de la Universidad Industrial de Santander, encontrándose un valor de peso molecular de 1097.528 kg/kmol, el cual depende directamente del Índice de saponificación, 153.578 mg KOH.g⁻¹ y del índice de acidez, 0.233 mg KOH.g⁻¹. El peso molecular de la mezcla fue determinado mediante la metodología de Vicente et al, 2004 en donde el peso molecular, $M = 16830 / (SV - AV)$; siendo SV, índice de saponificación y AV, índice de acidez. Ambos índices expresados en mg KOH.g⁻¹; El índice de acidez fue determinado mediante el Método Oficial AOCS Ca 5a-40 y el índice de saponificación mediante el Método Oficial AOCS Cd 6-38.

Determinación del índice de saponificación

El índice de saponificación tiene como objetivo determinar la cantidad de miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres que contiene el aceite y saponificar los esteres en 1 g de aceite. La determinación del índice de saponificación en ácidos grasos se realiza de acuerdo a lo indicado en el Método Oficial AOCS Cd 6-38. Para obtener resultados constantes, deben ser utilizadas pipetas de 50 ml calibradas, y su flujo de salida debe mantenerse durante un tiempo específico. Algunos ejemplos pueden dar una solución de color oscuro, por lo tanto, para permitir la detección de un punto final satisfactorio se utiliza un tamaño de muestra más pequeña, alrededor de 1 g. La precisión de este procedimiento indica que dos determinaciones realizadas en un solo laboratorio no deben diferir en más de 3,2 unidades, y de dos determinaciones

individuales realizadas en diferentes laboratorios no deben diferir en más de 6,4 unidades.

Para el desarrollo de este método es necesario contar con al menos 100 ml de KOH alcohólico, por lo tanto será la primera solución a preparar.

Preparación de KOH alcohólico

Materiales:

Balanza, espátula, vidrio de reloj, plancha de calentamiento, termómetro, erlenmeyer de 250 mL, balón de 1L, condensador de aire (mínimo 65 cm de largo para el reflujo), boquilla para destilar.

Reactivos: KOH y Alcohol Etílico

Procedimiento:

1. Pesar 1.25 g de KOH en un vidrio de reloj.
2. Transferir el KOH a un balón de 1000 ml completamente seco.
3. Añadir 250 mL de alcohol etílico al balón.
4. Ubicar el balón sobre una plancha de calentamiento y con ayuda de un soporte acondicionar al sistema un condensador, instalando las 2 mangueras requeridas recordando que la manguera que proporciona el agua siempre se instala en el nivel inferior. Se debe asegurar la fijación de las mangueras a las entradas y salidas del sistema; si es necesario se utilizará una abrazadera en la fuente de agua.
5. Someter el balón a calentamiento sin permitirle sobrepasar una temperatura de 70°C, dejando fluir agua al condensador. El sistema se mantendrá en las condiciones mencionadas durante 60 minutos.

6. Pasados los 60 minutos instalar la boquilla de destilación y recoger el alcohol en un recipiente limpio de vidrio con tapón.

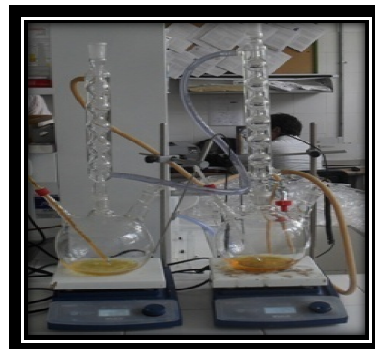
7. Sobre el alcohol recogido disolver 4g de KOH por 0.1 L de alcohol destilado. La muestra recolectada debe ser refrigerada para mantener la temperatura igual o inferior a 15°C. Esta solución debe quedar clara. Cabe recordar que se necesitarán dos muestras de 50 ml para cada corrida, las cuales corresponderán a la muestra que acompañará el aceite a analizar y el 'blanco' de comparación que se utilizará en el método.

Luego de tener el KOH alcohólico se procede a preparar dos montajes simultáneos tal como se muestra en la Figura F.1

Materiales:

Balanza, 2 balones de 1L espátula, vidrio de reloj, plancha de calentamiento, termómetro, vaso de precipitados de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL, pipeta de 50 mL, chips de ebullición, condensador, bureta de 50 mL, vaso de precipitados de 250 mL, frasco lavador.

Figura D.1 Montaje simultaneo para la determinación del índice de saponificación



Reactivos:

- Ácido clorhídrico, 0,5 N, estandarizado. Ver sección estandarización de soluciones. Se recomienda estandarizar mínimo 250 mL los cuales serán utilizado para titular las soluciones.
- 100 mL solución alcohólica de hidróxido de potasio (50 mL para cada balón).
- 50 mL de tolueno (25 mL para cada balón)
- Agua destilada
- 2 mL de Solución de fenolftaleína (1 mL para cada balón)

Procedimiento:

1. Pesar 2.5 g de la muestra de aceite en un vaso de precipitados de 50 mL.
2. Calentar la muestra de aceite sobre una plancha a 100°C, controlando la temperatura con termómetro hasta que se homogenice completamente.
3. Pesar $2 \pm 0,0001$ g de la muestra fundida en un vaso de 50 ml y agregarla al balón. Se debe tener en cuenta que aprox. 0.2 g de la muestra se quedan depositados en las paredes del vaso.
4. Ubicar dos balones sobre planchas de calentamiento, instalando los correspondientes condensadores y conectar las mangueras de manera que se acoplen simultáneamente los sistemas (blanco y muestra con el aceite a analizar) tal como se muestra en la Figura 1.
5. Añadir 25 mL de tolueno a cada balón y calentar suavemente hasta disolver la muestra.
6. Añadir 50 mL de la solución alcohólica con una pipeta a cada balón.
7. Añadir varios chips de ebullición y dejar circular el agua por los condensadores. Calentar lentamente dejando hervir hasta que la muestra este completamente saponificada. Esto usualmente requiere alrededor de 1 hora para las muestras normales. Se debe evitar que el anillo de vapor en el condensador llegue a la parte superior del condensador, o pueden generarse pérdidas.
8. Finalizada la saponificación dejar enfriar el sistema evitando la formación de gelatina. Lavar el interior del condensador con 25 mL de agua destilada, permitiendo la entrada del agua de lavado al balón.
9. Desconectar el sistema de refrigeración.
10. Añadir alrededor de 1 mL de fenolftaleína a cada balón.
11. Valorar cada muestra con HCl 0,5 N hasta decoloración del color rosa.

Figura D.2 Decoloración de la muestra



12. Anotar el volumen de 0,5 N HCl necesario para las titulaciones.
13. Calcular el Índice de saponificación mediante la ecuación:

Donde,

B = mL de 0,5 N HCl necesarios para valorar en blanco

S = mL de 0,5 N HCl necesarios para valorar la muestra

N = normalidad de la solución de HCl

W = peso de la muestra en gramos

Determinación del índice de acidez

La determinación del índice de acidez en ácidos grasos se realiza de acuerdo a lo indicado en el Método Oficial AOCS Ca 5a-40. El índice de acidez representa los ácidos grasos libres presentes en la muestra, es decir los ácidos que no se encuentran ligados a las moléculas de glicerol. Este método en especial es aplicable a todos los aceites vegetales crudos, refinados, marinos y animales. Los ácidos grasos libres son frecuentemente expresados en términos de índice de acidez en vez del porcentaje de ácidos grasos libres. El índice de acidez es

definido como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar 1 g de muestra.

El porcentaje de ácidos grasos libres en la mayoría de grasas y aceites es calculado como ácido oléico, aunque en aceites de coco es frecuentemente expresado como ácido láurico y en aceite de palma como ácido palmítico.

$$\% \text{ Acidos Grasos libres como oleico} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 28.2}{\text{peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ Acidos Grasos libres como laurico} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 20.0}{\text{peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ Acidos Grasos libres como Palmitico} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 25.6}{\text{peso de la muestra}}$$

Para convertir el porcentaje de ácidos grasos libres (como oléico) a índice de acidez se debe multiplicar el porcentaje de ácidos grasos libres por 1.99.

Para el desarrollo de este método es necesario contar con al menos 500 mL de soluciones estandarizadas de NaOH y HCl, por lo tanto es primordial conocer el procedimiento para la estandarización de soluciones.

Estandarización de soluciones

Para preparar una disolución de una determinada concentración (por ejemplo 0.1 N) se parte de ácido clorhídrico al 37%, se disuelve un volumen conocido en agua destilada y se diluye a un volumen conocido, esta disolución solo será aproximadamente 0.1 N, por lo que es necesario estandarizarla para conocer exactamente su concentración.

Materiales:

Soporte, pinzas, bureta de 50 mL, pipeta de 20 mL, pera para pipetas, erlenmeyer de 100 mL.

Reactivos:

- Solución patrón de NaOH X N.
- Solución de HCl 0.5 N
- Solución de HCl 0.1 N
- Solución de NaOH 0.1 N
- Fenolftaleína
- Agua destilada

Nota: La preparación de las soluciones de concentración conocida se basa en medir una cantidad específica de compuesto y diluir en un matraz aforado.

Procedimiento

1. Medir 20 mL de la solución de HCl 0.5 N a estandarizar con una pipeta para luego depositarla en un erlenmeyer.
2. Añadir de 2 a 3 gotas de fenolftaleína a la solución.
3. Valorar con la solución de X N de NaOH hasta que vire (color rosa)
4. Anotar el volumen gastado y calcular la N de la solución mediante la relación :

$$V_a \times N_a = V_b \times C_b$$

Siendo a:HCl y b:NaOH

Para estandarizar las soluciones de NaOH se desarrolla el proceso inverso teniendo en cuenta que la fenolftaleína vira a rosado en condiciones básicas.

1. Medir 20 ml de la solución de NaOH 0.1 N a estandarizar con una pipeta, luego depositarla en un Erlenmeyer.
2. Añadir de 2 a 3 gotas de fenolftaleína a la solución
3. Valorar con la solución de N de NaOH hasta que vire (color blanco)
4. Anotar el volumen gastado y calcular la N de la solución de acuerdo a la relación expuesta anteriormente.

Luego de preparar la solución estandarizada se procede a desarrollar el método:

Materiales:

Soporte, pinzas, Bureta de 50 ml, pipeta de 20 ml, pera, Erlenmeyer de 100 ml.

Reactivos:

- Alcohol etílico al 95%. El alcohol debe ser neutralizado en presencia de fenolftaleína con álcali hasta un color permanente rosa pálido justo antes de ser usado.
- Fenolftaleína
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1 N.

Procedimiento:

1. La muestra debe estar bien mezclada y completamente líquida antes del pesaje, no calentar la muestra a más de 10°C del punto de fusión.

Rango AGL (%)	Muestra (g)	Alcohol (mL)	Concentración del álcali
0.00 a 0.2	56.4 +- 0.2	50	0.1 N
0.2 a 1.0	28.2 +- 0.2	50	0.1 N
1.0 a 30.0	7.05 +- 0.05	75	0.25 N
30.0 a 50.0	7.05 +- 0.05	100	0.25 o 1.0 N
50.0 a 100	3.525 +- 0.001	100	1.0 N

AGL, Ácidos Grasos Libres; N, Normalidad

Tabla D.1. Rango de Ácidos Grasos Libres, volumen de alcohol y Concentración del álcali

2. Utilice la tabla 1 para determinar el peso de la muestra para varios rangos de ácidos grasos, pese la cantidad designada en un Erlenmeyer de 200 ml
3. Añadir la cantidad especificada de alcohol neutralizado y 2 ml del indicador de fenolftaleína.
4. Valorar con el hidróxido de sodio estandarizado, agitar enérgicamente hasta que este se torne color rosa permanente de la misma intensidad que el alcohol neutralizado antes de la adición de la muestra. el color debe permanecer por 30 segundos.
5. Calcular el porcentaje de ácidos grasos de acuerdo a

$$\% \text{ Acidos Grasos libres como oleico} = \frac{\text{mL de álcali} \times \text{N} \times 28.2}{\text{peso de la muestra}}$$

ANEXO E RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE LA MEZCLA SINTÉTICA DE ACEITES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES.

Tabla E.1 Cantidad relativa de ácidos grasos en la mezcla de aceites.

Acido graso		Cantidad relativa de ácidos grasos (%)
Caprílico	C8:0	< 0.1
Caprico	C10:0	< 0.1
Laurico	C12:0	< 0.1
Mirístico	C14:0	0.1
Pentadecadecanoico	C15:0	< 0.1
Palmítico	C16:0	7
Palmitoleico	C16:1	0.1
Heptadecanoico	C17:0	0.1
Estearíco	C18:0	4.5
Oleico	C18:1n9c	23.4
Linoléico	C18:2n6c	26.6
Linolénico	C18:3n3	34.1
Araquídico	C20:0	0.2
Eicosenoico	C20:1n9	0.2
Eicosadienoico	C20:2n6	< 0.1
Heneicosanoico	C21:0	< 0.1
Eicosatrienoico	C20:3n6	< 0.1
Eicosatrienoico	C20:3n3	< 0.1
Behenico	C22:0	0.3
Tricosanoico	C23:0	< 0.1
Lignocerico	C24:0	0.1

*Prueba desarrollada por el laboratorio de cromatografía, Universidad Industrial de Santander

ANEXO F TECNICAS DE CARACTERIZACION DEL BIODIESEL

I. Determinación de la densidad por el método del picnómetro.

1. Registrar el peso del picnómetro completamente seco
2. Transferir un poco de muestra al picnómetro hasta su línea de aforo procurando no agitar la muestra ya que se debe evitar la formación de burbujas de aire, y si hay presencia de estas, entonces deben ser removidas.
3. Situar el picnómetro sobre una balanza analítica, en un lugar sin corrientes de aire, donde la temperatura no varié mas de 2°C durante el ensayo
4. Registrar el peso del picnómetro con la muestra
5. Repetir las mediciones más de 2 veces.

II. Determinación de la viscosidad (40°C)

1. Se precalienta la muestra hasta obtener una temperatura de 40°C
2. Se purga la pipeta con una pequeña cantidad de muestra.
3. Se dejan caer algunas gotas en el lente del refractómetro, teniendo cuidado que la pipeta no toque el lente para evitar el desgaste del mismo.
4. Se acerca la luz del aparato al lente y se procede a leer el valor del índice de refracción.

III. Determinación del índice de refracción

5. Se calibra según la visión del operario la línea media del refractómetro.
6. Se purga la pipeta con una pequeña cantidad de muestra.
7. Se dejan caer algunas gotas en el lente del refractómetro, teniendo cuidado de manera particular que la pipeta no toque el lente para evitar el desgaste del mismo.

8. Se acerca la luz del aparato al lente y se procede a leer el valor del índice de refracción.

IV. Determinación del punto de nube

1. Llevar la temperatura de la muestra a analizar a una temperatura de por lo menos 14°C por encima del punto de nube.
2. Verter la muestra dentro del recipiente para realizar la prueba hasta la marca de nivel.
3. Cerrar bien el recipiente e introducir el termómetro.
4. Revisar que la chaqueta térmica en donde se va a ubicar el recipiente este limpia y seca, el disco que separa la base del recipiente de la chaqueta debe ser introducido como mínimo 10 minutos antes de que el recipiente sea insertado.
5. Mantener la temperatura del medio refrigerante a $0 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$.
6. En cada lectura del termómetro que sea múltiplo de 1°C , remover el recipiente rápidamente pero sin perturbar la muestra e inspeccionar si hay presencia de cristales. Si hay presencia de estos tomar el registro de lo contrario retornarlo a la chaqueta térmica.

V. Determinación del peso específico

1. Registrar el peso del picnómetro completamente seco
2. Transferir un poco de agua (sustancia de referencia) al picnómetro hasta su línea de aforo procurando no agitar la muestra ya que se debe evitar la formación de burbujas de aire, y si hay presencia de estas, entonces deben ser removidas.
3. Situar el picnómetro sobre una balanza analítica, en un lugar sin corrientes de aire, donde la temperatura no varié mas de 2°C durante el ensayo
4. Registrar el peso del picnómetro con la muestra
5. Repetir las mediciones más de 2 veces.
6. Se retoman los datos de la densidad de la muestra hallada por el método del picnómetro y se halla el cociente entre las dos.

VI. Espectrometría Infrarroja

TABLA F.1 RESUMEN ENERGIA DE VIBRACION EMITIDA POR CADA ENLACE




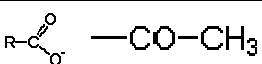



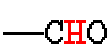
Energía vibracional (cm ⁻¹)	Enlace
715	
790	
1040	
1360 (ester)	
1440 y 1452	
1560	
1750	
2850	

FIGURA F.1 IR de DK01

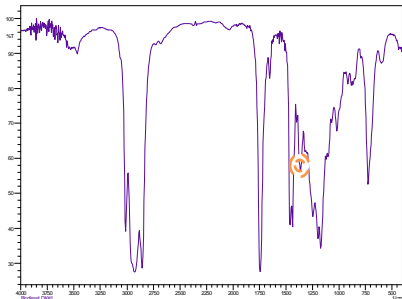


FIGURA F.2 IR de DK02

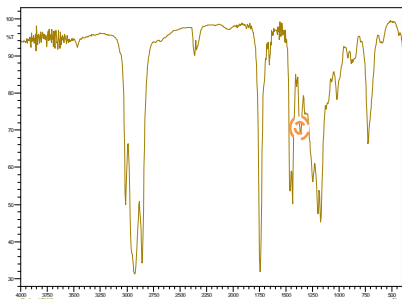


FIGURA F.3 IR de DK03

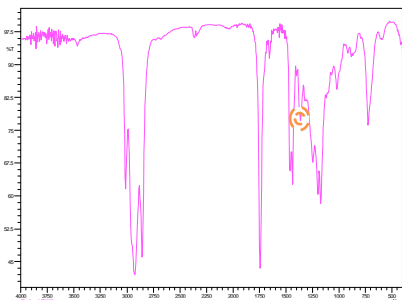


FIGURA F.4 IR de DK04

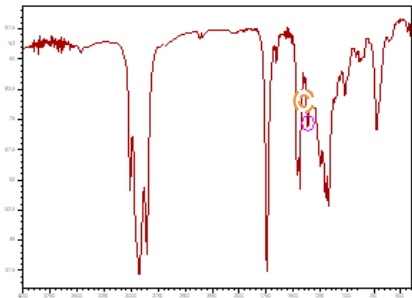


FIGURA F.5 IR de DK05

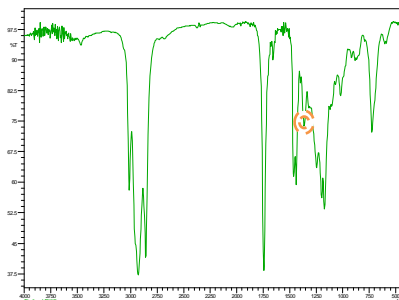


FIGURA F.6 IR de DK06

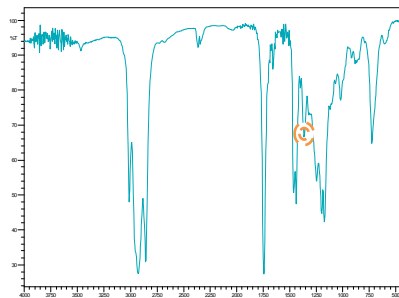


FIGURA F.7 IR de DK07

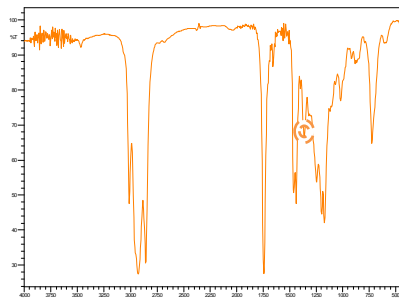


FIGURA F.8 IR de DK08

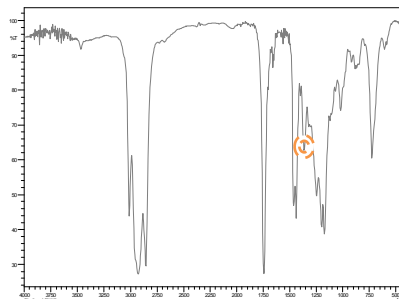


TABLA F.2.Resultados pruebas de caracterización del biodiesel obtenido.

Corrida	Densidad ,g/mL	Punto de Nube, °C	% Monogliceridos	% Digliceridos	% Trigliceridos	% FAME's	Índice de refracción
DK01	0,909899	15	1,2	6,62	15,17	77,01	1,461
DK02	0,873399	13	0,51	1,09	0,52	97,88	1,456
DK03	0,859399	13	0,47	1,33	1,31	96,89	1,458
DK04	0,864399	14	0,21	0,91	0	98,88	1,457
DK05	0,888399	12	0,72	2,54	7,82	88,92	1,458
DK06	0,862399	14	0,4	0,96	0	98,63	1,454
DK07	0,964399	15	0,73	1,89	2,01	95,37	1.45585
DK08	0,844399	16	0,34	0,9	0	98,76	1.454