

**ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
MEDIANTE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE MICROALGAS
SINTÉTICO Y DE PALMA, Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL
PRODUCIDO**

**OSCAR JAVIER OJEDA SILVA
IVETH ZORAYA PATIÑO ALVAREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERA QUIMICA
BUCARAMANGA
2010**

**ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
MEDIANTE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE MICROALGAS
SINTÉTICO Y DE PALMA, Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL
PRODUCIDO**

**OSCAR JAVIER OJEDA SILVA
IVETH ZORAYA PATIÑO ALVAREZ**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

**DIRECTOR
Ph.D. VIATCHESLAV KAFAROV**

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

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan agradecimientos a:

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, por su apoyo económico.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO, por su aporte en conocimiento y experiencia por medio de la Ingeniera Erika Gusmán.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por los brindarnos los conocimientos y las herramientas que fueron base para el desarrollo de este trabajo.

Dr. VIATCHESLAV KAFAROV, por la oportunidad de aprender en su grupo de investigación y por su respaldo como director del proyecto.

VLADIMIR PLATA CHAVEZ, por su valioso apoyo y dedicación en todo este trabajo.

EDUARDO CARREÑO Y WILSON CARREÑO, por su colaboración y orientación incondicional.

A Dios, a nuestras familias y amigos, por su apoyo incondicional.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION.....	18
1. MARCO TEORICO	20
1.1. BIODIESEL.....	20
1.2. TRANSESTERIFICACIÓN.....	20
1.2.1 Catalizadores:	22
1.2.2 Relación molar:	22
1.2.3. Tiempo y temperatura:	22
1.3. ACEITES	23
1.3.1. Aceite de Palma	23
1.3.2. Aceite De Microalgas	24
2. METODOLOGIA.....	26
2.1. PRUEBAS PRELIMINARES	29
2.2. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	31
2.3. CARACTERIZACIÓN DE EL BIODIESEL	32
2.3.1. Densidad	33
2.3.2. Viscosidad	33
2.3.3. Índice de refracción	33
2.3.4. Espectroscopia infrarroja.....	34
2.3.5. Punto de Nube	34

2.3.6. Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
4. CONCLUSIONES.....	41
RECOMENDACIONES.....	42
BIBLIOGRAFIA.....	43
ANEXOS.....	47

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Comparación de porcentajes de ácidos grasos del aceite de Chlorella vulgaris y ASM	27
Tabla 2. Masa de aceites vegetales para preparar 1 kg AMS (Chlorella Vulgaris)	28
Tabla 3. Pruebas Preliminares Aceite de Palma.....	30
Tabla 4. Pruebas Preliminares Aceite de Microalgas Sintético (AMS).....	30
Tabla 5. Condiciones del Biodiesel Fabricado	31
Tabla 6. Caracterización AMS y Aceite de Palma.....	35
Tabla 7. Composición de ácidos grasos del aceite de palma. Fuente: fedepalma	47
Tabla 8. Ficha técnica metanol y etanol.....	48
Tabla 9. Ficha tecnica NaOH.....	48
Tabla 10. Rango de Ácidos Grasos Libres, Volumen de alcohol y Concentración del Álcali	53
Tabla 11. Propiedades del Aceite de Algas Simulado	58

Tabla 12. Propiedades de los aceites59

Tabla 13. Requisitos de calidad del biocombustible para mezclar con los combustibles diesel.....63

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción global de transesterificación de triglicéridos con alcohol	21
Figura 2. Metodología General	29
Figura 3. Procedimiento para la obtención de biodiesel	32
Figura 4. Montaje del Índice de Saturación.....	57
Figura 5. Decoloración de la muestra y el blanco	58
Figura 6. Montaje del reactor	60
Figura 7. Biodiesel y Glicerina	61
Figura 8. Lavado del Biodiesel.....	62

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Grafica 1. Densidad de las muestras de biodiesel producido.	36
Grafica 2. Viscosidad de las muestras de biodiesel producido.	36
Grafica 3. Índice de refracción de las muestras de biodiesel producido.	37
Grafica 4. Punto de nube de las muestras de biodiesel producido.	38
Grafica 5. FAME y FAEE de las muestras de biodiesel producido.	38
Grafica 6. Tg (triglicéridos), dg (diglicéridos) y md (monoglicéridos) de las muestras de biodiesel producido.	39
Grafica 7. Biodiesel y glicerina de las muestras de biodiesel producido.....	40
Grafica 8. Viscosímetro tipo ostwald.....	65
Grafica 9 Espectrometría infrarroja de BMA01 (Biodiesel a partir de Metanol y Aceite Simulado de Microalgas).....	66
Grafica 10. Espectrometría infrarroja de bmp01 (biodiesel a partir de metanol y aceite de palma)	66
Grafica 11. Espectrometría infrarroja de bea01 (biodiesel a partir de etanol y aceite simulado de microalgas)	67

Grafica 12. Espectrometría infrarroja de bep01 (biodiesel a partir de etanol y aceite de palma).....	67
Grafica 13. Espectrometría infrarroja de bma01 vs. Espectrometría infrarroja de bmp01	68
Grafica 14. Espectrometría infrarroja de bea01 vs. Espectrometría infrarroja de bep01	68

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Composición de ácidos grasos del aceite de palma. Fuente: fedepalma	47
Anexo B. Ficha técnica de reactivos	48
Anexo C. Determinación del peso molecular de la mezcla sintético de aceite de microalgas	49
Anexo D. Procedimiento experimental.....	60
Anexo E. Características exigidas por el ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y ministerio de minas y energía en la resolución 18 2087 del 17 diciembre 2007	63
Anexo F. Viscosidad cinemática	65
Anexo G. Resultados de la espectrometría infrarroja	66
Anexo H. Preparación de una mezcla de aceites vegetales de composición conocida, simulando el aceite de Chlorella Vulgaris	70

RESUMEN

Título: ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE MICROALGAS SINTÉTICO Y DE PALMA, Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL PRODUCIDO*

Autores: OSCAR JAVIER OJEDA SIILVA, IVETH ZORAYA PATIÑO ALVAREZ**

Palabras claves: Biodiesel, aceite de microalgas, metanol, etanol, aceite de palma, transesterificación, catálisis básica, hidróxido de sodio.

CONTENIDO

En este estudio se evaluaron las propiedades del biodiesel producido mediante la transesterificación en medio básico, con metanol y etanol, del aceite de palma (AP) y un aceite de microalgas sintético (AMS) que simula el perfil lipídico del aceite de microalga "*Chrorella vulgaris*" con el fin de establecer qué tipo de biodiesel presenta las mejores condiciones para ser utilizado en Colombia. Las condiciones de reacción de las materias primas se basaron en la literatura y en una serie de pruebas preliminares. Se trabajó a 60 °C, 1200 rpm, una relación molar alcohol-aceite de 6:1 con metanol y 9:1 con etanol, 1% de NaOH para el AMS con Metanol y Etanol, 0.6% para el AP-Metanol y 0.8% para el AP-Etanol. El biodiesel obtenido fue caracterizado mediante las pruebas de densidad, viscosidad, índice de refracción, punto de nube, espectroscopia infrarroja y cromatografía líquida de alto desempeño. Las pruebas más relevantes para este estudio fueron punto de nube, viscosidad y cromatografía líquida. El AP presenta las mejores condiciones para ser utilizado como materia prima en la producción de biodiesel, ya que posee las mejores propiedades y las más altas conversiones. El AMS presenta menores rendimientos que el de palma, pero su bajo punto de nube le permite ser utilizado en cualquier parte de Colombia.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Codirectores: Ingeniero químico Vladimir Plata y Erika Guzmán.

ABSTRACT

Title: COMPARATIVE STUDY OF THE PRODUCTION PROCESS OF BIODIESEL BY TRANSESTERIFICATION OF SYNTHETIC ALGAE OIL AND PALM AND CHARACTERIZATION OF BIODIESEL PRODUCED. *

Authors: OSCAR JAVIER OJEDA SILVA, IVETH ZORAYA PATIÑO ALVAREZ. **

Keywords: Biodiesel, oil microalgae, methanol, ethanol, palm oil, transterification, sodium hydroxide.

CONTENT

In this study evaluated the properties of biodiesel produced by transesterification in basic medium with methanol and ethanol, palm oil (AP) and a synthetic microalgae oil (AMS) which simulates the lipid profile microalgae oil "Chrorella vulgaris "to establish what kind of biodiesel has the best conditions for use in Colombia. The reaction conditions of the raw materials are basoron in the literature and a series of preliminary tests. The work was done at 60 °C, 1200 rpm, an alcohol-oil molar ratio of 6:1 and 9:1 methanol-ethanol, 1% NaOH for AMS with Methanol and Ethanol, 0.6% for AP and 0.8-Methanol % for the AP-Ethanol. The biodiesel obtained was characterized by evidence of density, viscosity, refractive index, cloud point, infrared spectroscopy and high performance liquid chromatography. The evidence most relevant for this study were cloud point, viscosity and liquid chromatography. The AP has the best conditions for use as feedstock in the production of biodiesel, since it has the best properties and the highest conversions. The AMS has lower yields than the palm, but the low cloud point allows it to be used in any part of Colombia.

* Graduate project.

** Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering School. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Codirectores: Chemical engineer Vladimir Plata and Erika Guzmán

INTRODUCCION

El uso de energía proveniente de los combustibles fósiles por el hombre ha dejado grandes consecuencias ambientales. El uso continuo y creciente del petróleo intensificará la contaminación atmosférica y magnificará el problema de calentamiento global causado por el CO₂ [1]. Debido a esta problemática y a la disminución de las reservas de petróleo, el estudio de los biocombustibles ha tomado gran importancia en los últimos años.

El biodiesel es uno de los biocombustibles más prometedores y viables a corto plazo. Su producción y uso ha sido estimulado en muchos países, especialmente en Europa [2]. Es generalmente producido por la transesterificación de un aceite con metanol o etanol en presencia de un catalizador [3]. Al ser producido a partir de aceites vegetales es más costoso que el petro-diesel, siendo esta la mayor desventaja de su comercialización [4]. Debido a esto se están investigando aceites diferentes a los tradicionales, como los de microalgas, bacterias y hongos.

A finales de 1990 algunas microalgas fueron consideradas capaces de producir aceites a partir de dióxido de carbono mediante fotosíntesis, mostrando 30 veces más eficiencia que las plantas en función de la cantidad de aceite producido por unidad de tierra utilizada [5]. La producción de biomasa de microalgas es técnicamente factible, y el biodiesel producido a partir de estas puede sustituir en parte a los combustibles fósiles [6].

Actualmente en Colombia la palma africana es el cultivo oleaginoso más fomentado, presentando el mayor rendimiento de aceite por hectárea cultivada. Dada su disponibilidad actual y potencial de producción, el aceite de palma constituye la materia prima más adecuada para soportar un programa nacional de

Biodiesel. Es posible implementar procesos de obtención de biodiesel a partir de aceite de palma crudo, el aceite refinado, o una de las dos fases en que dicho aceite se puede separar naturalmente (oleína y estearina) [7].

El objetivo de este estudio fue evaluar comparativamente el biodiesel producido a partir de aceite de palma y una mezcla de aceites cuya composición simula la del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris* (el cual se denominó aceite de microalgas sintético) con el fin de establecer cual presenta las mejores condiciones para ser utilizado en Colombia. Ambos aceites se transestereificaron bajo ciertas condiciones establecidas por la literatura y a partir de pruebas preliminares. Se utilizó NaOH como catalizador.

Este estudio fue financiado por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, se realizó dentro del marco del proyecto titulado “BIOPROSPERCIÓN DE ALGAS COLOMBIANAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL” con códigos 2008D322006-6710 ante el Ministerio de Agricultura y 9401 ante la Universidad Industrial de Santander. Este proyecto está siendo desarrollado por la Corporación Instituto de Morrosquillo, la Universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano de Petróleo.

1. MARCO TEORICO

1.1. BIODIESEL

El biodiesel es un combustible formado por la mezcla de esteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga de lípidos, provenientes de recursos renovables principalmente de aceites vegetales o grasas animales, mediante reacciones de esterificación (ácidos grasos libres) y transesterificación (triglicéridos), siendo esta última la más utilizada. Puede ser usado solo o en mezcla con diesel convencional para trabajar en motores diesel, ajustando las líneas y filtros de combustible en algunos casos [8].

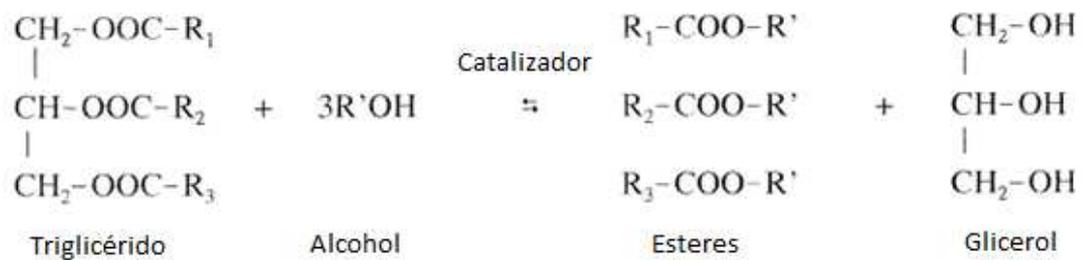
Cabe señalar que el biodiesel proveniente de cultivos oleaginosos no es la solución para reemplazar los combustibles tradicionales provenientes del petróleo puesto que para ello se necesitarían tres planetas tierras sembrados exclusivamente para biocombustibles [9].

1.2. TRANSESTERIFICACIÓN

La reacción de transesterificación se da cuando los triglicéridos, presentes en aceites (ej. Aceites vegetales, aceites de microalgas, etc.) o grasas naturales (ej., sebo bovino, grasa de pollo, etc.) reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador bajo ciertas condiciones de temperatura, agitación, tiempo de reacción entre otras, para formar esteres mono-alquílicos (biodiesel) y glicerol. Cuando los

triglicéridos reaccionan con un alcohol, las tres cadenas de ácidos grasos se van liberando paulatinamente combinándose con el alcohol para producir alquil esteres de ácidos grasos. Esto ocurre en una secuencia de reacciones reversibles que inicialmente los triglicéridos se convierten en diglicéridos, posteriormente a monoglicéridos y finalmente a glicerol, formándose en cada paso una molécula de éster [10]. En la figura 1 se aprecia la reacción global de transesterificación.

Figura 1. Reacción global de transesterificación de triglicéridos con alcohol



Según la ecuación estequiométrica se necesita una relación molar 3:1 de alcohol a triglicéridos para que se lleve a cabo la reacción pero en la práctica se necesitan relaciones más altas para favorecer el equilibrio hacia la formación de productos. Una vez terminada la reacción se tiene una mezcla de esteres, glicerol, alcohol, catalizador, triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos [11].

La reacción de transesterificación depende principalmente de la relación molar alcohol-aceite (alcohol-triglicéridos), tipo de catálisis, temperatura de reacción, velocidad de agitación, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres y agua.

1.2.1 Catalizadores: Se pueden llevar a cabo tres tipos de catálisis: alcalina, ácida o por medio de enzimas. Entre los catalizadores alcalinos los más utilizados son el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH), carbonatos y alcoholidos de sodio y potasio. Por el lado de la catálisis ácida se tiene el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido sulfúrico y el ácido hidroclicórico. Las lipasas son también utilizadas como biocatalizadores en la reacción de transesterificación [12].

En la transesterificación alcalina se debe tener un aceite con bajo contenido de agua, así como un alcohol anhidro, puesto que la presencia de agua conlleva a que se dé parcialmente una reacción de saponificación causando la formación de jabones. Además de un bajo contenido de humedad, el aceite debe tener un bajo contenido de ácidos grasos libres. La presencia de ácidos grasos libres y de agua llevan a reacciones no deseadas y problemas operacionales. En la saponificación se consume el catalizador alcalino y disminuye la conversión de esteres y glicerol; el jabón que resulta lleva a la formación de emulsiones que dificultan la separación final del biodiesel y el glicerol [10]. Así cuando se utiliza catálisis básica con aceites vegetales lo más recomendable es que el aceite este deshidratado y contenga menos de 0.5% (w/w) de ácidos grasos libres y que tanto el alcohol como el catalizador sean anhidros [13].

1.2.2 Relación molar: Una de las más importante variables que afectan la producción de esteres es la relación molar entre el alcohol y los triglicéridos. La relación molar está asociada con el tipo de catálisis con que se realice la reacción.

1.2.3. Tiempo y temperatura: Entre mayor sea el tiempo de reacción se obtendrá una mayor conversión. La temperatura tiene una influencia directa sobre la velocidad de reacción y la conversión de esteres. La transesterificación puede

ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo del tipo de aceite y alcohol a usar [10].

1.3. ACEITES

Los aceites y las grasas pueden ser utilizados como combustible para motores, sin embargo, su alta viscosidad es un gran problema que provoca la formación de depósitos de carbón en el motor, baja durabilidad de este y contaminación de los aceites lubricantes [10]. Transformar el aceite en biodiesel produce un combustible con menor viscosidad, siendo comparable con la del diesel normal, y solucionando los problemas antes mencionados. Los valores de viscosidad de los aceites vegetales varían entre 27.2 y 53.6 mm²/s mientras que los metil esteres de aceites vegetales están entre 3.59 y 4.63 mm²/s [14].

1.3.1. Aceite de Palma: EL aceite de palma constituye actualmente en Colombia uno de los principales productos agrícolas, cuya importancia se ve reflejado en la economía del país y en el desarrollo social. Es utilizado como una materia prima importante para la elaboración de productos comestibles (aceites de fritura, mantequillas, confitería entre otros) y para la fabricación de jabones y detergentes, velas, cosméticos y biocombustibles [15].

El aceite de palma se produce del fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.), siendo comúnmente conocida como palma africana. En Colombia existen más de 270.000 hectáreas de plantación en 73 municipios [15].

En cuanto a su composición el aceite de palma contiene principalmente los ácidos palmítico y oleico. El 50% de su composición corresponde a los ácidos grasos

saturados y el otro a ácidos grasos insaturados [16]. El aceite de palma refinado es semisólido a temperatura ambiente. La composición del aceite de palma se muestra en el Anexo A. El aceite de palma se caracteriza por producir más biodiesel por hectárea cultivada que cualquier otra planta oleaginosa.

1.3.2. Aceite De Microalgas: El aspecto económico de la producción del biodiesel ha puesto barreras para su utilización a gran escala, debido principalmente al elevado costo de los aceites vegetales, además de la preocupación de utilizar aceites destinados para el consumo humano [4].

Las nuevas investigaciones van enfocadas en la búsqueda de materias primas que disminuyan los costos de producción y a la vez no tengan que ver con el consumo humano; el aceite de microalgas se plantea como una buena opción para esto.

Las microalgas son organismos acuáticos procariontes o eucariotes fotosintéticos que pueden vivir en una gran variedad de condiciones [17]. Son organismos con una estructura celular simple y presentan una alta relación superficie a volumen, lo que les facilita la absorción de una gran cantidad de nutrientes. Crecen en suspensión acuosa, teniendo un eficiente acceso al agua, CO₂ y otros nutrientes. Presentan altas tasas de crecimiento, altos rendimientos de aceite comparados con el de cualquier cultivo oleaginoso y alcanzan una alta concentración de biomasa por unidad de superficie [18-20]. La extracción de aceites de microalgas se puede dar varias veces al año en comparación con los cultivos oleaginosos, que por lo general se dan por temporadas (dos veces al año).

La concentración de lípidos varía según la especie de microalga, así como de las condiciones ambientales de cultivo (concentración de nutrientes, temperatura, intensidad lumínica, entre otras). Cientos de cepas de microalgas capaces de

producir altos contenidos de lípidos han sido investigadas y sus metabolismos han sido caracterizados y reportados [5]. Entre las especies de microalgas que han sido estudiadas se encuentran la *Botryococcus braunii*, *Chlorella protothecoides*, *Chlorella vulgaris* con un contenido de lípidos de 64%, 55% y 52% respectivamente [21-23].

2. METODOLOGIA

Actualmente no es posible conseguir en Colombia aceite proveniente de microalgas, por lo que se preparó un aceite de microalgas sintético (AMS), el cual corresponde a una mezcla de aceites vegetales cuyo perfil de ácidos grasos simula la composición de ácidos grasos saturados e insaturados (mono, di y tri insaturados) del aceite de la especie "*Chlorella Vulgaris*" siguiendo el procedimiento descrito en la ponencia titulada "Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel", presentada en el IV Simposio de Química Aplicada realizado en Armenia [24].

En la tabla 1. se compara las composiciones de los ácidos grasos del aceite de *Chlorella vulgaris* con la mezcla de aceites vegetales (AMS). El análisis de la composición del ASM se llevo a cabo mediante cromatografía de gases en la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

La composición de los ácidos grasos saturados e insaturados (di, mono y tri) para los aceites muestran porcentajes similares (véase tabla 1.). Esto demuestra que el ASM es una buena aproximación del aceite de *Chlorella vulgaris*.

Tabla 1. Comparación de porcentajes de ácidos grasos del aceite de *Chlorella vulgaris* y ASM

SATURADOS			MONO-INSATURADOS			DI-INSATURADOS			TRI-INSATURADOS		
	CV	AMS		CV	AMS		CV	AMS		CV	AMS
8:0	NP	< 0.1	16:1	8	0.1	16:2	8	NP	16:3	12	NP
10:0	NP	< 0.1	18:1	12	23.4	18:2	20	26.6	18:3	27	34.1
12:0	NP	< 0.1	20:1	NP	0.2	20:2	NP	< 0.1	20:3	NP	< 0.1
14:0	0.5	0.1									
15:0	NP	< 0.1									
16:0	12	7									
17:0	NP	0.1									
18:0	0.5	4.5									
20:0	NP	0.2									
21:0	NP	< 0.1									
22:0	NP	0.3									
23:0	NP	< 0.1									
24:0	NP	0.1									
Total	13	12.3		20.0	23.7		28	26.6		39	34.1

CV: *Chlorella vulgaris*, **AMS:** Aceite de microalgas sintético, **NP:** No presenta

Fuentes: Article scientific "Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*?"

En la tabla 2 se aprecian los aceites vegetales utilizados para preparar 1kg de AMS.

Tabla 2. Masa de aceites vegetales para preparar 1 kg AMS (Chlorella Vulgaris)

COMPONENTE DE LA MEZCLA	MASA (g)
Aceite de linaza	732
Aceite de girasol	241
Aceite de oliva	8.8
Suple estearina de palma	22

Utilizando este aceite sintético se puede hacer una primera aproximación de las características que presenta el biodiesel obtenido a partir de los aceites de microalgas y así compararlo con el producido del aceite de palma.

Preparado el AMS se halló el peso molecular de la mezcla con el fin de calcular la cantidad de alcohol y catalizador a usar en la reacción de transesterificación.

La determinación del peso molecular de esta mezcla de aceites se hizo mediante la metodología de Vicente et al, 2004 donde:

PM = Peso Molecular

SV = Índice de Acidez (mg KOH / g)

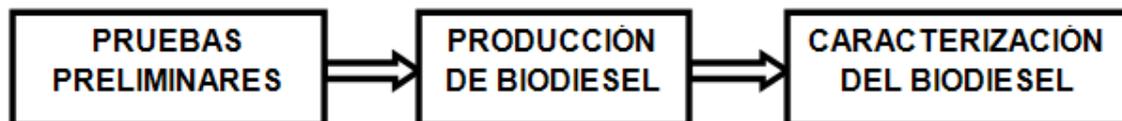
AV = Índice de Saponificación (mg KOH / g)

$$PM = \frac{16830}{(SV - AV)}$$

El índice de acidez fue hallado por el método A.O.C.S Ca 5a - 40 y el de saponificación por el método A.O.C.S Cd 3b - 76. (Véase Anexo C).

La metodología seguida en este trabajo se resume en tres etapas mostradas en el Figura 2.

Figura 2. Metodología General



2.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Hasta el momento no se han reportado en la literatura condiciones de reacción para producir biodiesel a partir de aceite de microalgas empleando catálisis básica; dada la alta acidez (alto contenido de ácidos libres) de este aceite, se ha utilizado catálisis ácida. Se decidió, por tanto, trabajar inicialmente a una temperatura de 60°C, relación molar metanol a aceite 6:1 y 1% de catalizador (con base en el peso del aceite), condiciones empleadas en la transesterificación de aceite de palma [25].

Sin embargo, los resultados de las pruebas preliminares evidenciaron la formación una gran cantidad de jabones en la metanólisis del aceite de palma con tal cantidad de NaOH, por lo que se realizaron pruebas adicionales disminuyendo el catalizador. Se encontró que 0.6% es el valor apropiado.

Por otro lado, se ha reportado que por encima de 60°C, el efecto de la temperatura sobre la conversión en la etanólisis del aceite de palma se minimiza, por lo que se escogió nuevamente 60°C [26]. Sin embargo, la conversión alcanzada a esta temperatura y una relación molar 6:1 no supera el 90%, por lo cual se aumentó a

9:1, y para evitar la formación de jabones en gran cantidad, se utilizó 0.8% de catalizador. En cuanto al aceite sintético, se empleó 1% de NaOH.

Las pruebas preliminares fueron realizadas en un reactor batch de 100 mL con reflujo, utilizando una plancha de calentamiento con agitación magnética. Las pruebas se realizaron con 50 ml de aceite a 60 °C, 600 rpm y variando la relación molar de aceite-alcohol y % w/w de catalizador (NaOH) (véase Tabla 2 y 3).

Tabla 3. Pruebas Preliminares Aceite de Palma

PRUEBA	ALCOHOL (OH)	RELACION MOLAR ACEITE-OH	CATALIZADOR (%w/w) NaOH	TIEMPO DE REACCION (h)	ÉXITO
1	Metanol	6:1	1	1	No
2	Metanol	6:1	0.6	1	Si +
3	Metanol	6:1	0.8	1	No
4	Etanol	9:1	1	2	No
5	Etanol	9:1	0.8	2	Si +

Tabla 4. Pruebas Preliminares Aceite de Microalgas Sintético (AMS)

PRUEBA	ALCOHOL (OH)	RELACION MOLAR ACEITE-OH	CATALIZADOR (%w/w) NaOH	TIEMPO DE REACCION (h)	ÉXITO
1	Metanol	6:1	1	1	Si+
2	Etanol	9:1	1	2	Si+

2.2. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Finalmente, se escogieron las condiciones mostradas en la tabla 5.

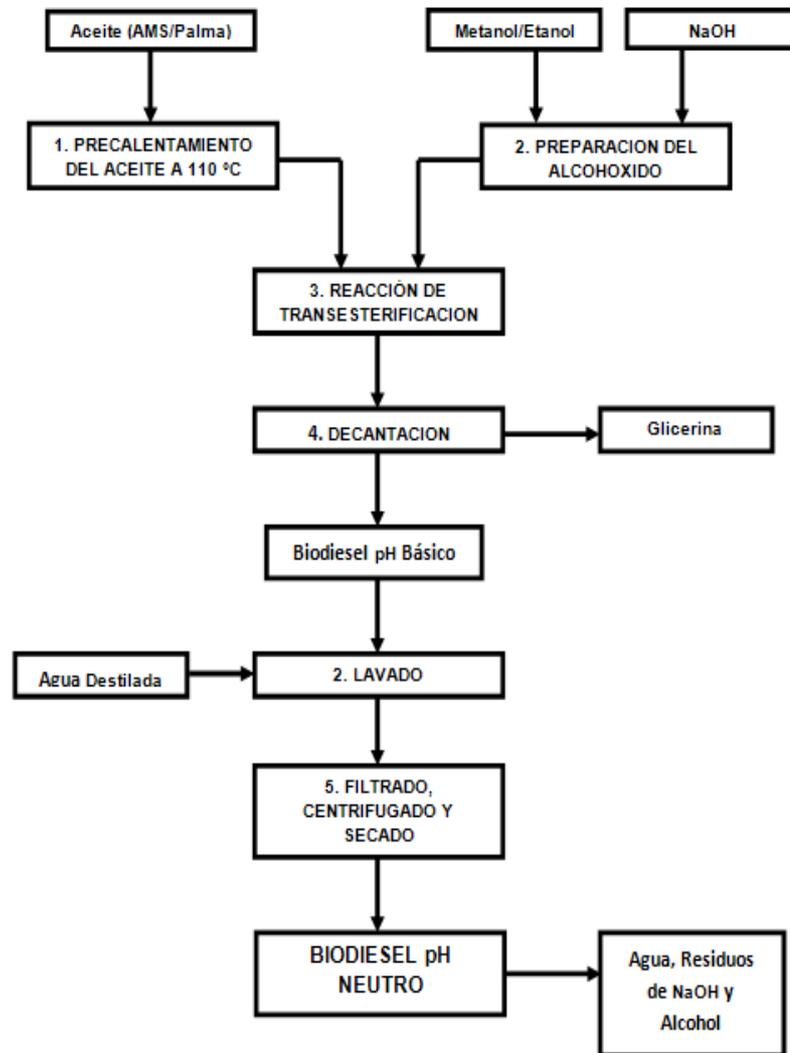
Tabla 5. Condiciones del Biodiesel Fabricado

PRUEBA	BIODIESEL	ACEITE (A)	ALCOHOL (OH)	RELACIÓN MOLAR A-OH	CATALIZADOR NAOH % W/W	TIEMPO DE REACCIÓN (h)
1	BMA01	ASM	Metanol	6:1	1	1
2	BMP01	Palma	Metanol	6:1	0,6	1
3	BEA01	ASM	Etanol	9:1	1	2
4	BEP01	Palma	Etanol	9:1	0.8	2

En esta ocasión se trabajo con 600 mL de aceite, para asegurar el volumen necesario para las pruebas de caracterización, manejando una velocidad de agitación de 1200 rpm. La temperatura se mantuvo a 60 °C y el procedimiento que se siguió se muestra en la figura 3. Estas cuatro pruebas fueron hechas con el objetivo de comparar el biodiesel “1” con el biodiesel “2” y el biodiesel de la “3” con el “4”, (véase tabla 5).

El diagrama del proceso se muestra en la figura 3.

Figura 3. Procedimiento para la obtención de biodiesel



2.3. CARACTERIZACIÓN DE EL BODIESEL

Para la caracterización del biodiesel se escogieron las pruebas más relevantes encontradas en la literatura con el fin de poder llevar a cabo una comparación satisfactoria. Las pruebas que realizadas fueron las siguientes:

2.3.1. Densidad d_L : Esta propiedad da una idea, más no un valor exacto, del contenido de energía que posee el combustible. Una alta densidad implica una elevada energía térmica lo que conlleva a un mayor ahorro en el combustible [27]. Esta prueba fue desarrollada por el “Método de el Picnómetro” utilizando en un picnómetro con un volumen (V_p) de 2 ml, el cual fue pesado vacío, reportando un peso (w_p); posteriormente fue llenado con el biodiesel obtenido y pesado nuevamente obteniendo un peso (w_{pl}).

Con estos datos se calculo la densidad del líquido mediante la siguiente fórmula:

$$d_L = \frac{w_{pl} - w_p}{V_p}$$

2.3.2. Viscosidad: Es una característica muy importante en el biodiesel ya que expresa la resistencia ofrecida por el biodiesel al flujo; su control busca garantizar un funcionamiento adecuado de los sistemas de inyección de las bombas del combustible, además de preservar las características de lubricidad del biodiesel [28]. Una alta viscosidad conlleva a una corta vida para el motor, se evita un combustible de alta viscosidad por consideraciones en el diseño y tamaño de los motores. La viscosidad depende de la composición de los ácidos grasos del aceite y del proceso de transesterificación [29]. Altos valores en la viscosidad del biodiesel indican triglicéridos sin reaccionar y bajos indican altos contenidos de alcohol [30]. Esta prueba fue realizada en un “Viscosímetro tipo Oswald en un baño de agua a 40 °C”.

2.3.3. Índice de refracción: Indica el contenido de ácidos grasos insaturados de una grasa o aceite, esto quiere decir que a menor saturación mayor índice de refracción. Para que la reacción de transesterificación sea exitosa el índice de

refracción debe disminuir indicando que la conversión a esteres se ha llevado a cabo [31]. Esta prueba fue realizada con un Refractómetro remarca Fisher Científica.

2.3.4. Espectroscopia infrarroja: Es un análisis sencillo para la caracterización de las muestras de biodiesel que identifica los grupos funcionales en los compuestos orgánicos. Se hace a partir de su espectro vibracional que se emplea como una huella dactilar. La determinación del biodiesel se hace a partir de una banda a 1.745 cm^{-1} que corresponde al grupo funcional Ester, que indica la aparición de FAME (Fatty Acid Methyl Ester) y FAEE (Fatty Acid Ethyl Ester) en la sustancia [32]. Prueba realizada en un “Espectrofotómetro 8400 ST SHIMADZU “

2.3.5. Punto de Nube: El punto de nube es importante ya que define la temperatura a la cual se empiezan a precipitar ciertos compuestos del biodiesel, apareciendo una nube o una nubosidad de cristales en el combustible. Es una medida muy importante para tener en cuenta cuando el motor es utilizado en climas fríos, ya que si el combustible no cumple con las especificaciones para utilizarlo en este clima se van a presentar problemas de operación con el motor [27]. Generalmente, el Punto de Nube del *biodiesel* es más alto que el del diesel [29]. Esta prueba fue realizada en un Eco DT 1000

2.3.6. Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC): Este análisis permite conocer el porcentaje de esteres metílicos y etílicos que se produjeron a partir de los triglicéridos del aceite, así como el porcentaje de tri, di y monoglicéridos que no reaccionaron. Esta prueba se realizó en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las pruebas realizadas con AMS no tuvieron inconvenientes con metanol; con etanol la primera prueba falló puesto que al trabajar con dicho alcohol se debe tener un especial cuidado con el contenido de agua; la presencia de esta impide la reacción.

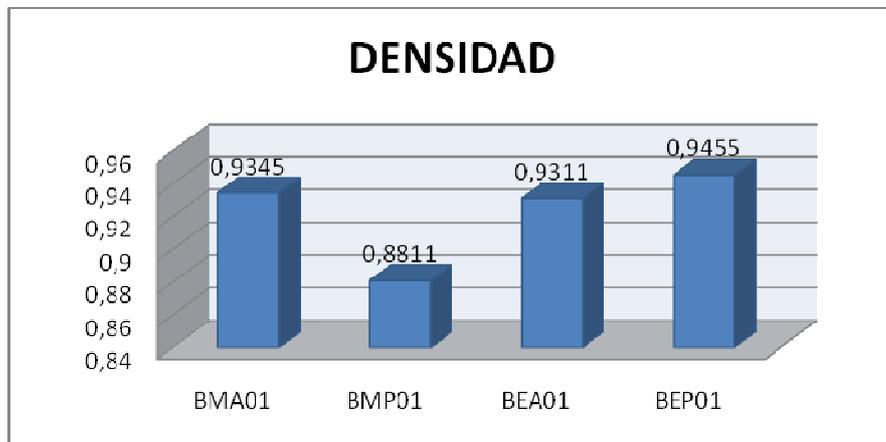
La densidad e índice de refracción para los aceites utilizados como materia prima se muestran en la Tabla 5.

Tabla 6. Caracterización AMS y Aceite de Palma

ACEITE	DENSIDAD (g/cm³)	INDICE DE REFRACCION
AMS	0,8792	1,4748
Palma	1,0246	1,4630

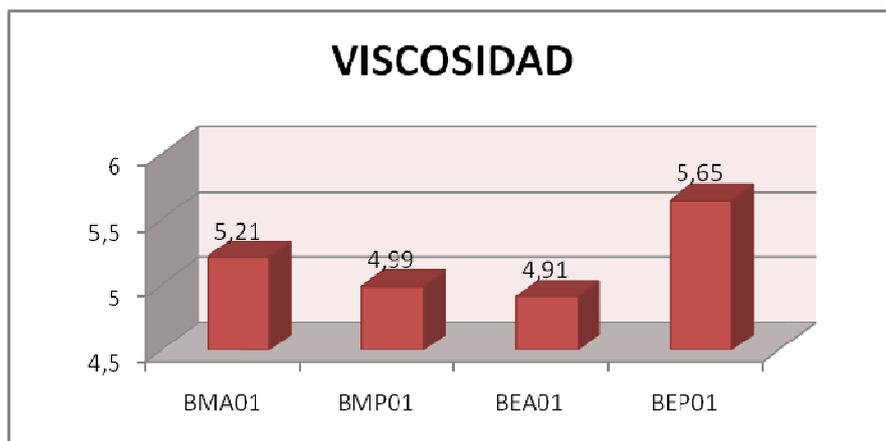
Los resultados de las pruebas de caracterización hechas a las muestras de biodiesel se reportan en la gráficas 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Estos resultados fueron comparados con los requerimientos de calidad del biodiesel contemplados en la resolución 18 2087 del 17 diciembre 2007 del ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y ministerio de minas y energía para el biodiesel (véase Anexo E).

Grafica 1. Densidad de las muestras de biodiesel producido.



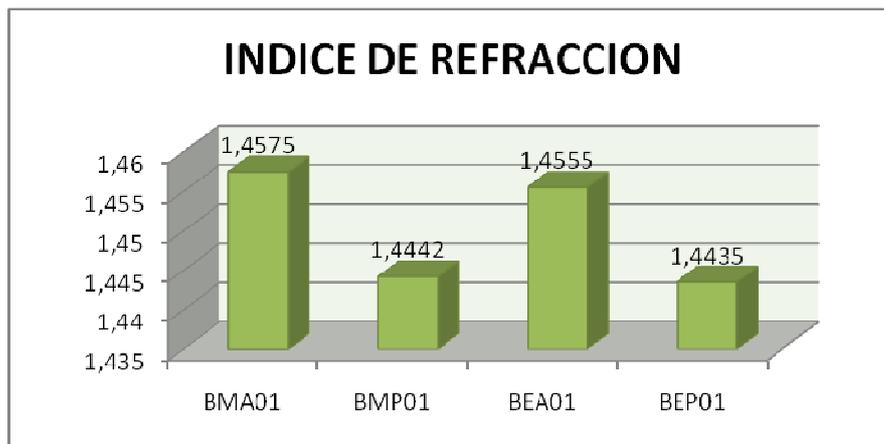
La densidad de las cuatro muestras de biodiesel, determinada a 26 °C, se encuentra por encima del rango establecido en la resolución para una temperatura de 15 °C (véase Anexo E). Las altas densidades de las muestras de biodiesel pueden ocasionar un mal funcionamiento en los motores diesel. También ocasiona dificultades a la hora de hacer mezclas con el petro-diesel [34].

Grafica 2. Viscosidad de las muestras de biodiesel producido.



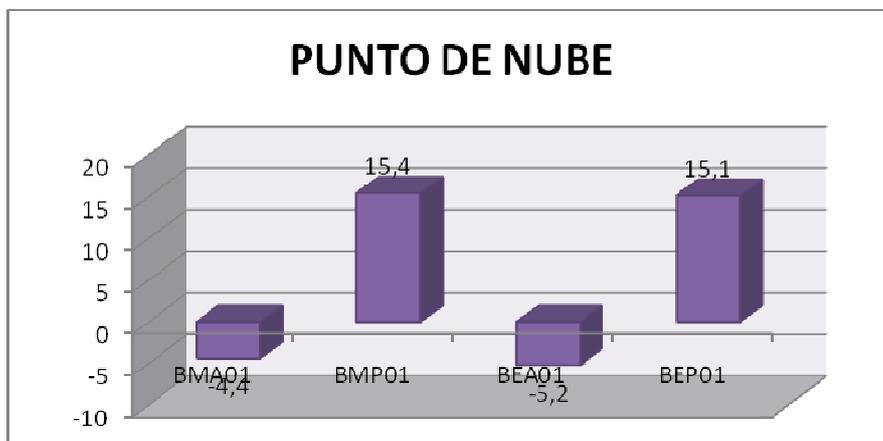
La viscosidad se encuentra dentro del rango exigido por la ley, siendo menor la del biodiesel obtenido con etanol y aceite sintético (BEA01) (véase Anexo E). Los resultados muestran que no hay una relación directa con el aceite y el alcohol.

Grafica 3. Índice de refracción de las muestras de biodiesel producido.



Los índices de refracción del biodiesel obtenido a partir de aceite de palma, tanto con metanol (BMP01) como con etanol (BEP01), son menores que los del biodiesel producido a partir de aceite sintético, lo que los hace más estables a la oxidación debido a la saturación del aceite de palma. Entre más saturación más estabilidad. La materia prima tiene gran influencia en esta propiedad ya que entre más alto sea el índice de refracción del aceite utilizado más alto será el del biodiesel obtenido a partir de este, siendo más propenso a una oxidación (véase Grafica 3).

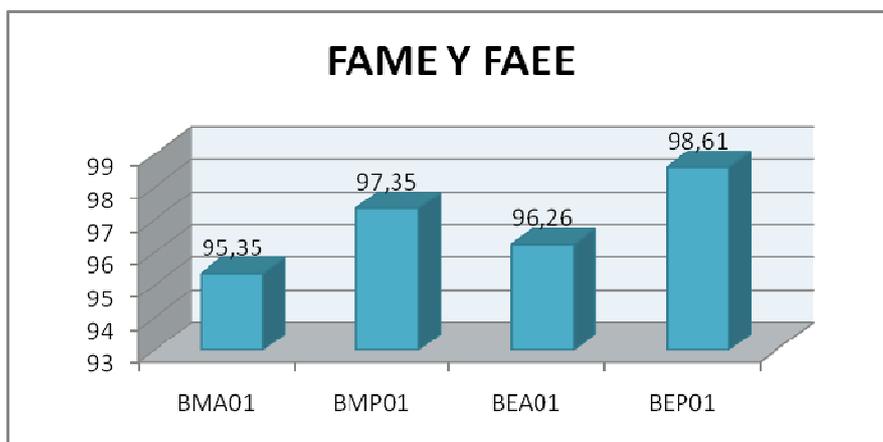
Grafica 4. Punto de nube de las muestras de biodiesel producido.



Las muestras de biodiesel que presentaron un menor punto de nube fueron las obtenidas a partir de AMS, siendo mejor aquella en la que se utilizó etanol (BEA01).

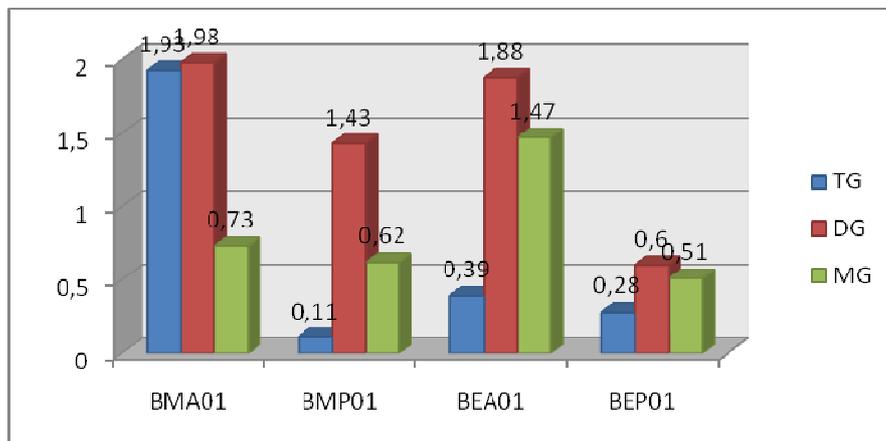
El punto de nube depende de la saturación de los aceites de partida, entre mayor sea la saturación de estos mayor será el punto de nube de los biocombustibles, por tanto el biodiesel de aceite de palma, que es mas saturado, presenta los valores mas altos.

Grafica 5. FAME y FAEE de las muestras de biodiesel producido.



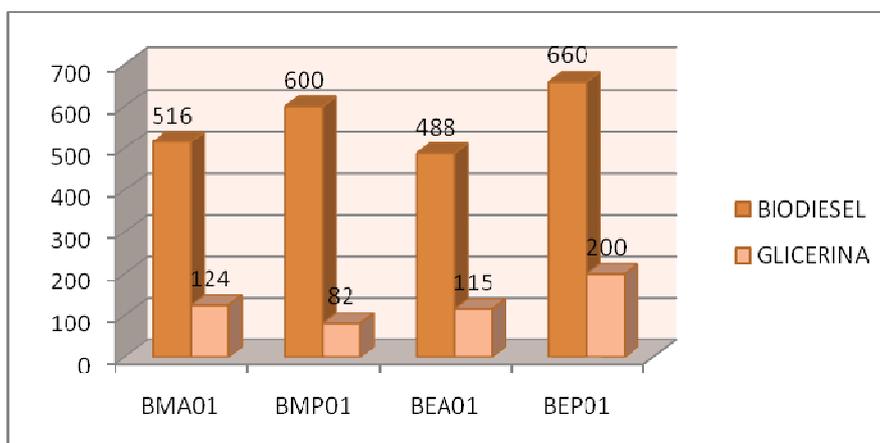
En la gráfica 5 se muestra el contenido de esteres de cada biodiesel. Se aprecia que con el aceite de palma (BMP01 y BEP01) se obtuvieron los mayores rendimientos, superiores al 97%. También se observa que sin importar el tipo de aceite al trabajar con etanol, se obtienen mayores conversiones que al trabajar con metanol. El grado de conversiones del biodiesel producido a las mismas condiciones depende del aceite utilizado como materia prima.

Grafica 6. Tg (triglicéridos), dg (diglicéridos) y md (monoglicéridos) de las muestras de biodiesel producido.



La mayor conversión de TG se dio con BMP01 y con DG y MG la presento BEP01. Por lo tanto las condiciones a las que se llevo a cabo la reacción son aceptables, sin embargo algunos cambios en ellas pueden provocar solo ligeros aumentos en la conversión de los triglicéridos. Por otro lado las condiciones a las que se llevo a cabo la transesterificación del AMS son susceptibles a mejoras que permitan aumentar la conversión.

Grafica 7. Biodiesel y glicerina de las muestras de biodiesel producido.



En la Grafica 7 se aprecian los valores de biodiesel y glicerina obtenidos en cada prueba. Se obtuvo un mayor volumen de Biodiesel con BEP01 y un menor volumen de glicerina con BMP01, teniendo en cuenta que todas las pruebas fueron realizadas con 600 mL de materia prima (aceite).

Los rendimientos y consumos en el proceso dependen fuertemente del peso molecular del aceite utilizado, pues éste valor y la estequiometria son los que determinan las relaciones másicas a utilizar. Se puede concluir, que aunque la relación másica aceite / biodiesel es casi igual para cualquier aceite, la variación se ve reflejada en el consumo de alcohol y producción de glicerol por tonelada de aceite, que son mayores a medida que el peso molecular de la materia prima es menor.

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja a las muestras de biodiesel presentan resultados similares, evidenciados en las graficas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (véase Anexo G). En todas ellas se pueden identificar el grupo funcional éster y el grupo funcional correspondiente a los alcanos (grupo metilo y etilo), lo que demuestra efectivamente la muestras contienen metil esteres y etil esteres según el caso.

4. CONCLUSIONES

Las condiciones de reacción trabajadas en la transesterificación de los aceites de palma y ASM fueron las mismas, obteniendo altas conversiones para el primero, sin embargo para el AMS pueden modificarse para alcanzar conversiones similares o mejores que las de palma.

El Aceite de palma presenta las mejores condiciones para ser utilizado como materia prima en la producción de biodiesel ya que ofrece las mayores conversiones, produce los menores volúmenes de glicerina y su biodiesel presenta una mayor estabilidad oxidativa, dado su bajo índice de refracción, y una viscosidad que cumple el requerimiento establecido por el gobierno en la resolución 18 2087 del 17 diciembre 2007 del ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y ministerio de minas y energía para el biodiesel.

Sin embargo, el biodiesel obtenido a partir de aceite de palma tiene el inconveniente de presentar un punto de nube elevado, por lo que no podría ser utilizado en climas fríos donde la temperatura sea menor a 16 °C, a menos que se mezcle con petro-diesel.

A pesar de que el rendimiento en la conversión de triglicéridos a esteres de la transesterificación de aceite de microalgas es menor que el del aceite de palma, el biodiesel producido a partir de aceite de microalgas ofrece la ventaja de un punto de nube bajo, lo cual lo hace utilizable a temperaturas de hasta de -5 °C, además de cumplir igualmente el requerimiento para la viscosidad exigido por el gobierno.

RECOMENDACIONES

- Se debe tener extremado cuidado con la humedad en la transesterificación de los aceites cuando se trabaja con etanol, puesto que la presencia de agua impide la reacción.
- Al emplearse aceite de palma como materia prima para la transesterificación es recomendable no trabajar con 1% o más de catalizador NaOH ya que podría ocurrir una gelificación en el producto.
- Después del lavado del biodiesel resulta conveniente realizar filtración y centrifugación para eliminar partículas que se forman cuando el agua arrastra el catalizador.
- Cuando se hace la transesterificación con etanol, la separación de los productos formados puede tardar días. Para disminuir el tiempo de separación se puede utilizar centrifugación.
- Debido a que el contenido de agua puede ocasionar problemas en la reacción (saponificación, problemas en la separación, etc.) la preparación del alcoholóxido (metóxido o etóxido) debe hacerse rápidamente ya que el NaOH es altamente higroscópico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Shay, E.G., 1993. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* 4, 227-242.
- [2] Silva V, Gonçalves C, H.R Paulo. *Bioresource Technology*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
- [3] Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N., 2006. Technical aspects of biodiesel produced by transesterification: a review. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 10, 248–268.
- [4] Thanh, Le T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel.
- [5] Sheehan J, Dunahay T, Benemann J, Roessler P. A look back at the USDepartment of Energy's aquatic species program- biodiesel from algae. Colorado: National Renewable Energy Laboratory; 1998.
- [6] Christi Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* 2007; 25:294–306.
- [7] Benjumea, P., Álvarez, A., Molina, A. Predicción del efecto de la temperatura sobre la viscosidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diesel convencional. Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- [8] Bornstein, J., Bowen, C. "Biodiesel: Producción y aplicaciones". Whitman Direct Action.
- [9] Ospina, J. "Panorámica general y retos de la ingeniería química en la industria del biodiesel". *Revista Ion* 2008, vol. 21, 27-30.
- [10] Ma, F., Hanna, A. "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
- [11] Predojevic, Z. "The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps". University of Novi Sad.

- [12] Balat, M. and Balat, H. "Progress in biodiesel processing". Sila Science and Energy Unlimited Company, Trabzon, Turkey.
- [13] Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., 1944. "Preparation of detergents". US Patent 2, 360-844.
- [14] Demirbas, A. "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods". Department of Chemical Engineering, Selcuk University. Progress in Energy and Combustion Science 31 (2005) 466–487.
- [15] Fedepalma. Palma de aceite. <<http://fedepalma.org/palma.htm>>.
- [16] Shay, E.G., 1993. "Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities". Biomass and Bioenergy 4, 227-242.
- [17] Khan, S., Rashmi, Hussain, M., Prasad, S., Banerjee, U. "Prospects of biodiesel production from microalgae in India". Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2361–2372.
- [18] Walter TL, Purton S, Becker DK, Collet C. Microalgae as bioreactor. Plant Cell Rep 2005;24:629–41.
- [19] Mata, T., Martins, A., Caetano, N. "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review". Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 217–232.
- [20] Metzger, P. and Y. Pouet, "N-Alkenylpyrogallol Dimethyl Ethers, Aliphatic Diol Monoesters and Some Minor Ether Lipids from *Botryococcus braunii*: A Race," Phytochemistry, 40 (2), 543 (1995).
- [21] Mata, T., Martins, A., Caetano, N. "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review". Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 217–232.
- [22] Metzger, P. and Y. Pouet, "N-Alkenylpyrogallol Dimethyl Ethers, Aliphatic Diol Monoesters and Some Minor Ether Lipids from *Botryococcus braunii*: A Race," Phytochemistry, 40 (2), 543 (1995).
- [23] Miao, X. and Q. Y. Wu, "Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal Oil," Bioresour. Technol., 97, 841 (2006).

- [24] 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
- [25] AVILA, Adrian. BULA, Antonio. SANJUAN, Homero. Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. Interciencia, Marzo 2008, Vol.33, No. 3. p. 236.
- [26] Kurunczi A., Bolzani E., Wilhelm H., Pereira L. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology [Trabajo de Investigación]. Curitiba, Brazil: Federal University of Parana. Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Department of Chemistry.2007. p. 1841, 1843.
- [27] Wearcheck Iberica, Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. Internet:
- [28] González J., Moreno L., Producción y purificación de biodiesel y glicerina, a partir de aceites vegetales y cinética de la reacción de transesterificación [Trabajo de Grado]. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Química. 2007. p. 20,21.
- [29] MONTEIRO, Marcos Roberto, PEPE AMBROZIN Alessandra Regina, MORAIS LIAO, Luciano y FERREIRA, Antonio Gilberto. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. En: Talanta. 2008, Vol. 77, p. 593-605
- [30] Calidad FAME – Su influencia en la performance. En: Jornadas sobre biocombustibles, cultivos no tradicionales y su impacto en las economías regionales. Desarrollo Tecnológico de el biodiesel en Argentina; REPSOL YPF. Internet:
www.uncu.edu.ar/contenido/skins/unc/download/Jornadas%20biocomb%20Mendoza.ppt

- [31] XIE, Wenlei. y LI, Haitao. Hydroxyl Content and Refractive Index Determinations on Transesterified Soybean Oil. En: Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS). 2006, Vol. 83, No.10, p. 869-872.
- [32] La Chimica Verde – Italo Pasquon –Luciano Zanderighi – Hoepli –Milano 1987
- [33] http://www.unit.org.uy/misc/novedades/2006-07-07_grompone.pdf
- [34] Castro P, Coello J, Castillo L. Opciones para la producción y uso del Biodiesel en el Perú. Intermediate Technology Development Group. 2007. pag 57.

ANEXOS

ANEXO A. Composición de ácidos grasos del aceite de palma. Fuente: fedepalma

Tabla 7. Composición de ácidos grasos del aceite de palma. Fuente: fedepalma

ÁCIDOS GRASOS LIBRES		(%)
SATURADOS		50.0
C12:0	Láurico	0.1
C14:0	Míristico	1.0
C16:0	Palmítico	43.8
C18:0	Esteárico	4.8
C20:0	Araquídico	0.3
POLI-INSATURADOS		
Mono-insaturados		
C16:1	Palmitoleico	0.1
C18:1n9c	Oleico	38.9
Di-insaturados		
C18:2n6c	Linoleico	10.6
Tri-insaturados		
C18:3n3	Linolénico	0.3

ANEXO B. Ficha técnica de reactivos

Tabla 8. Ficha técnica metanol y etanol

	ETANOL (anhidro)	METANOL
Formula Química	C ₂ H ₆ O	CH ₄ O
Masa Molecular	46.1	32.0
Apariencia	Líquido incoloro volátil de olor característico y agradable.	Líquido incoloro volátil de olor característico.
Gravedad Específica (Agua=1)	0.789F3 / 20 °C	0.79 / 20 °C
Punto de Ebullición (°C)	78-79	65
Punto de Fusión	-114	-94
Presión de Vapor (mm Hg)	44.0 / 20 °C	92.2 / 20 °C
Punto de Inflamación (°C)	17 (c.c.)	12 (c.c.)

Tabla 9. Ficha técnica NaOH

NaOH	
Formula Química	NaOH
Masa Molecular	40.0
Apariencia	Sólido blanco, deliquescente en diversas formas e inodoro
Gravedad Específica (Agua=1)	2.1
Punto de Ebullición (°C)	1390
Punto de Fusión (°C)	318
Presión de Vapor (mm Hg)	0.97 / 739 °C

ANEXO C. Determinación del peso molecular de la mezcla sintético de aceite de microalgas

La determinación del peso molecular de esta mezcla de aceites se hizo en un balón aforado de 1000 mL mediante la metodología de Vicente et al, 2004 donde:

PM = Peso Molecular

SV = Índice de Acidez (mg KOH / g)

AV = Índice de Saponificación (mg KOH / g)

$$PM = \frac{16830}{(SV - AV)} \quad (1)$$

El índice de acidez fue hallado por el método A.O.C.S Ca 5a - 40 y el de saponificación por el método A.O.C.S Cd 3b – 76. El proceso para cada uno es el siguiente:

1. Índice de Acidez

Es el número de mg de KOH o NaOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 g de aceite o grasa. Se fundamenta en el hecho de que el extremo carboxílico de los lípidos es neutralizado por los hidroxilos de un álcali, pudiendo determinarse cuantitativamente esta reacción por medio de una valoración ácido – base [38]. Este método es aplicable a todos los aceites vegetales crudos, refinados, marinos y animales.

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.

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

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

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

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.

MATERIALES

- Erlenmeyer de 100 mL.
- Bureta 50 mL y Pipeta de 20 MI
- Soporte, pinzas y 1 pera.

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
- 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

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

1. Calculo de la Normalidad (N)

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.

- a. Depositar en un erlenmeyer 20 mL de la solución de HCl 0.5 N a estandarizar y añadirle de 2 o 3 gotas de fenolftaleína.
- b. Valorar con la solución de X N de NaOH hasta que se torne de un color rosa permanente, anotar el volumen gastado y calcular la N de la solución mediante la ecuación (2):

$$V_a \times N_a = V_b \times C_b \quad (3)$$

Siendo

a: Acido clorhídrico HCl

b: Hidróxido de Sodio NaOH

2. Estandarización de las Soluciones de NaOH

Se desarrolla el proceso inverso al proceso 1. teniendo en cuenta que la fenolftaleína vira a rosado en condiciones básicas.

- a. Depositar 20 ml de la solución de NaOH 0.1 N en un Erlenmeyer y agregarle de 2 a 3 gotas de fenolftaleína a la solución.
- b. Valorar con la solución de N de NaOH hasta que vire a un color blanco.
- c. Anotar el volumen gastado y calcular la N de la solución de acuerdo con la ecuación (1).

3. Desarrollo del Método

a. Se debe utilizar la Tabla x. para determinar peso de la muestra (aceite), el del alcohol y la concentración de el álcali, de acuerdo con el porcentaje de ácidos grasos libres que se considera que tiene la muestra.

Tabla 10. Rango de Ácidos Grasos Libres, Volumen de alcohol y Concentración del Álcali

Rango AGL (%)	MUESTRA (g)	ALCOHOL (mL)	CONCENTRACION DE ALCALI
0,02 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 Graso Libres

N: Normalidad

b. Pesar el aceite y pasarlo a un erlenmeyer de 200 mL (antes de pesar la muestra esta debe ser calentada para su homogenización).

c. Añadir la cantidad especificada de alcohol neutralizado y 2 ml del indicador de fenolftaleína.

d. Valorar con el hidróxido de sodio estandarizado, agitar 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.

4. Cálculo del porcentaje de Ácidos Grasos

$$\% \text{ Ácidos Grasos Libres Oleico} = \frac{\text{mL de álcali} \times N \times 28.2}{\text{Peso de la Muestra}}$$

2. Índice de Saponificación

Se define como el peso en miligramos de hidróxido de potasio necesario para saponificar 1 gramo de grasa. Si la grasa es aceptablemente pura, el método constituye un sistema de calcificación de los aceites y grasas, puesto que el índice de saponificación está inversamente relacionado con la longitud de los ácidos grasos constituyentes de los glicéridos de la grasa. El método es aplicable a aceites y grasas con un contenido de ceras no superior al 5 %.

Este índice es determinado por la ecuación (3):

$$AV = \frac{[(B - S) \times N]}{(W \times 56,1)} \quad (3)$$

Siendo:

AV: Índice de Saponificación.

B: ml de 0,5 N HCl requeridos para titular en blanco.

S: mL 0,5 N HCl requeridos para titular la muestra.

N: normalidad de la solución de HCl.

W: peso de la muestra en gramos.

Para verificar la precisión de este procedimiento se debe tener en cuenta que dos muestras realizadas en el mismo laboratorio no deben diferir en más de 3,2

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

Para que el método sea eficiente se debe utilizar una pipeta volumétrica de 50 mL calibrada y su drenaje debe ser constante, además las muestras pueden dar de un color oscuro dificultando detectar el punto final satisfactorio, por lo tanto se debe utilizar una muestra alrededor de 1 g.

Materiales:

1. Erlenmeyer 250 mL.
2. Condensadores de aire, mínimo 65 cm de largo.
3. Matraz de destilación de 1 litros.
4. 2 balones de 1L
5. Vasos de precipitado de 50 y de 250 mL.
6. Pipeta y Bureta de 50 mL.
7. Plancha de calentamiento, Termómetro, Balanza, Espátula, vidrio de reloj, chips de ebullición y frasco lavador.

Reactivos:

- Hidróxido de Potasio (KOH).
- Alcohol Etílico.
- KOH Alcohólico.
- Ácido clorhídrico, 0,5 N, estandarizado. 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. Preparación del KOH Alcohólico

Es necesario preparar al menos 100 ml de KOH alcohólico.

- a. Pesar 1.25 g de KOH e introducirlo en un balón de 1 L.
- b. Añadir 250 mL de alcohol etílico al balón y ubicarlo en una plancha de calentamiento.
- c. Acondicionar al sistema un condensador con sus respectivas mangueras como lo indica la Figura x.
- d. Someter al sistema a un calentamiento por 1 hora a 70°C (no sobrepasar esta temperatura).
- e. Al terminar este proceso recoger el alcohol destilado en un recipiente con tapa.
- f. Se agrega 4 g de KOH por 100 mL de alcohol destilado, esta solución debe mantenerse a una temperatura de 15°C.

2. Determinación del Índice de Saponificación

Este procedimiento se hace con la muestra de aceite y un blanco de comparación, por motivos de practicidad los dos montajes se hacen al mismo tiempo, para cada montaje se necesitan 50 mL del KOH Alcohólico preparado anteriormente.

Figura 4. Montaje del Índice de Saturación



- a. Pesar 2.5 g de aceite en un vaso de precipitados de 50 mL y calentar a 100°C, controlando la temperatura hasta que la mezcla de aceites se homogenice.
- b. Pesar $2 \pm 0,0001$ g de la muestra calentada 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.
- c. Ubicar los 2 balones de 1 L sobre planchas de calentamiento, instalando los correspondientes sistemas de condensación, conectados entre si.
- d. Añadir 25 mL de tolueno a cada balón y calentar hasta disolver la muestra.
- e. Agregar 50 mL de la solución de KOH alcohólico con una pipeta a cada balón.

f. Añadir los chips de ebullición y abrir la llave de paso del agua para los condensadores. Calentar hasta que la muestra este aproximadamente 1 hora hasta la muestra este completamente saponificada y dejar enfriar.

g. Lavar el interior del condensador con 25 mL de agua destilada, permitiendo la entrada del agua de lavado al balón y agregar 1 mL de fenolftaleína a cada balón.

h. Valorar cada muestra con HCl 0,5 N hasta que se presente un color rosa permanente.

Figura 5. Decoloración de la muestra y el blanco



i. Con el volumen de HCL utilizado en la titulación se procede a calcular el índice de saponificación con la siguiente formula 2.

Ya hallados los índices de acides y de saponificación se calcula mediante la ecuación 1. el peso molecular del aceite de microalgas sintético.

Tabla 11. Propiedades del Aceite de Algas Simulado

PROPIEDAD	VALORES CALCULADOS	UNIDADES
PM	1097.528	g / mol
AV	153.578	mg KOH / g
SV	0.233	mg KOH / g

Tabla 12. Propiedades de los aceites

ACEITE	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD (g/ml)
ACEITE SIMULADO DE MICROALGAS (ASM)	1097,7	0,8575
ACEITE DE PALMA	828,88	0,9048

ANEXO D. Procedimiento experimental

Se dispuso de una plancha de calentamiento con agitación, un balón donde ocurre la reacción, el balón dispone de cuatro bocas en la primera se ubica un sistema de refrigeración, en la siguiente un sensor de temperatura, en la tercera un embudo decantador que contiene el metoxido o etoxido y la ultima va sellada; el sistema se muestra en la *figura 6*.

Figura 6. Montaje del reactor



El aceite (ASM-Palma) fue precalentado en un horno a 110°C durante una hora antes de ser depositado en el balón aforado, esto con el fin de eliminar el agua que posiblemente pueda contener.

La mezcla de alcohol-catalizador fue preparada con las relaciones indicadas en las *tablas 2. y 3.*; las sustancias fueron pesadas, medidas y mezcladas en un erlenmeyer utilizando agitación y calentamiento a una temperatura no mayor al punto de ebullición de las sustancias; el erlenmeyer debe estar adecuadamente

cerrado para evitar la contaminación de la mezcla y la pérdida de las sustancias por volatilización. Este proceso es llevado a cabo hasta la completa disolución del catalizador en el alcohol, la mezcla posteriormente es trasladada a un embudo de decantación.

Se hizo el montaje para realizar la reacción, la plancha se ajustó a las condiciones de temperatura, agitación y tiempo deseados, cuando la temperatura de la plancha se estabilizó se abrió la llave de paso de el agua para el sistema de reflujo y se agregó lentamente el alcoholoxido caliente, para evitar que la temperatura de el sistema subiera bruscamente, ya que la reacción de transesterificación es exotérmica. La tiempo de reacción fue de 1 y 2 horas según el alcohol utilizado. Al terminar la reacción la mezcla se paso a un embudo decantador, donde se separo el biodiesel (parte superior) de la glicerina (parte inferior) esto se puede observar en la *figura 7*. el tiempo de separación de las fases depende de el alcohol utilizado, con metanol una separación parcial se ve de inmediato y la total en 24 horas, con etanol la separación parcial ocurre entre las 12 y 24 horas después de terminar la reacción y la completa a las 72 o 96 horas.



Figura 7. Biodiesel y Glicerina

La glicerina una vez decantada fue separada del biodiesel, para ser envasada y rotulada. Se procedió a lavar el biodiesel con agua destilada para neutralizarlo

como lo muestra la *figura 8*. Después de el lavado quedan suspensiones en el biodiesel por lo que es necesario filtrarlo y centrifugarlo
Finalmente se calentó en un horno durante una hora a 110°C con el fin de eliminar cualquier rastro de agua que hubiera podido quedar.



Figura 8. Lavado del Biodiesel

ANEXO E. Características exigidas por el ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y ministerio de minas y energía en la resolución 18 2087 del 17 diciembre 2007

Tabla 13. Requisitos de calidad del biocombustible para mezclar con los combustibles diesel

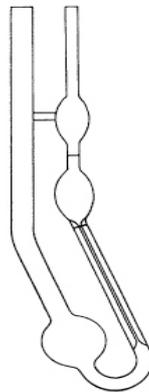
PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIÓN	MÉTODOS DE ENSAYO
		Vigencia (Febrero 1º de 2007)	
Densidad a 15 °C	Kg/m ³	860 – 900	ASTM D 4052 ISO 3675
Número de cetano	Cetanos	47 mínimo	ASTM D 613 ISO 5165
Viscosidad (cinemática a 40 °C)	mm ² /s	1,9 – 6,0	ASTM D 445 ISO 3104
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E 203 ISO 12937
Contaminación Total	mg/kg	24 máximo	EN 12662
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D 93 ; ISO 2719
Corrosión lámina de cobre	Unidad	1	ASTM D 130 ISO 2160
Estabilidad a la oxidación (3)	Horas	6 mínimo	EN 14112
Estabilidad Térmica	% de reflectancia	70 % mínimo	ASTM D 6468
Cenizas sulfatadas	% en masa	0,02 máximo	ASTM D 874 ISO 3987
Contenido de fósforo	% en masa	0,001 máximo	ASTM D 4951 ISO 14107
Destilación (PFE)	°C	max 360	ASTM D 86 ISO 3405
Número ácido	mg de KOH/g	0,5 máximo	ASTM D 664 EN 1404

Temperatura de Obturación del filtro frío (CFPP)	°C	Reportar (4)	ASTM D6371 EN 116
Punto de nube/ enturbiamiento	°C	Reportar (4)	ASTM D 2500 ISO 3015
Punto de fluidez	°C	Reportar (4)	ASTM D 97
Carbón residual	% en masa	0,3 máximo	ASTM D 4530 (ISO 10370 (5)
Contenido de sodio y potasio	mg/kg	5 máximo	ASTM D 5863 EN 14108 EN 14109
Contenido de calcio y magnesio	mg/kg	5 máximo	ASTM D 5863 EN 14108 EN 14109
Contenido de Monoglicéridos	% en masa	0.8 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105
Contenido de Diglicéridos	% en masa	0.2 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105
Contenido de Triglicéridos	% en masa	0.2 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105
Glicerina libre y total	% en masa	0,02/0,25	ASTM D 6584 ; ISO 14105 ISO 14106
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0,2 máximo	ISO 14110
Contenido de éster	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103
Contenido de alquilester de ácido linoléico	% en masa	12 máximo	EN 14103
Índice de yodo	gr de yodo/100 gr	120 máximo	EN 14111

ANEXO F. Viscosidad cinemática

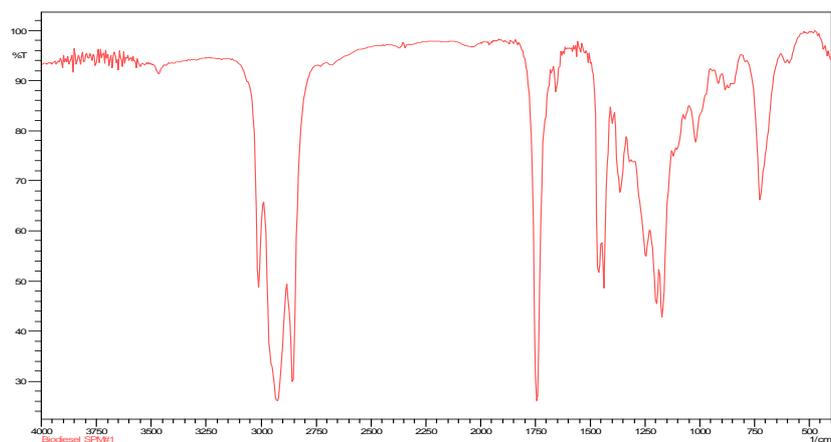
La determinación de la viscosidad cinemática fue hecha en un Viscosímetro tipo Ostwald midiendo el tiempo que se tarda una cantidad de biodiesel determinada en bajar por el tubo de capilar vertical, fluyendo por gravedad a una temperatura de 40°C.

Grafica 8. Viscosímetro tipo ostwald

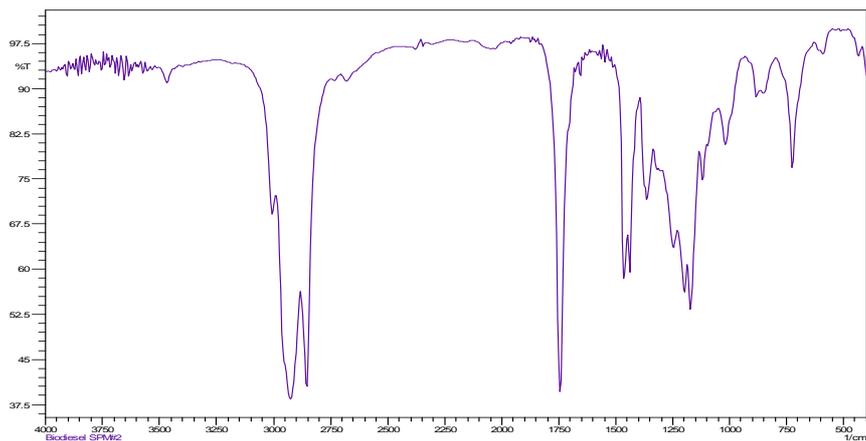


ANEXO G. Resultados de la espectrometría infrarroja

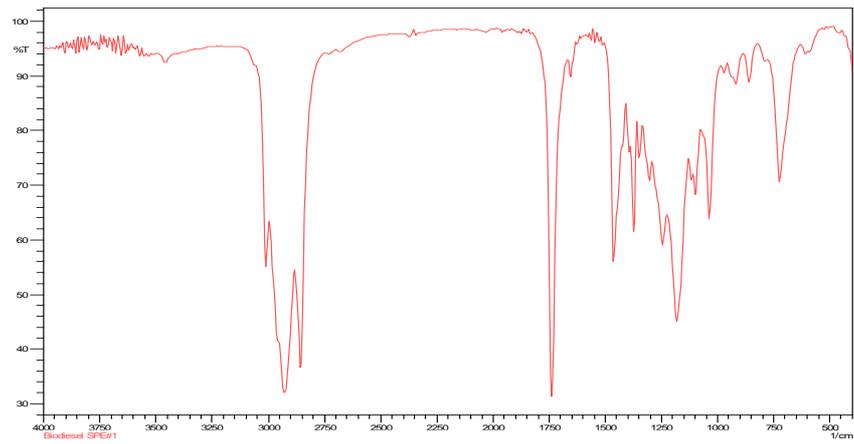
Grafica 9 Espectrometría infrarroja de BMA01 (Biodiesel a partir de Metanol y Aceite Simulado de Microalgas)



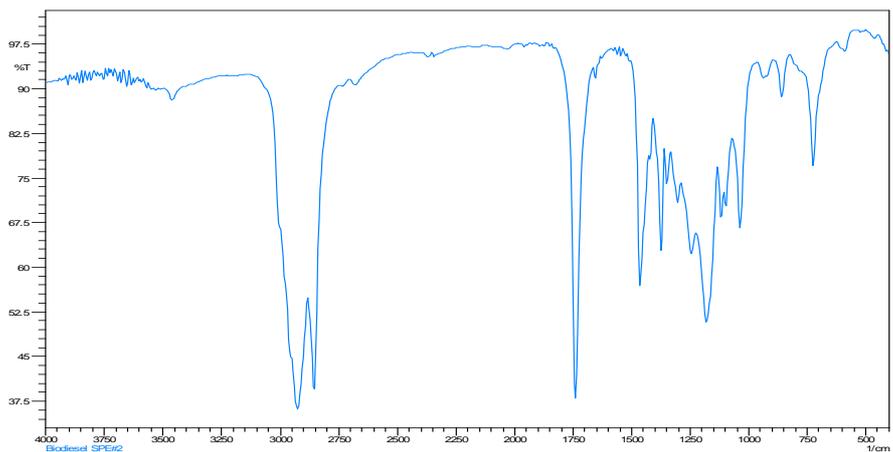
Grafica 10. Espectrometría infrarroja de bmp01 (biodiesel a partir de metanol y aceite de palma)



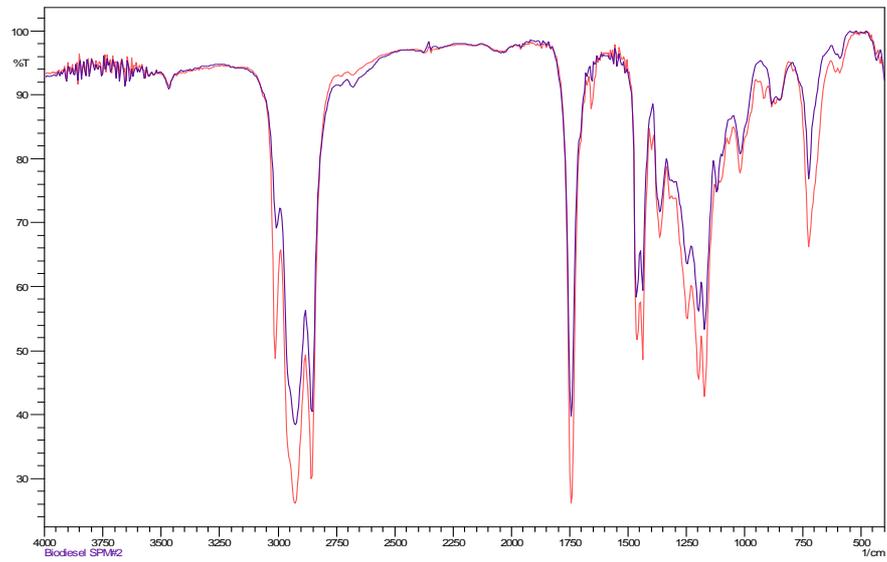
Grafica 11. Espectrometría infrarroja de bea01 (biodiesel a partir de etanol y aceite simulado de microalgas)



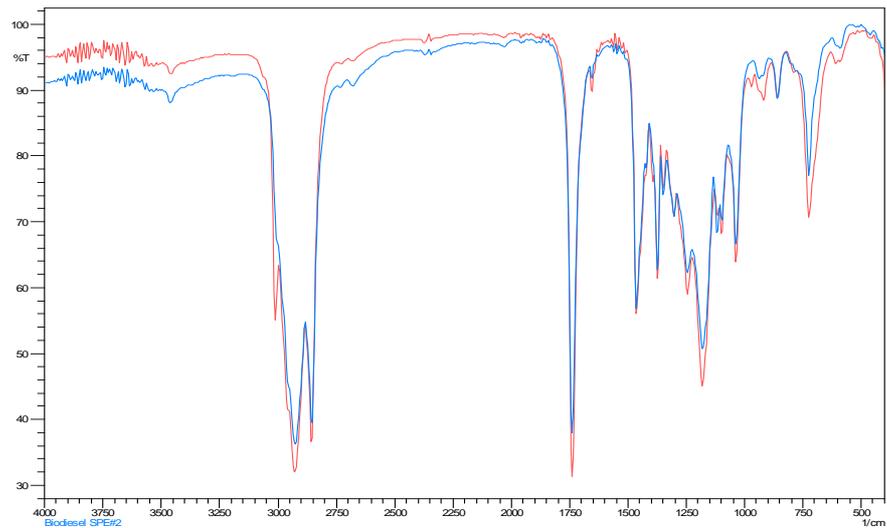
Grafica 12. Espectrometría infrarroja de bep01 (biodiesel a partir de etanol y aceite de palma)



Grafica 13. Espectrometría infrarroja de bma01 vs. Espectrometría infrarroja de bmp01



Grafica 14. Espectrometría infrarroja de bea01 vs. Espectrometría infrarroja de bep01



La caracterización mediante espectroscopia infrarroja a las muestras de biodiesel presenta resultados similares, evidenciados en las graficas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 del anexo. En ellas solo se apreciaban diferencias en la transmitancia (longitud de los picos). Los grupos funcionales identificados son:

- Grupo funcional de los alcanos: La absorción de luz infrarroja del enlace C-H de los alcanos ocurre en el rango de $3000-2840\text{ cm}^{-1}$.
 - Grupos metilo: En las graficas están las bandas de absorción aproximadamente en 2930 y 2860 cm^{-1} que corresponden a tensiones del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ saturados. En 1360 cm^{-1} hay una banda que corresponde a la flexión simétrica del grupo $-\text{CH}_3$.

Grupo funcional éster: La banda de absorción de esteres alifáticos ($-\text{C}=\text{O}-$) está en la región $1750-1735\text{ cm}^{-1}$. En la graficas se encuentra un pico con un número de onda en 1750 cm^{-1} . Además hay tres picos en 1170 , 1200 y 1250 cm^{-1} , los cuales corresponden a un patrón de bandas característicos de los esteres metílicos de cadenas largas de ácidos. La banda que se encuentra en 1170 cm^{-1} es la que presenta mayor transmitancia de las tres.

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

Petkov & García (2007) determinaron la composición del aceite de tres especies de la microalga *Chlorella* cultivadas bajo distintas condiciones de crecimiento. Confirmaron la presencia de ácidos grasos de cadena carbonada 14:0, 16:0, 16:1, 16:2, 16:3, 18:0, 18:1, 18:2, y α -18:3, y establecieron que cualquier excepción a este perfil lipídico corresponde a impurezas presentes en el cultivo de las microalgas. Ma & Hanna (1999) reportan la composición de diversos aceites vegetales. El perfil de ácidos grasos de la superestearina de palma, gentilmente suministrado por el departamento de Investigación y Desarrollo de la compañía Santandereana de Aceites SACEITES S.A. se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de ácidos grasos de la superestearina de palma.

ÁCIDO GRASO	% MÁSIKO
C14:0	0.5
C16:0	83
C18:0	5.5
C18:1	8.9
C18:2	1.6

Ácido graso C14:0 contiene una cadena carbonada de 14 carbonos y cero insaturaciones. Los diferentes ácidos grasos presentes en el aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris* cultivada a la intemperie se pueden agrupar según el grado de insaturación de los mismos. Así, 14:0, 16:0 y 18:0 se agrupan como ácidos grasos saturados y su porcentaje másiko en la mezcla se calcula igual a 13%. De igual forma, se agrupan 16:1 y 18:1 como mono-insaturados, 16:2 y 18:2 como di-insaturados y 16:3 y α -18:3 como tri-insaturados. Los porcentajes calculados para cada grupo se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes másicos 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	% MÁSIKO
Saturados	13
mono-insaturados	20
di-insaturados	28
tri-insaturados	39

Procedimiento

- 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 (Sharma, Y.C. & Singh, B., 2009).

Nota: Las cantidades de los tres aceites y superestearina necesarias para la preparación de 1000 g de mezcla se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. 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

Estas cantidades cumplen el requerimiento matemático expresado mediante el sistema de ecuaciones lineales constituido por las Ecuaciones 1, 2, 3 y 4; tales ecuaciones constituyen el balance de masa de ácidos grasos saturados, mono-insaturados, di-insaturados y tri-insaturados presentes en el aceite sintético.

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

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

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

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

W representa la masa de aceite, C_{ij} 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.