

Evaluación del rendimiento del biodiesel producido a partir de aceites residuales de cocina

José Esneyder Rodríguez Herreño y Santiago Rincón Zambrano

Trabajo De Grado Para Optar El Título De Ingeniero Químico

Directora

María Paola Maradei García

Doctora en Ingeniería Química

Codirector

Vladimir Plata Chávez

Doctor en Ingeniería Químico

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingeniería Fisicoquímica

Escuela De Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatorias

Luego de terminar esta etapa, que fue un arduo trabajo, hay que dar un reconocimiento a cada una de las personas que brindo su ayuda para que esto fuera una realidad.

A Dios en primer lugar, por la fuerza y la resiliencia que me dio para afrontar cada una de las etapas que atravesé durante los últimos 6 años.

A mis padres, a Angelica y Julio por darme la vida, por el apoyo incondicional durante mi etapa universitaria. A mis hermanos Julián, Julio y Rocío por tantos consejos dados y por ser los mayores ejemplos que pude tener. A toda mi familia por el apoyo siempre brindado.

A Ana María y José por ser los mejores amigos que me dio la universidad y acompañarme desde el primer día. A José también por ser el mejor compañero de tesis que pude tener.

A mi mejor amiga Valeria, por ser tan incondicional y siempre estar para mí a pesar de la distancia. A amigos como Angelica, Pipe, Adriana, Paisa y Silvia por llegar a mi vida y dejar huella.

Y por último a mi novia, a Daniela, por acompañarme desde el momento que llego a mi vida, por ser tan incondicional, tan buena y paciente conmigo.

SANTIAGO RINCÓN

Dedicatorias

Lucha por tus sueños y obtendrá grandes recompensas, una frase que siempre tuve presente durante esta etapa y hoy se ve reflejada.

Este triunfo es dedicado a mis Padres Luz Enith y José Ernesto por su sacrificio y apoyo incondicional que hicieron posible el cumplimiento de este logro, a mis hermanos Mónica, Julián y Mayito por siempre creer en mí y resto de familia que de alguna manera me apoyaron.

A Ana y Santiago por ser los mejores amigos que me pudo dar la u, brindándome esa linda amistad desde el primer día de clase, en especial a Santiago por ser el mejor compañero de tesis que pude tener.

A mis roomies Angie y Johana por los lindos momentos de convivencia y amistad que me brindaron. A mis amigos Hans, Adriana, Angelica, Alejandra, Gus y Yangly sin ustedes esta etapa no hubiese sido igual.

A mis mejores amigos Karen y Jhann por creer en mí siempre, ser ese apoyo incondicional.

Y por último a todos los que hicieron parte de este proceso.

JOSE RODRIGUEZ HERREÑO

Agradecimientos

Primero que todo a Dios por darnos la fortaleza de llegar hasta este momento, por darnos tranquilidad cuando la necesitamos y guiarnos durante esta etapa.

A nuestra alma mater por abrirnos las puertas y permitirnos formar profesionalmente como ingenieros químicos, a la sede UIS Barbosa por ser nuestra segunda casa durante los primeros años de formación.

A la escuela de ingeniería química por brindarnos los conocimientos y las herramientas necesarias para ser profesionales éticos, críticos y conscientes sobre las problemáticas sociales y ambientales que aquejan al mundo.

A todos los profesores por transmitirnos sus conocimientos y enseñanzas, especialmente a nuestros directores de grado, la profesora María Paola Maradei García y el profesor Vladimir Plata Chávez, por orientarnos en la realización de este proyecto.

A nuestros padres por darnos la vida y por todo el apoyo brindado durante nuestra etapa formativa.

A Ana María Pérez por el tiempo, apoyo y sincera amistad brindada durante estos 6 años de formación.

A todos nuestros amigos y colegas, Adriana, Angélica, Pipe, Gustavo, Sofía y Paisa por el acompañamiento y linda amistad forjada.

Y por último a todo aquel que aportó ánimo y nos dio aliento para llegar hasta este momento.

Gracias a todo esto hoy somos ingenieros químicos de la Universidad Industrial de Santander

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Estado del arte.....	15
2. Objetivos.....	18
2.1 Objetivo general.....	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. Descripción metodológica	19
3.1 Etapa 1: Desarrollo de un algoritmo matemático para la transesterificación básica de aceites vegetales refinados (AVR).....	19
3.2 Etapa 2: Estimación de parámetros cinéticos de la transesterificación de aceites residuales de cocina (ARC).	21
3.3 Etapa 3: Determinación del efecto del uso de aceites residuales de cocina en el rendimiento del biodiesel.	23
4. Resultados y análisis de resultados	24
4.1 Desarrollo del algoritmo matemático para la transesterificación básica de aceites vegetales refinados (AVR).....	24
4.2 Desarrollo del algoritmo de optimización de parámetros cinéticos.....	29

4.3 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de aceites sobre las constantes de velocidad de reacción efectivas y el rendimiento del biodiesel.	36
5. Conclusiones	39
6. Recomendaciones	40
Referencias.....	41
Apéndices.....	44

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Condiciones experimentales para la determinación de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción utilizando AVR de Soya, Palma y Girasol.</i>	24
Tabla 2. <i>Constantes “efectivas” de velocidad, k_i (según mecanismo descrito por las ecuaciones Ec. 1 a Ec. 3) reportadas en la literatura para la reacción de transesterificación de AVR de Soya, Palma y Girasol.</i>	26
Tabla 3. <i>Error cuadrático medio (ECM) de validaciones del modelo desarrollado para la reacción de transesterificación de AVR de Soya, Palma y Girasol.</i>	29
Tabla 4. <i>Máximos cambios en las constantes de velocidad efectivas cuando cambia el tipo de aceite, concentración de catalizador y temperatura de reacción.</i>	30
Tabla 5. <i>Valores iniciales, límite inferior y superior usados en el algoritmo de optimización para las constantes “efectivas” de velocidad de reacción según el mecanismo indicado por las Ec. 1 a Ec. 3 en la transesterificación de un ARC a base de soya.</i>	31
Tabla 6. <i>Constantes “efectivas” de velocidad de reacción ajustadas para el mecanismo indicado por las Ec. 1 a Ec. 3 en la transesterificación de un ARC a base de soya.</i>	33
Tabla 7. <i>Propiedades fisicoquímicas para AVR de soya y ARC</i>	37
Tabla 8. <i>Máximos valores permisibles para propiedades fisicoquímicas</i>	38

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Metodología detallada por etapas según objetivos de la propuesta</i>	19
Figura 2. <i>Diagrama de flujo del algoritmo matemático utilizado en MATLAB® para la transesterificación de aceites vegetales</i>	26
Figura 3. <i>Perfil de concentración de biodiesel a partir aceite de girasol</i>	28
Figura 4. <i>Perfil de concentración de biodiesel</i>	28
Figura 5. <i>Algoritmo de optimización desarrollado</i>	32
Figura 6. <i>Perfil de la concentración de los compuestos presentes en el aceite residual de cocina (ARC) a base de soya así como de los productos obtenidos durante su transesterificación a una temperatura de 65°C en presencia de catalizador KOH a una concentración.</i>	34
Figura 7. <i>Diagrama de dispersión de los datos de conversión de triglicéridos entre datos simulados y datos experimentales.</i>	35

Lista de apéndice

	Pág.
Apéndice A. Descripción de tipos de ODEs	44
Apéndice B. Algoritmo de transesterificación de aceites vegetales en Matlab®	47
Apéndice C. Figuras de extracción de datos reportados en la literatura	50
Apéndice D	52
Apéndice E. Constantes cinéticas efectivas de reacción reportadas en la literatura.....	53
Apéndice F. Análisis del cambio de las constantes cuando se varía la temperatura el tipo de aceite y la cantidad de catalizador	55
Apéndice G. Algoritmo de optimización de parámetros cinéticos	61

Resumen

Título: Evaluación del rendimiento del biodiesel producido a partir de aceites residuales de cocina*

Autores: Jose Esneyder Rodríguez Herreño y Santiago Rincón Zambrano**

Palabras claves: Biodiesel, Aceites usados de cocina, Cinética de reacción, Simulación, Optimización.

Descripción:

Los aceites residuales de cocina (ARC), provenientes de industrias alimenticias, hoteles, restaurantes y hogares, pueden ser valorizados como materia prima para la producción de biodiesel y reducir el impacto medioambiental causado por estos desechos. La predicción del rendimiento del biodiesel a partir de ARC puede ser una herramienta valiosa a la hora de valorizar estos aceites como materia prima dentro de una infraestructura de producción industrial sólida de biodiesel. En este estudio se evaluó la diferencia en el rendimiento del biodiesel producido a partir de ARC en lugar de aceites vegetales refinados (AVR). Para ello, se desarrolló un algoritmo matemático que permitió estimar los parámetros cinéticos de la transesterificación de ARC.

Este trabajo se dividió en 3 etapas: el desarrollo del algoritmo matemático para la transesterificación de AVR, la optimización de parámetros cinéticos y la determinación de la influencia del cambio de las propiedades fisicoquímicas de los AVR, específicamente el índice de acidez y la viscosidad, en el rendimiento del biodiesel. Donde se evaluó el cambio en el rendimiento de biodiesel para AVR a base de soya luego de ser sometido a procesos de cocción, para esto requirió la optimización de un grupo de constantes de velocidad de reacción efectivas de los ARC, con el fin simular el comportamiento de la formación de biodiesel a unas condiciones específicas. De esta manera, se identificó una variación en los valores de las constantes optimizadas con respecto a las asociadas a los AVR, específicamente en la etapa limitante. Esta variación se asoció al cambio en las propiedades fisicoquímicas de los AVR.

* Trabajo de grado

** Facultad De Ingeniería Fisicoquímica. Escuela De Ingeniería Química. Directora: María Paola Maradei García, Doctora en Ingeniería Química. Codirector: Vladimir Plata Chávez, Doctor en Ingeniería Químico

Abstract

Title: Evaluation of the performance of biodiesel produced from waste cooking oils*

Authors: Jose Esneyder Rodríguez Herreño and Santiago Rincón Zambrano.**

Keywords: Biodiesel Used cooking oils, Reaction kinetics, Simulation, Optimization.

Description:

Waste Cooking Oil (WCO), coming from food industries, hotels, restaurants and homes, can be valued as raw material for the production of biodiesel and reduce the environmental impact caused by these wastes. Biodiesel performance prediction from ARC can be a valuable tool in valuing these oils as feedstock within a robust biodiesel industrial production infrastructure. In this study, the difference in the performance of biodiesel produced from WCO instead of refined vegetable oils (RVO) was evaluated. To this end, a mathematical algorithm was developed that allowed estimating the kinetic parameters of WCO transesterification.

This work was divided into 3 stages: the development of the mathematical algorithm for the transesterification of RVO, the optimization of kinetic parameters and the determination of the influence of the change in the physicochemical properties of the RVO, specifically the acid number and viscosity, in the performance of biodiesel. Where the change in biodiesel yield for soy-based RVO was evaluated after being subjected to cooking processes, for this it required the optimization of a group of effective reaction rate constants of the WCO, in order to simulate the behavior from the formation of biodiesel to specific conditions. In this way, a variation in the values of the optimized constants with respect to those associated with RVO was identified, specifically in the limiting stage. This variation was associated with the change in the physicochemical properties of the RVO.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: María Paola Maradei García, Doctor in Chemical Engineering. Co-director: Vladimir Plata Chávez, Doctor in Chemical Engineering

Introducción

Los aceites residuales de cocina (ARC) provenientes de industrias alimenticias, hoteles, restaurantes y hogares pueden ser valorizados como materia prima para la producción de biodiesel y evitar así su impacto medioambiental al ser vertidos en el alcantarillado, en donde dificultan el tratamiento de aguas residuales (Cardona Alzate , Orrego Alzate , & Gurrierez Mosquera , 2009). Además, esta alternativa de uso permite reducir de manera significativa los costos de producción del biodiesel y desestima la controversia de sembrar cultivos con fines alimenticios o energéticos (Carvalho Miranda, Catureba da Silva, Basile Tambourgi, Curvelo Santana , & Guerhardt, 2020).

Los ARC pueden producir ésteres (biodiesel) y glicerina mediante la transesterificación catalítica (Rodríguez Arias & Ibarra Mojica, 2018) (Fernández Salgado, 2010) (Cardona Alzate , Orrego Alzate , & Gurrierez Mosquera , 2009) (Janajreh, ElSamad, AlJaberi, & Diouri, 2015). Existen diferentes estudios experimentales (Ferreira Beltran, 2020) (Phan & Phan, 2008) (López, Malagón-Romero, & Bocanegra, 2015) (Che Man, Haryati, & Ghazali, 1999), enfocados a la transesterificación de ARC donde se evalúan diferentes catalizadores, temperaturas de reacción y relaciones molares alcohol: ARC. Estos estudios muestran que el uso de catalizadores básicos, como el KOH o NaOH, temperaturas entre 25 °C – 65 °C y relaciones molares igual o superiores a 6:1, favorecen la formación de biodiesel; alcanzando en algunos casos rendimientos superiores al 90% (Phan & Phan, 2008) (López, Malagón-Romero, & Bocanegra, 2015), Sin embargo, no todos los estudios han sido exitosos mostrando bajos rendimientos de biodiesel, asociados a la alta degradación que sufren los aceites durante los procesos de cocción (Che Man, Haryati, & Ghazali, 1999).

Altas temperaturas, tiempos de cocción prolongados y el número de veces de reuso a las que son sometidos los aceites vegetales son las principales causas reportadas en la literatura (Doğan, 2016) (Juárez & Sammán, 2007), para explicar de grado de degradación y su influencia negativa sobre sus propiedades fisicoquímicas, como el índice de acidez, índice de peróxidos, humedad y viscosidad. Al día de hoy es claro que cambios significativos en estas propiedades afectan directamente la producción del biodiesel, ya que favorece la formación de subproductos no deseables (Cardona Alzate , Orrego Alzate , & Gurrierez Mosquera , 2009) (Fernández Salgado, 2010) (Rodriguez Arias & Ibarra Mojica, 2018).

La predicción del rendimiento del biodiesel a partir de ARC puede ser una herramienta valiosa a la hora de querer valorizar dichos aceites como materia prima dentro de una infraestructura de producción industrial sólida de biodiesel. Para ello, es necesario desarrollar un modelo matemático capaz de simular adecuadamente la transesterificación catalítica de aceites vegetales y éste pasa por el modelamiento adecuado de la cinética de reacción. Los trabajos mencionados anteriormente han determinado el rendimiento de biodiesel a partir de ARC sólo de manera experimental y de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se cuenta con tan solo una publicación (Janajreh, ElSamad, AlJaberi, & Diouri, 2015) que busca predecir rendimientos de biodiesel a partir de un modelo matemático de la transesterificación de ARC. Ésta es una de las principales limitaciones que existe y que motiva este trabajo, puesto que no se dispone de suficiente información acerca de la cinética química de reacción de la transesterificación de ARC, a diferencia de estudios desarrollados para aceites vegetales refinados (AVR).

En este estudio se evaluó la diferencia en el rendimiento del biodiesel producido a partir de ARC en lugar de AVR. Para ello se desarrolló un algoritmo matemático que permitió estimar los parámetros cinéticos de la transesterificación de ARC. De esta manera se dio respuesta a la

siguiente pregunta de investigación planteada ¿En qué medida se ve afectado el rendimiento del biodiesel cuando éste es producido por un aceite residual de cocina en lugar de un aceite vegetal refinado?

Este informe se desarrolló en tres etapas: en la primera etapa se realizó una revisión bibliográfica, enfocada en la búsqueda de estudios sobre el modelamiento matemático de la cinética de reacción de transesterificación de ARV para la producción de biodiesel, posteriormente se desarrolló un algoritmo matemático donde se representó la transesterificación y su respectiva validación; en la segunda etapa se desarrolló un algoritmo de optimización, que estimó un conjunto de parámetros cinéticos (Constantes de velocidad ‘específicas’ de reacción) para un ARC y por último, en la tercera etapas se realizó una revisión bibliográfica donde se identificaron los cambios que sufren las propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales luego de que éstos sean sometidos a procesos de cocción, determinando efecto del cambio de estas propiedades en el rendimiento del biodiesel y en la variación de las constantes de velocidad ‘específicas’ de reacción.

1. Estado del arte

Una investigación desarrollada por el Centro de Investigación de Petrobras en conjunto con universidad CAMPINAS, en Brasil, comparó un proceso en continuo con uno por lotes para la transesterificación de aceites vegetales refinados (AVR). Para esto realizó una simulación del modelo cinético empleando constantes “efectivas” de velocidad de reacción reportadas en la literatura para AVR de soya, girasol, palma, *Brassica Carinata* y Pongamia. Los autores demostraron que un reactor CSTR no era capaz de obtener la misma productividad que uno por lotes y que esto era solo posible cuando se hacía un arreglo de reactores en serie (Fonseca, Vidal-Viera, & Ravagnani, 2010).

Vicente, Martínez, Aracil, & Esteban (2005) realizó un estudio sobre el modelamiento de cinética de reacción de transesterificación 6:1 Metanol: aceite de girasol en presencia de KOH, como catalizador. En este estudio se desarrolló un diseño de experimentos en que se variaba la temperatura (25 °C – 65 °C), concentración de catalizador (0,5 %p – 1,5 % p en el aceite) y velocidad de agitación (300 rpm – 700 rpm) para determinar la influencia de estas variables sobre las constantes “efectivas” de velocidad de reacción. Se demostró que un aumento en la concentración de catalizador y la temperatura mejora la velocidad de reacción, obteniendo así mejores rendimientos que a bajas temperaturas y concentraciones de catalizador. Por otra parte, Bashiri & Pourbeiram (2016) evaluó la influencia de la temperatura y de la concentración de catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceite de soya demostrando, también, que a mayores temperaturas y concentraciones de catalizador aumenta su velocidad de reacción y se obtienen mayores rendimientos.

Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, (2015) estudió la transesterificación básica (NaOH o KOH) de aceites residuales de cocina (ARC) a base de soya de restaurantes marroquíes que procesaban pescados y especias, desarrollando un diseño de experimentos en el que evaluaba la concentración de catalizador (0,5 %p – 2 %p del aceite), la temperatura de reacción (30 °C – 65 °C) y la relación molar alcohol: aceite (5:1 – 12:1). Los autores determinaron las concentraciones de ésteres metílicos en diferentes tiempos de reacción y conversión de triglicéridos. Ellos obtuvieron como máximo rendimiento 93,5 %p para el ARC, a condiciones óptimas de 60 min de reacción, una temperatura de 65 °C, relación molar 7:1 en presencia de NaOH como catalizador. Además, realizó una comparación entre la producción de biodiesel a partir de AVR de soya y los ARC mencionados anteriormente, concluyendo que se obtienen mayores rendimientos cuando se trabaja con AVR.

Por otro lado, un estudio desarrollado en Tailandia por Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, (2004) estimó un conjunto de constantes “efectivas” de velocidad de reacción para la transesterificación de aceite refinado de palma en presencia de metanol y NaOH como catalizador (1% p del aceite, 60°C). En este estudio se empleó mínimos cuadrados para el ajuste de los parámetros cinéticos en el software Excel®.

En el caso de los ARC, en el departamento de ingeniería mecánica y de materiales del Instituto de Masdar, en Emiratos Árabes Unidos (Janajreh, ElSamad, AlJaberi, & Diouri, 2015), se desarrolló un estudio donde emplearon ARC provenientes de restaurantes y cafeterías; en su mayoría de aceite de girasol, para evaluar las constantes “efectivas” de velocidad de reacción y energías de activación previamente estimadas. Posteriormente, los parámetros obtenidos para estos ARC de aceite de girasol fueron comparados por los obtenidos en un estudio de producción de biodiesel a partir de AVR de soya realizado por Nouredini, & Zhu, (1997). Los autores

demonstraron que los parámetros cinéticos se encontraban en el mismo orden de magnitud, aunque con valores menores a los reportados para los aceites vegetales refinados (Noureddini, H & Zhu, D, 1997).

El mecanismo de reacción para la transesterificación puede describirse mediante un mecanismo a tres reacciones simultaneas reversibles descritas por las Ec. 1 a Ec. 3.



Donde, Tg es triglicéridos; Dg es diglicéridos; Mg es monoglicéridos; G es glicerol; A es alcohol y E es Ester metílico de ácidos grasos.

Las constantes de velocidad de reacción asociadas a las seis reacciones presentes corresponden a constantes “efectivas” ($k1'$, $k2'$, $k3'$, $k4'$, $k5'$ y $k6'$) siendo éstas constantes características no sólo de cada reacción sino además dependiente de las condiciones de temperatura y la cantidad de catalizador (Cardona Alzate , Orrego Alzate , & Gurrierez Mosquera , 2009) (Fernández Salgado, 2010).

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la variación del rendimiento del biodiesel si éste es producido a partir de aceite residual de cocina en lugar de aceite vegetal refinado.

2.2 Objetivos específicos

Desarrollar un algoritmo matemático que simule el proceso de transesterificación básica de aceites vegetales usando un mecanismo de reacción apropiado.

Ajustar parámetros cinéticos de reacción (constantes de velocidad) que permitan simular un proceso de transesterificación básica de aceites residuales de cocina.

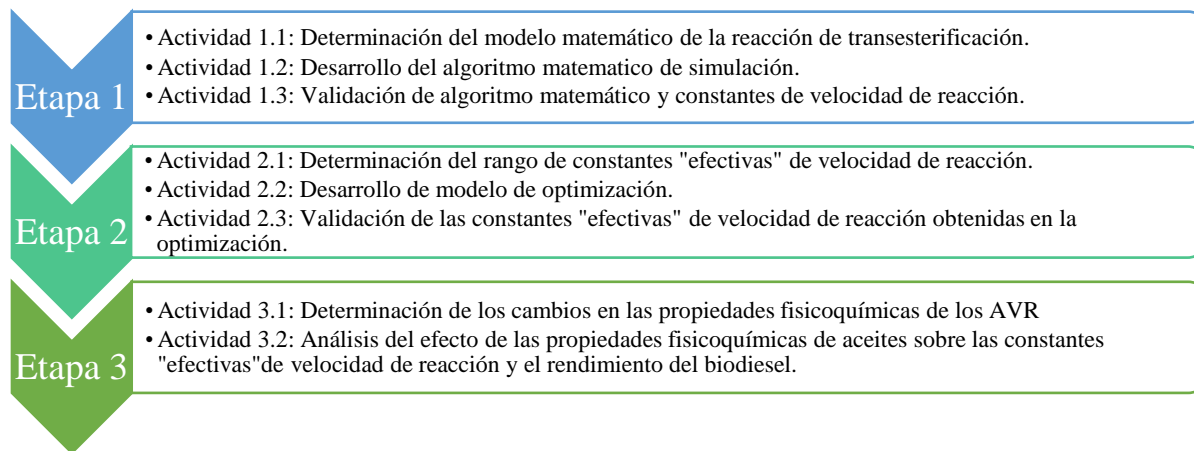
Determinar el efecto del uso de aceites residuales de cocina en el rendimiento del biodiesel.

3. Descripción metodológica

La metodología está definida por tres etapas que permiten dar cumplimiento a los objetivos propuestos en el presente trabajo. Éstas se detallan a continuación. (**Figura 1**)

Figura 1.

Metodología detallada por etapas según objetivos de la propuesta



3.1 Etapa 1: Desarrollo de un algoritmo matemático para la transesterificación básica de aceites vegetales refinados (AVR).

Actividad 1.1. Determinación del modelo matemático de la reacción de transesterificación.

Mediante una revisión bibliográfica se realizó una búsqueda de estudios enfocados en el modelamiento matemático de la cinética de reacción de transesterificación para la producción de biodiesel teniendo en cuenta ciertos criterios específicos para su selección. Estos criterios fueron los siguientes:

- La transesterificación debe ser un AVR de soya, palma o girasol.
- El mecanismo de reacción es el descrito en las Ec. 1 a Ec. 3
- El alcohol usado debe ser metanol y en presencia de un catalizador básico (NaOH o KOH) con concentración menor a 1,5 %p y temperatura de reacción de 25 °C a 65 °C.
- No se tuvieron en cuenta los efectos de la velocidad de agitación durante el proceso de reacción.

Actividad 1.2. Desarrollo de algoritmo matemático.

Se empleó el software Matlab® en su versión R2019a para la simulación del modelo matemático que describe las reacciones de transesterificación. Se utilizó un algoritmo de solución de ecuaciones diferenciales ordinarias propuesto por el software (ODE45). Éste se escogió ya que el sistema a desarrollar es de 6 ecuaciones diferenciales lineales y no es un sistema robusto, para más especificaciones acerca del tipo de ODE escogido ver el APÉNDICE A.

Para el desarrollo de este algoritmo fue necesario definir tanto el tiempo como el dominio de la variable independiente, el cual tiene unidades previamente definidas por el autor. Además, se expresó las condiciones iniciales de concentración para cada una de las especies que intervienen en la reacción y, posteriormente, se definió las constantes “efectivas” de velocidad reportadas en la literatura.

Actividad 1.3. Validación de algoritmo matemático y constantes “efectivas” de velocidad de reacción.

Los perfiles de concentraciones para la formación de biodiesel en función del tiempo son los resultantes de la aplicación del modelo, llamados aquí datos simulados. Éstos fueron comparados con los encontrados en la literatura a las mismas condiciones de operación.

Para el análisis de los datos de la literatura fue necesario utilizar el programa WebPlotDigitalizer, que facilitó extraer los datos experimentales reportados gráficamente en cada uno de los diferentes estudios científicos consultados.

La comparación entre datos de la literatura y los datos simulados se validó mediante la determinación del Error Cuadrático Medio (ECM), representado por la Ec. 4, que representa la desviación que existe entre los dos tipos de datos. El modelo es considerado válido si el valor del ECM es menor al 10 %.

$$ECM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_j)^2}{n}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde, X_i corresponde a la concentración de biodiesel reportados en la literatura; X_j : la concentración de biodiesel obtenido en la simulación y n : número total de datos comparados,

3.2 Etapa 2: Estimación de parámetros cinéticos de la transesterificación de aceites residuales de cocina (ARC).

Actividad 2.1. Determinación del rango de constantes “efectivas” de velocidad de reacción.

Se evaluó la influencia del tipo aceite, la cantidad de catalizador, el tipo de catalizador y la temperatura de reacción en el cambio de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción reportadas en los trabajos consultados en la Actividad 1.1. De esta manera se estableció el conjunto de datos que fueron tomados como valores iniciales para cada una de las constantes. El valor mínimo para éstas se estableció según fundamentos teóricos y el valor máximo fue establecido teniendo en cuenta los máximos valores para las constantes reportadas en la literatura.

Actividad 2.2. Desarrollo del modelo de optimización.

Se usó el software MATLAB® versión R2019a para el desarrollo del modelo matemático de optimización de parámetros cinéticos del mecanismo de reacción de transesterificación básica de ARC. Se utilizó el algoritmo de optimización Fmincon propuesto el software, ya que este permite resolver problemas que tengan dos condiciones sobre las cuales se realiza la optimización, siendo éstas los mínimos y máximos valores de las constantes. La optimización busca el conjunto de valores para las variables independientes que den mejor solución al sistema de ecuaciones según la función objetivo especificada.

Por ello fue necesario ingresar los valores iniciales para las variables de decisión (constantes de velocidad de reacción efectiva) y su rango (límite inferior y superior). Posteriormente, se establecieron las desigualdades lineales y no lineales, la función objetivo (es función de las concentraciones de productos y reactivos) y el sistema de ecuaciones diferenciales (balances molares para cada compuesto) a resolver. Para esta solución se empleó el algoritmo Ode45, de igual manera que en la Actividad 1.2, y se establecieron los valores optimizados de las constantes de velocidad.

Actividad 2.3. Validación de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción obtenidas en la optimización.

Para la validación de las constantes obtenidas en la actividad anterior, se empleó el algoritmo obtenido en la Etapa 1, así como también las concentraciones iniciales para cada una de las especies y la relación molar alcohol: aceite reportadas por Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, (2015) la validación se presenta inicialmente de forma gráfica mediante la comparación entre la evolución de la concentración de biodiesel con el tiempo de reacción para los datos reportados en la literatura y los obtenidos este estudio. Además, se determinó el ECM entre los datos de concentración de biodiesel obtenidos en la simulación y los reportados en la literatura.

3.3 Etapa 3: Determinación del efecto del uso de aceites residuales de cocina en el rendimiento del biodiesel.

Actividad 3.1. Determinación de cambios en las propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales refinados.

Mediante una revisión bibliográfica se identificaron los cambios que sufren las propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales luego de que éstos sean sometidos a procesos de cocción como: la acidez, índice de peróxidos, humedad y la viscosidad.

Actividad 3.2. Análisis del efecto de las propiedades fisicoquímicas de aceites sobre las constantes “efectivas” de velocidad de reacción y el rendimiento del biodiesel.

Se determinó la variación en las constantes de velocidad de reacción efectivas y el rendimiento del biodiesel como consecuencias de los cambios en las propiedades fisicoquímicas de los AVR una vez estos son sometidos a procesos de cocción.

4. Resultados y análisis de resultados

4.1 Desarrollo del algoritmo matemático para la transesterificación básica de aceites vegetales refinados (AVR)

Mediante la revisión bibliográfica se evidenció que estudios realizados por varios autores empleaban el mecanismo de reacción antes descrito (Ec. 1 a Ec. 3) en la estimación de parámetros cinéticos para la producción de biodiesel a partir de AVR de soya (Noureddini, H & Zhu, D, 1997) (Bashiri & Pourbeiram, 2016), girasol (Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2005) y palma (Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004). Las condiciones de operación a las cuales de desarrollaron estos estudios experimentales se encuentran expuestas en la **Tabla 1**.

Tabla 1.

Condiciones experimentales para la determinación de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción utilizando AVR de Soya, Palma y Girasol.

<i>Condiciones de operación</i>	<i>(Bashiri & Pourbeiram, 2016)</i>	<i>(Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004)</i>	<i>(Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2005)</i>		
Aceite	Soya	Palma	Girasol	Girasol	Girasol
Temperatura (°C)	50	60	65	25	25
Relación molar	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Catalizador	NaOH	NaOH	KOH	KOH	KOH
[Cat] (%p del aceite)	0,2	1	1,5	0,5	1,5

El modelo matemático derivado de los balances molar para un reactor por lotes perfectamente agitado y considerando el mecanismo de reacción presentado en las ecuaciones Ec. 1 a Ec. 3 es presentado por las siguientes ecuaciones (Ec. 5 a Ec. 10).

$$\frac{d[Tg]}{dt} = -k_1 * [Tg] * [A] + k_2 * [E] * [Dg] \quad \text{Ec. 5}$$

$$\frac{d[Dg]}{dt} = k_1 * [Tg] * [A] - k_2 * [E] * [Dg] - k_3 * [Dg] * [A] + k_4 * [E] * [Mg] \quad \text{Ec. 6}$$

$$\frac{d[Mg]}{dt} = k_3 * [Dg] * [A] - k_4 * [E] * [Mg] - k_5 * [Mg] * [A] + k_6 * [E] * [G] \quad \text{Ec. 7}$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_5 * [Mg] * [A] - k_6 * [E] * [G] \quad \text{Ec. 8}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} = & k_1 * [Tg] * [A] - k_2 * [E] * [Dg] + k_3 * [Dg] * [A] - k_4 * [E] * [Mg] \\ & + k_5 * [Mg] * [A] - k_6 * [E] * [G] \end{aligned} \quad \text{Ec. 9}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = & -k_1 * [Tg] * [A] + k_2 * [E] * [Dg] - k_3 * [Dg] * [A] + k_4 * [E] * [Mg] \\ & - k_5 * [Mg] * [A] + k_6 * [E] * [G] \end{aligned} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde, Tg es triglicéridos; Dg es diglicéridos; Mg es monoglicéridos; G es glicerol; A es alcohol; E es éster metílico de ácidos grasos y k_1' , k_2' , k_3' , k_4' , k_5' y k_6' son las constantes “efectivas” de velocidad de reacción asociadas a las seis reacciones (Ec. 1 a Ec. 3).

Los estudios reportaron en la **Tabla 1** también muestran un conjunto de constantes “efectivas” de velocidad estimadas y que se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2.

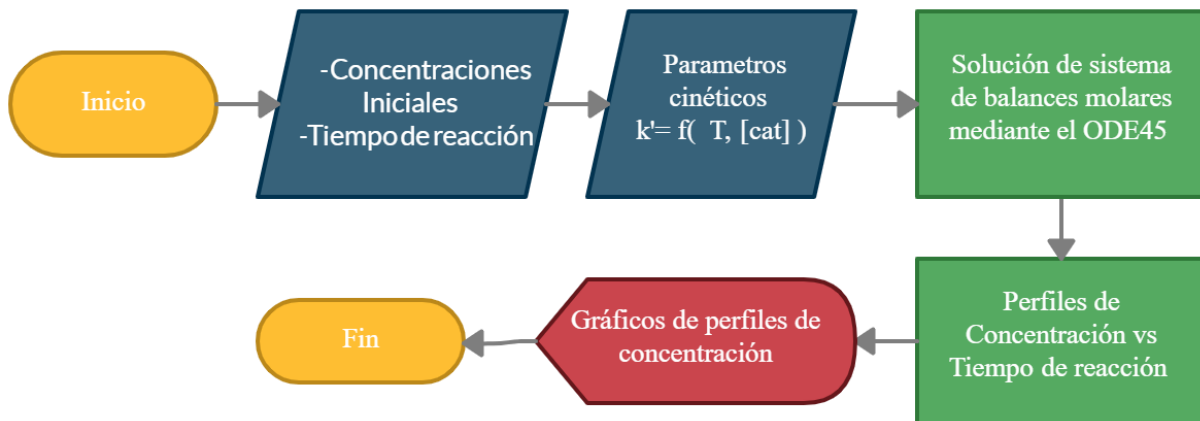
Constantes “efectivas” de velocidad, k_i (según mecanismo descrito por las ecuaciones Ec. 1 a Ec. 3) reportadas en la literatura para la reacción de transesterificación de AVR de Soya, Palma y Girasol.

Constantes de velocidad de reacción efectivas [L/mol*min]	(Bashiri & Pourbeiram, 2016)	(Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004)	(Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2005)		
$k'1$	0,050	0,634	4,00	0,070	0,15
$k'2$	0,110	0,000	27,0	0,250	0,66
$k'3$	0,215	7,104	55,0	0,150	0,42
$k'4$	1,228	4,912	65,5	0,140	0,35
$k'5$	0,242	7,860	0,91	0,220	0,49
$k'6$	0,007	0,121	0,0001	0,016	0,004

Utilizando el modelo matemático descrito por las ecuaciones Ec. 5 a Ec. 10, se desarrolló un algoritmo en MATLAB® descrito por diagrama de flujo mostrado en la **Figura 2**.

Figura 2.

Diagrama de flujo del algoritmo matemático utilizado en MATLAB® para la transesterificación de aceites vegetales



En este algoritmo fue necesario definir:

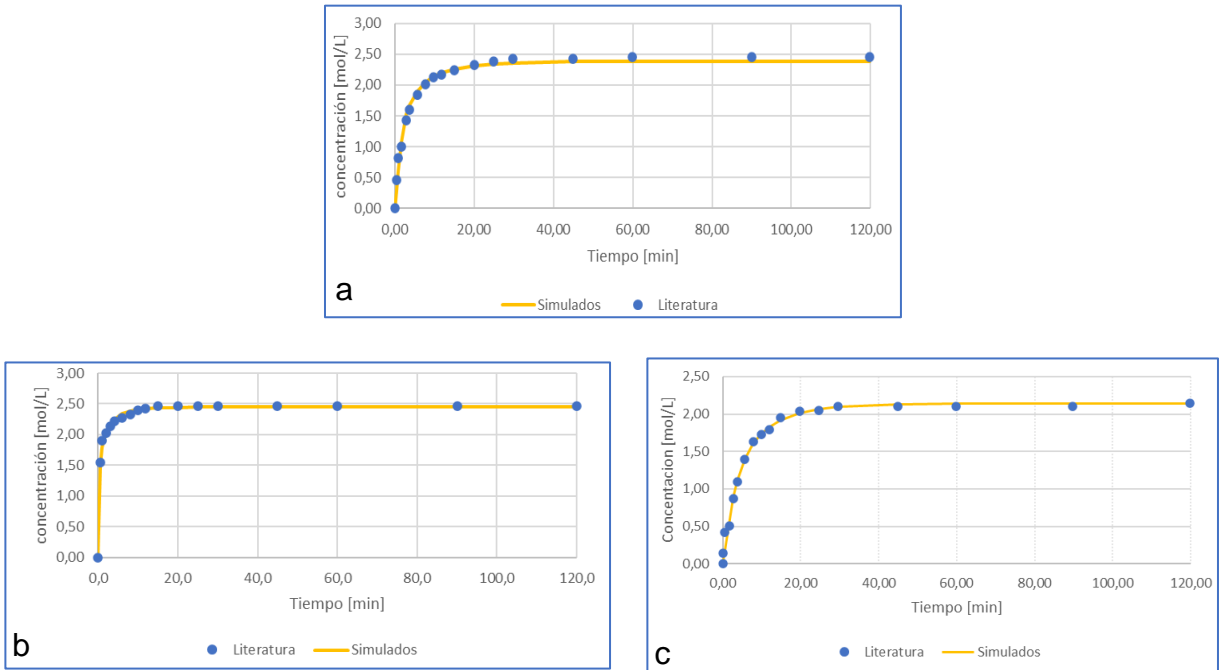
- A. Las condiciones iniciales de concentración como variables de entrada.
- B. El dominio de la variable independiente (tiempo). Este dominio fue expresado mediante un vector, el tamaño de éste varía dependiendo del trabajo que se busque representar.
- C. Un editor alternativo donde fueron definidas las constantes de velocidad de reacción efectivas reportadas en la literatura y las ecuaciones diferenciales (Ec. 5 a Ec. 10).
- D. La forma en que serían reportadas las soluciones; en este caso, se hizo de manera gráfica para todas las soluciones de las ecuaciones diferenciales (Ec. 5 a Ec. 10).

Luego de haber establecido lo mencionado anteriormente, se ejecutó el programa usando ODE 45 para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. El algoritmo da como resultado los perfiles de concentración a través del tiempo de todas las especies. El código desarrollado se aprecia en el APÉNDICE B.

Se representaron los estudios desarrollados a partir de aceite de girasol, soya y palma en los que se presentaron los perfiles de concentración de biodiesel (**Figura 3** y **Figura 4**) Los datos del trabajo desarrollado por Vicente G., Martínez, Aracil, & Esteban, (2005) (Bashiri & Pourbeiram, (2016) Leevijit, Worawut, Gumpon, Charktir , & Allen, (2004) fueron analizados usando ECM. En el caso de Vicente G., Martínez , Aracil, & Esteban, (2005) se usaron los 3 grupos de constantes mencionados en la **Tabla 1** que corresponden a valores a distintas temperaturas y concentraciones de catalizador, mientras que, para los otros dos trabajos Bashiri & Pourbeiram (2016) Leevijit, Worawut, Gumpon, Charktir , & Allen, (2004), solo se realizó una validación para cada estudio según correspondía.

Figura 3.

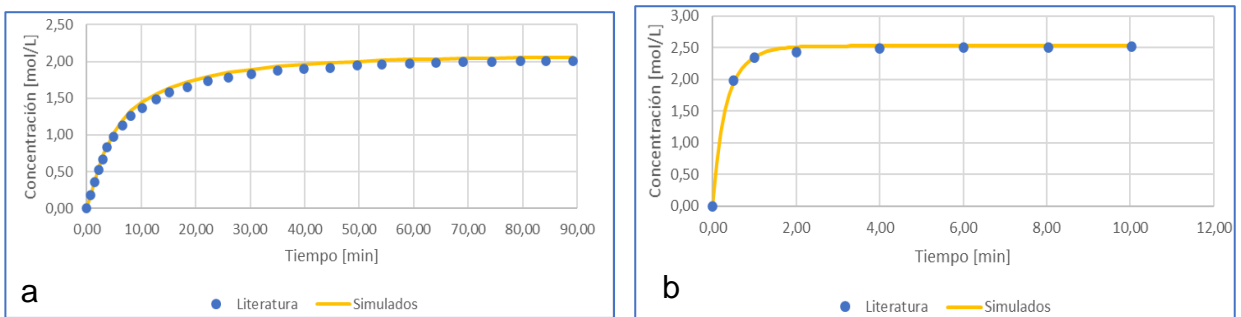
Perfil de concentración de biodiesel a partir aceite de girasol



Nota: a) catalizador KOH a 1,5% p del aceite y 25°C, b) catalizador KOH al 1,5% p del aceite y 65°C, y c) catalizador KOH al 0,5% p del aceite y 25°C.

Figura 4.

Perfil de concentración de biodiesel



Nota: A partir de a) aceite de soja con catalizador NaOH al 0,2% p del aceite y 50°C, y b) aceite de palma con catalizador NaOH al 1% p del aceite y 60°C.

Para todos los casos, se evidencia que a pesar de que en cada caso de estudio se trabajó con distinto tipo de aceite y a condiciones de reacción diferentes, el algoritmo logra representar los datos experimentales con un ECM menor al 10% en todos los casos (**Tabla 3**). Las diferencias observadas en los ECM obtenidos para cada una de las validaciones se asocian específicamente a la toma de los datos reportados en la literatura, ya que al ser obtenidos a partir de información gráfica (APÉNDICE C) mediante el programa WebPlotDigitizer, y que dicha información en algunos casos no era nítida, la extracción de los datos fue difícil de efectuar. A pesar de ello, la dispersión de los datos es bastante baja como se puede observar en las **Figuras a-e** del APÉNDICE D. Por lo tanto, los resultados aquí obtenidos permiten validar el algoritmo desarrollado en la Actividad 1.2.

Tabla 3.

Error cuadrático medio (ECM) de validaciones del modelo desarrollado para la reacción de transesterificación de AVR de Soya, Palma y Girasol.

	(Bashiri & Pourbeiram, 2016)	(Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004)	(Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2005)
ECM	5,38%	3,75%	3,98% 6,27% 8,13%

4.2 Desarrollo del algoritmo de optimización de parámetros cinéticos

Una vez validado el algoritmo desarrollado en la Actividad 1.2 se procedió a utilizarlo para realizar la optimización de los parámetros cinéticos de la transesterificación. Por lo tanto, teniendo en cuenta los estudios previamente consultados (Bashiri & Pourbeiram, 2016) (Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004) (Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2005) (Vicente, Martínez, & Aracil, Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis, 2006), se identificaron 33

grupos de constantes “efectivas” de velocidad de reacción para los 4 tipos de aceites a diferentes temperaturas, tipo y concentración de catalizador (APÉNDICE E).

Mediante un análisis, se estableció que no hay influencia apreciable entre el tipo de aceite empleado en la reacción y el cambio de las constantes de velocidad cuando se mantiene constante la temperatura de reacción, el tipo y la concentración catalizador, ya que los cambios que sufren estas constantes son de máximo 2 unidades como se evidencia en (**Tabla 4**). Sin embargo, un aumento de la temperatura y de la concentración del catalizador conlleva a un cambio importante en el valor de las constantes de velocidad efectivas, se evidencian cambios en las constantes de máximo 36 unidades cuando se aumenta la temperatura y 22,5 unidades cuando se aumenta la cantidad de catalizador, ya que hay una dependencia de las constantes con respecto a estas dos variables como mencionó Vicente G., Martínez , Aracil, & Esteban, (2005) APÉNDICE F. Además de esto, se apreció un cambio significativo en las constantes cuando se cambia el tipo de catalizador, sin embargo, no se cuenta con suficiente información en la literatura para realizar un análisis detallado.

Tabla 4.

Máximos cambios en las constantes de velocidad efectivas cuando cambia el tipo de aceite, concentración de catalizador y temperatura de reacción.

	Máximos cambio en las constantes efectivas $\left[\frac{l}{mol \cdot min}\right]$					
	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
Tipo aceite	0,9479	1,2	1,8019	2,0002	0,07	0,00502
Cantidad Catalizador	2,5005	13,3	32,005	24,1	0,51005	0,01195
Aumento de temperatura	1,9505	16,0995	24,9	35,99	0,13995	0,0036

Teniendo en cuenta el análisis anterior se establecieron los valores iniciales para la optimización de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción en la transesterificación de un ARC a base de soya (Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, 2015). Los límites inferiores se asumieron iguales a cero, ya que ninguna constante puede tomar un valor negativo (Bautista , 2008). Los límites superiores fueron establecidos según los máximos valores reportados en la literatura (APÉNDICE E) (**Tabla 5**).

Tabla 5.

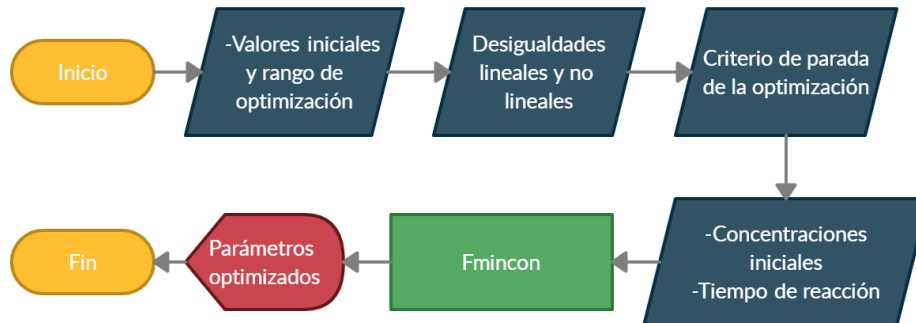
Valores iniciales, límite inferior y superior usados en el algoritmo de optimización para las constantes “efectivas” de velocidad de reacción según el mecanismo indicado por las Ec. 1 a Ec. 3 en la transesterificación de un ARC a base de soya.

	Valores de las constantes “efectivas” de velocidad de reacción $\left[\frac{l}{mol \cdot min}\right]$					
	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
Valores iniciales	3,060	23,900	32,500	57,500	0,540	0,001
Límite inferior	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Límite superior	4,000	27,000	55,000	65,500	7,860	0,121

El algoritmo de optimización desarrollado en MATLAB® se basó en el modelo descrito en diagrama de la **Figura 5**.

Figura 5.

Algoritmo de optimización desarrollado



En este algoritmo fue necesario definir:

- A. Los valores iniciales y el rango de constantes de velocidad de reacción efectivas.
- B. Desigualdades lineales y no lineales que para este trabajo son cero.
- C. El número máximo de iteraciones y la tolerancia entre los datos calculados.
- D. El optimizador, en este caso se utilizó Fmincon
- E. En un editor externo las constantes de velocidad de reacción efectivas como los parámetros a optimizar y la función objetivo, la cual fue establecida como el promedio de los ECM entre los datos experimentales (exportados desde Excel) y los simulados para las concentraciones de cada una de las especies.
- F. En otro editor, el sistema de ecuaciones diferenciales Ec. 6-11 a resolver

Luego de haber establecido lo mencionado anteriormente, se ejecutó el programa, dando como resultado un conjunto de constantes “efectivas” de velocidad de reacción que se ajustan a los datos experimentales y el valor de la función objetivo. El código desarrollado se aprecia en el APÉNDICE G. Las constantes obtenidas por el algoritmo de optimización están representadas en

la **Tabla 6**. Para este grupo de constantes la función objetivo descrita anteriormente tuvo un valor de 0,75 %, lo que demuestra que los datos simulados representan el comportamiento de los datos experimentales reportados en la literatura, ya que el valor del ECM es menor al 10 %.

Tabla 6.

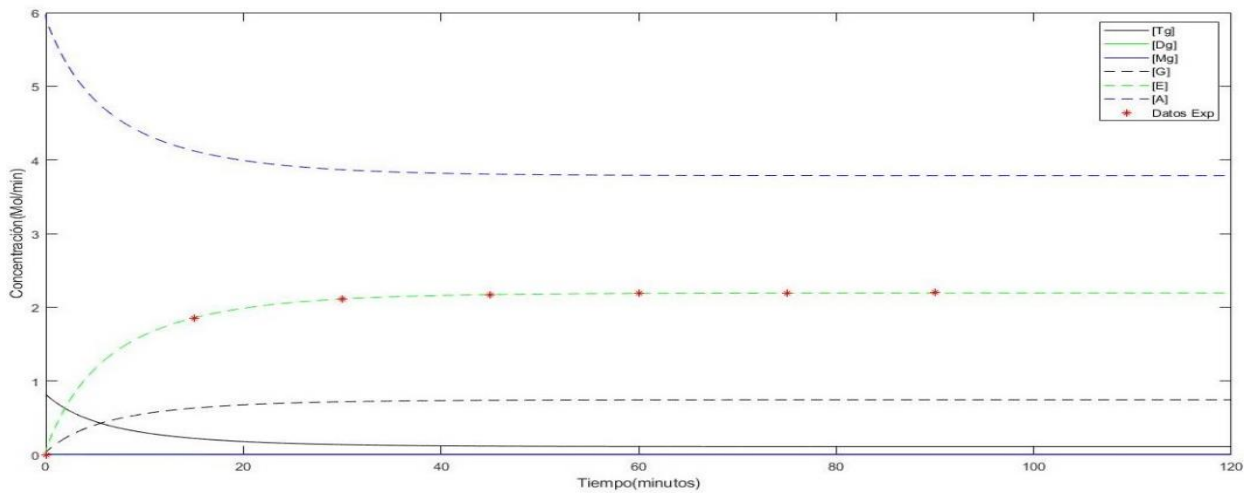
Constantes “efectivas” de velocidad de reacción ajustadas para el mecanismo indicado por las Ec. 1 a Ec. 3 en la transesterificación de un ARC a base de soya.

Unidades	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
$\left[\frac{l}{mol * min} \right]$	0,0240	8,7082	33,4347	56,9009	7,5218	0,0092

Usando las constantes “efectivas” de velocidad de reacción ajustadas (**Tabla 6**) se generaron los perfiles de concentración de los compuestos, donde se observa un comportamiento muy ajustado de los datos arrojados por el modelo con los datos experimentales (Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, 2015) para la formación de biodiesel a partir de ARC a base de soya.

Figura 6.

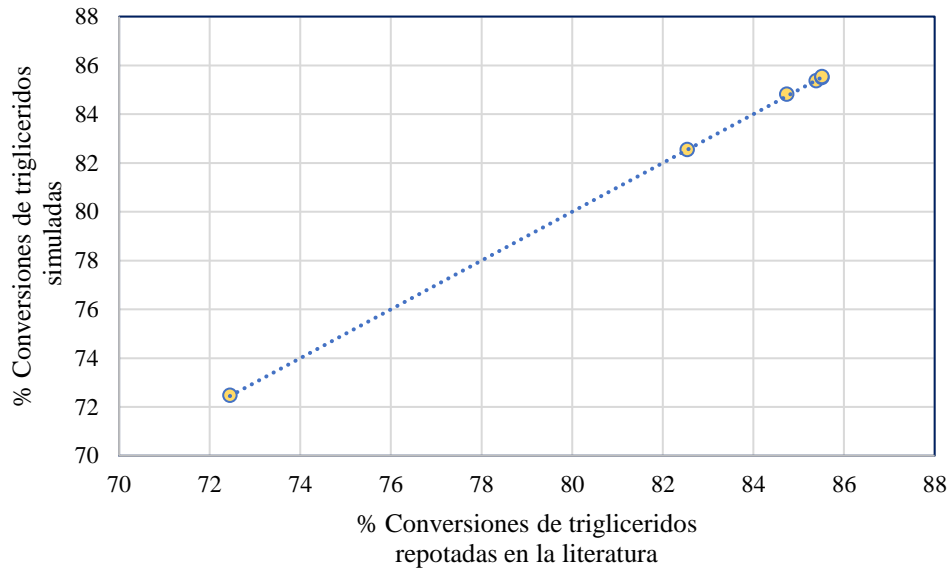
Perfil de la concentración de los compuestos presentes en el aceite residual de cocina (ARC) a base de soja, así como de los productos obtenidos durante su transesterificación a una temperatura de 65°C en presencia de catalizador KOH a una concentración.



El ECM entre las conversiones encontradas en la literatura y los simulados por el algoritmo para la prueba mostrada en la **Figura 6** es de tan solo 3,62 % demostrando una baja dispersión de los datos simulados (**Figura 7**).

Figura 7.

Diagrama de dispersión de los datos de conversión de triglicéridos entre datos simulados y datos experimentales.



Determinación del efecto del uso de aceites residuales de cocina en el rendimiento del biodiesel.

Se ha identificado que los procesos de cocción en AVR generan reacciones secundarias, formando compuestos no deseados, como hidroperóxidos, ácidos grasos libres (AGL), compuestos polares y compuestos no volátiles (Carvalho Miranda, Catureba da Silva, Basile Tambourgi, Curvelo Santana, & Guerhardt, 2020). La formación de estos compuestos conlleva cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas como el índice de peróxidos, el índice de acidez, la viscosidad y la humedad (Doğan, 2016).

El agua presente en los alimentos al momento de la cocción aumenta la humedad en los AVR, promoviendo la hidrólisis de los triglicéridos para la formación de AGL (Rincón Vija, 2018) y, por lo tanto, un aumento de la acidez en los aceites.

También se ha demostrado que un aumento de la temperatura de cocción ocasiona la polimerización de los triglicéridos y acelera la oxidación de los aceites causando el espesamiento de éstos, aumentando así la viscosidad de los aceites. La polimerización como resultado de las alteraciones térmicas y oxidativas produce espumas, las cuales atrapa a las burbujas de vapor por más tiempo en el aceite acelerando, así, la hidrólisis (Juárez & Sammán, 2007). En consecuencia, se observa la degradación de los antioxidantes naturales presentes en los aceites aumentando significativamente el índice de peróxidos.

Ferreira Beltran, (2020) determinó que existe una influencia directa en la degradación en los procesos de cocción y las propiedades fisicoquímicas del aceite. Se destaca un crecimiento del 2181 % para índice de acidez, 95 % para el índice de peróxido, 37 % para la humedad y 22 % para la viscosidad, evidenciando que son más sensibles al proceso de cocción el índice de acidez y el índice de peróxidos.

4.3 Efecto de las propiedades fisicoquímicas de aceites sobre las constantes de velocidad de reacción efectivas y el rendimiento del biodiesel.

Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, (2015) realizó una comparación para la producción de biodiesel a partir de AVR de soya y ARC proveniente de restaurantes marroquíes. Para la producción de biodiesel trabajó a una temperatura de 65 °C, relación molar 7:1 y en presencia de catalizador básico (KOH), obteniendo mayores rendimientos cuando trabajó con

AVR. A su vez, determinó las propiedades fisicoquímicas de los dos aceites empleados (**Tabla 7**), evidenciando que la acidez y la viscosidad son mayores para los ARC.

Tabla 7.

Propiedades fisicoquímicas para AVR de soya y ARC

Propiedad	AVR de soya	ARC
Índice de acidez [mg KOH/g]	0,29	0,98
Viscosidad [cSt]	30,2	36,3

Nota: Taylor, P., Nachid, M., Ouanji, F., Kacimi, M., & Liotta, L. (2015). Biodiesel From Moroccan Waste Frying Oil: The Optimization of Transesterification Parameters Impact of Biodiesel on the Petrodiesel Lubricity and Combustion. *International Journal of Green Energy*, 865-872

Por otra parte, un estudio realizado por Ferreira Beltran, (2020) establece que las propiedades que más afectan el rendimiento del biodiesel son: el índice de acidez, índice de peróxidos y viscosidad dinámica, esto debido a que aceites con alta acidez contienen gran cantidad de ácidos grasos libres propiciando una menor conversión de los triglicéridos. La alta viscosidad de los aceites dificulta la mezcla de los reactivos, afectando la reacción, confirmando lo reportado por Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, (2015). Además, Ferreira Beltran, (2020) estableció valores máximos permisibles en las propiedades de los aceites, con miras de aprovecharlos en la obtención de biodiesel con rendimientos superiores al 85% (**Tabla 8**).

Tabla 8.*Máximos valores permisibles para propiedades fisicoquímicas*

Valores máximos permisibles	Índice de acidez [mg KOH/g]	Índice de peróxidos [mEq O ₂ /kg]	Viscosidad [cP]
	2,5	6,5	50

Nota: Ferreira Beltran , D. (2020). Determinación del efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el rendimiento del biodiesel. Bucaramanga: tesis de Maestría.

Se analizaron dos conjuntos de constantes “efectivas” de velocidad de reacción, las asociadas a un AVR de soya (valores iniciales en **Tabla 5**) y las optimizadas para un ARC (**Tabla 6**) a las mismas condiciones de operación, temperatura de 65 °C, relación molar 7:1 y en presencia de catalizador básico (KOH). Se evidencia que, para un AVR, la k_5' es la menor de las 3 constantes directas (k_1' , k_3' y k_5'), lo que significa que la tercera reacción es la etapa limitante del mecanismo (Ec. 1 a Ec. 3). En contraste, para el ARC analizado, la etapa limitante es la primera, ya que la k_1' es la de menor valor indicando que el mecanismo de transesterificación se realiza de una forma diferente cambiando la etapa limitante del proceso cuando la materia prima pasa de un aceite vegetal refinado a un aceite residual de cocina. Este cambio es asociado al aumento que sufren las propiedades fisicoquímicas de los aceites durante los procesos de cocción, específicamente la viscosidad, teniendo en cuenta lo enunciado por Taylor, Nachid, Ouanji, Kacimi, & Liotta, (2015) y Ferreira Beltran, (2020), ya que para un ARC la viscosidad siempre es mayor que para un AVR y una alta viscosidad limita la transferencia de masa entre el aceite y el alcohol, disminuyendo la formación de biodiesel y afectando la primera reacción, haciéndola mucho más lenta que cuando se trabaja con AVR. Cabe aclarar que estas constantes no son intrínsecas, sino aparentes, ya que dependen de las condiciones de operación a las cuales se realiza la transesterificación.

5. Conclusiones

Se desarrolló un algoritmo matemático que simuló el proceso de transesterificación básica de AVR de girasol, palma y soya a distintas condiciones de operación. El algoritmo logró representar los datos reportados en la literatura para distintos tipos de aceites y condiciones de reacción con un ECM menor al 10% en todos los casos.

Mediante el desarrollo de un algoritmo de optimización, se estimó un conjunto de parámetros cinéticos de reacción (constantes de velocidad) que se ajustó a un proceso de transesterificación básica de ARC a base de soya. Se validó este conjunto de parámetros cinéticos, obteniéndose un ECM del 3,62 % entre los datos de conversión de biodiesel reportados en la literatura y los simulados.

Se evaluó la variación del rendimiento del biodiesel para un AVR luego de ser sometido a procesos de cocción, identificando que se obtiene un menor rendimiento con los ARC debido a los cambios generados en las propiedades fisicoquímicas de los AVR y al cambio en las etapas limitantes en la cinética de reacción de transesterificación. Además, se evidenció que las constantes de velocidad de reacción efectivas no dependen directamente del tipo de aceite, a diferencia de la temperatura de reacción y concentración de catalizador.

6. Recomendaciones

Como complemento a este estudio se recomienda realizar de forma experimental la transesterificación de aceites vegetales refinados (AVR) y aceites residuales de cocina (ARC), a unas condiciones específicas y obtener datos experimentales de concentración a través del tiempo para cada una de las especies que intervienen en la reacción, de esta manera se estimarían parámetros cinéticos (constantes de velocidad efectivas) tanto para AVR y ARC con mayor certeza, y corroborar que hay un cambio en la cinética de reacción luego de que un AVR sea sometido a procesos de cocción debido al cambio en sus propiedades fisicoquímicas.

Referencias

- Carvalho Miranda, A., Caturebada Silva Filho, S., Basile Tambourgi, E., Curvelo Santana, J., Vanelle, R., & Guerhardt, F. (2018). Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 373-379.
- Bashiri, H., & Pourbeiram, N. (2016). Biodiesel production through transesterification of soybean oil : A kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids*, 10-15.
- Bautista, G. (2008). *Conferencias de química II*. Bucaramanga: Editorial UIS.
- Cardona Alzate, C. A., Orrego Alzate, C. E., & Gurrierez Mosquera, L. F. (2009). *Biodiesel*. Colombia.
- Carvalho Miranda, A., Catureba da Silva, F. S., Basile Tambourgi, E., Curvelo Santana, J., & Guerhardt, F. (2020). Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 373-379.
- Che Man, Y. B., Haryati, T., & Ghazali, H. M. (1999). Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 237-242.
- Doğan, T. H. (2016). The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils. *Renewable Energy*, 466-473.
- Fernández Salgado, J. M. (2010). *Guía completa de la biomasa y los biocombustibles* (Vol. 1). España: AMB Ediciones.

- Ferreira Beltran , D. (2020). *Determinación del efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el rendimiento del biodiesel*. Bucaramanga: tesis de Maestría.
- Fonseca, F. A., Vidal-Viera, J. A., & Ravagnani, S. P. (2010). Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. *Bioresource Technology, 101*, 8151-8157.
- Franco C, A., Rios, L. A., & Echeverri Z, D. A. (2006). Producción de alcoholes grasos a partir de aceites de palma y de palmiste utilizando procesos de hidrogenación catalítica. Una revisión bibliográfica. *Revista Palmas , 25*(1), 65-76.
- Janajreh, I., ElSamad, T., AlJaberi, A., & Diouri, M. (2015). Transesterification of Waste Cooking Oil: Kinetic Study and Reactive Flow Analysis. *Energy Procedia, 75*, 547-553.
- Juárez, M. D., & Sammán, N. (2007). El deterioro de los aceites durante la fritura. Revista española de nutrición comunitaria. *Spanish journal of community nutrition, 82-94*.
- Leevijit, T., Worawut, W., Gumpon , P., Charktir , T., & Allen, M. (2004). A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification. *The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)*. Hua Hin, Thailand.
- Liu, N., Liu, B., Whang, G., Soong, Y.-H. V., Liu, W., & Xie, D. (2020). Lycopene production from glucose, fatty acid and waste cooking oil by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Biochemical Engineering Journal, 155*.
- López, L., Malagón-Romero, D., & Bocanegra, J. (2015). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Ingeniería y universidad, 155- 172*.
- Noureddini, H, & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society, 74*, 1457-1463.

- Orrego Alzate , C. E., Gurrierez Mosquera , L. F., & Cardona Alzate , C. A. (2009). *Biodiesel*. Colombia.
- Phan, A. N., & Phan, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel*, 3490–3496.
- Rincón Vija, L. A. (2018). *Reutilización de aceites de cocina usados en la producción de aceites epoxidados (tesis de Mestría)*. Bogota Colombia: Univerisdad Nacional de Colombia.
- Rodriguez Arias, M. Y., & Ibarra Mojica, D. M. (2018). Saponificación artesanal de aceites de cocina usados, provenientes del municipio de Charalá. *ECAPMA, 1*.
- Taylor, P., Nachid, M., Ouanji, F., Kacimi, M., & Liotta, L. (2015). Biodiesel From Moroccan Waste Frying Oil: The Optimization of Transesterification Parameters Impact of Biodiesel on the Petrodiesel Lubricity and Combustion. *International Journal of Green Energy*, 865-872.
- Vicente , G., Martínez, M., Aracil, J., & Esteban, A. (2005). Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Ind. Eng. Chem., 44*, 5447-5454.
- Vicente, G., Martínez , M., Aracil, J., & Esteban, A. (2005). Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 5447-5454.
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2006). Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis. *Energy and Fuels*, 1722-1726

Apéndices

Apéndice A. Descripción de tipos de ODEs

La siguiente **Tabla** proporciona las pautas generales sobre cuándo utilizar cada uno de los solvers.

Tabla 9.

Descripción de tipos de ODEs

Solver	Tipo de problema	Precisión	Cuando usarlo
Ode45	No rígido	Media	La mayoría de las veces. ode45 debería ser el primer solver que pruebe.
Ode23		Baja	ode23 puede resultar más eficiente que ode45 en problemas con tolerancias crudas, o en presencia de una rigidez moderada.
Ode113		Baja a alta	ode113 puede resultar más eficiente que ode45 en problemas con tolerancias estrictas, o cuando resulta costoso evaluar la función de ODE.
Ode15s	Rígido	Bajo a medio	Pruebe ode15s cuando ode45 falle o resulte poco eficiente y sospeche que el problema es rígido. Utilice también ode15s al resolver ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE).
Ode23s		Bajo	ode23s puede resultar más eficiente que ode15s en problemas con una tolerancia a errores cruda. Puede

Solver	Tipo de problema	Precisión	Cuando usarlo
			resolver algunos problemas rígidos para los que ode15s no resulta efectivo. Ode23s computa la jacobina en cada paso, por lo que resulta beneficioso proporcionar la jacobina a través de odeset para maximizar la eficiencia y la precisión. Si existe una matriz de masa, debe ser constante.
Ode23t		Bajo	Utilice ode23t si el problema solo es moderadamente rígido y necesita una solución sin atenuación numérica. ode23t puede resolver ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE).
Ode23tb		Bajo	Como ode23s, el solver ode23tb puede resultar más eficiente que ode15s en problemas con una tolerancia a errores cruda.
Ode15i	Plenamente implícito	Bajo	Utilice ode15i para problemas plenamente implícitos $f(t,y,y') = 0$ y para ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE) de índice 1.

El ode45 funciona bien con la mayoría de los problemas de ODE y en general debería ser el solver que eligiera en primer lugar. Sin embargo, ode23 y ode113 pueden resultar más eficientes que ode45 para problemas con mayores o menores requisitos de precisión.

Algunos problemas de ODE muestran una rigidez o dificultad en la evaluación. La rigidez es un término que resulta difícil definir con precisión, pero en general, la rigidez se da cuando existe una diferencia de escala en algún lugar del problema. Por ejemplo, si una ODE tiene dos componentes de solución que varían drásticamente en escalas de tiempo diferentes, entonces puede que la ecuación sea rígida. Puede identificar un problema como rígido si los solvers no rígidos (como por ejemplo ode45) no son capaces de resolver el problema o resultan extremadamente lentos. Si observa que un solver no rígido es muy lento, en su lugar intente probar un solver rígido como por

ejemplo ode15s. Cuando utilice un solver rígido, puede mejorar la fiabilidad y la eficiencia proporcionando la matriz jacobina o su patrón de dispersión.

Apéndice B. Algoritmo de transesterificación de aceites vegetales en Matlab®

Editor 1 - Tesis1

```
clear
```

```
clc
```

```
global K1 K2 K3 K4 K5 K6
```

```
%% Constantes cinéticas
```

```
K1=input('ingrese la constante K1');
```

```
K2=input('ingrese la constante K2');
```

```
K3=input('ingrese la constante K3');
```

```
K4=input('ingrese la constante K4');
```

```
K5=input('ingrese la constante K5');
```

```
K6=input('ingrese la constante K6');
```

```
%% Condiciones iniciales
```

```
Mol=input('ingrese la concentración inicial de aceite en Mol/L');
```

```
RE=input('ingrese la relación molar alcohol: aceite');
```

```
CI1=(Mol*0.957);
```

```
CI2=Mol*0.037;
```

```
CI3=Mol*0.006;
```

```
CI4=0;
```

```
CI5=0;
```

```
CI6=Mol*RE;
```

```
% Agupación de las condiciones iniciales
```

```
CI=[CI1 CI2 CI3 CI4 CI5 CI6];
```

```
%%
```

```
T=input('ingrese el tiempo de reacción');
```

```
% Dominio, rango en el cual se evaluará la variable independiente.
```

```
dominio=[0:0.1:T];
```

```
%%
```

```
% Cálculo de las soluciones
```

```
[isol, dsol]=ode45('PROGRAMA4', dominio, CI);  
%%  
% gráfico de las soluciones  
plot(isol, dsol(:,1), 'k')% gráfico de la primera variable (TG)  
hold on  
plot(isol, dsol(:,2), 'r')% gráfico de la primera variable (DG)  
hold on  
plot(isol, dsol(:,3), 'g')% gráfico de la primera variable (MG)  
hold on  
plot(isol, dsol(:,4), 'y')% gráfico de la primera variable (GL)  
hold on  
plot(isol, dsol(:,5), 'c')% gráfico de la primera variable (Es)  
hold on  
plot(isol, dsol(:,6), 'b')% gráfico de la primera variable (OH)  
hold on  
  
xlabel('Tiempo');  
ylabel('concentración');  
  
legend('tTG','tDG','tMG','tGL','tE','tOH')
```

Editor 2 - Programa 4

```
function [dep_ind]=PROGRAMA4(~,d)%definición de la función
```

```
global K1 K2 K3 K4 K5 K6
```

```
%definición de las variables dependientes
```

```
t=d(1);
```

```
c=d(2);
```

```
m=d(3);
```

```
g=d(4);
```

```
e=d(5);
```

```
o=d(6);
```

%Definición de las funciones

dep_ind = [-K1*(t)*(o)+K2*(c)*(e);

 K1*(t)*(o)-K2*(c)*(e)-K3*(c)*(o)+K4*(m)*(e);

 K3*(c)*(o)-K4*(e)*(m)-K5*(m)*(o)+K6*(g)*(e);

 K5*(m)*(o)-K6*(g)*(e);

 K1*(t)*(o)-K2*(c)*(e)+K3*(c)*(o)-K4*(e)*(m)+K5*(m)*(o)-K6*(g)*(e);

 -K1*(t)*(o)+K2*(c)*(e)-K3*(c)*(o)+K4*(e)*(m)-K5*(m)*(o)+K6*(g)*(e)];

end

Apéndice C. Figuras de extracción de datos reportados en la literatura

Figura 8.

Datos experimentales

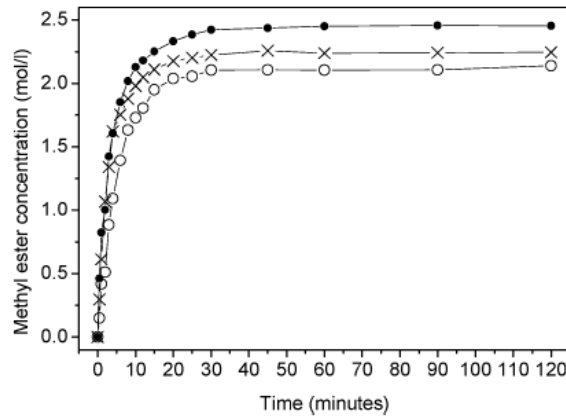


Figure 8. Effect of catalyst concentration. Temperature = 25 °C. Impeller speed = 600 rpm. (○, 0.5 wt %; ×, 1 wt %; ●, 1.5 wt %).

Nota: Vicente G, Martínez, Aracil, & Esteban, (2005)

Figura 9.

Datos experimentales

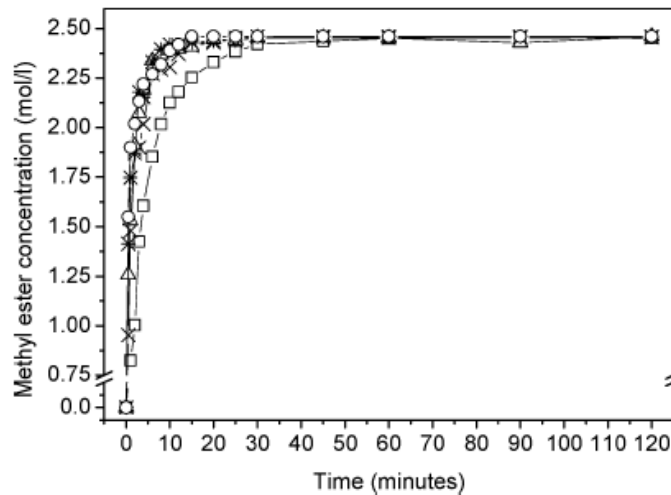


Figure 10. Effect of temperature. Catalyst concentration in sunflower oil = 1.5 wt %, impeller speed = 600 rpm (□, 25 °C; ×, 35 °C; △, 45 °C; *, 55 °C; ○, 65 °C).

Nota: Vicente G, Martínez, Aracil, & Esteban, (2005)

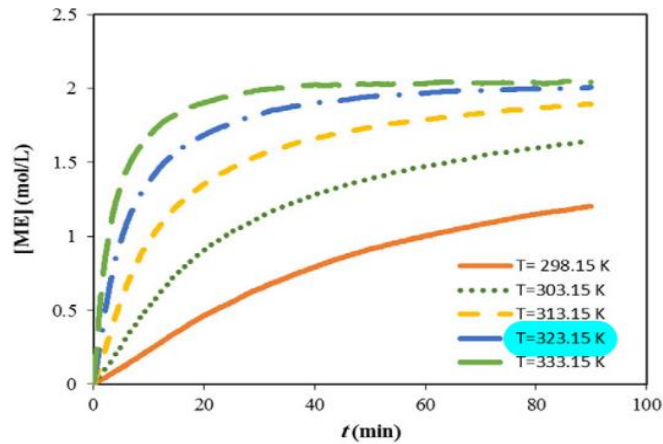
Figura 10.*Datos experimentales*

Fig. 3. Effect of reaction temperature on the rate of biodiesel production by transesterification of soybean oil in presence of NaOH.

Nota: Bashiri & Pourbeiram, (2016)

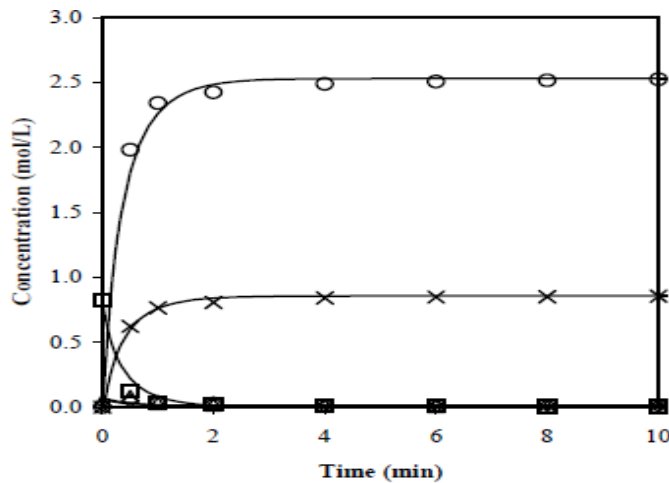
Figura 11.*Datos experimentales*

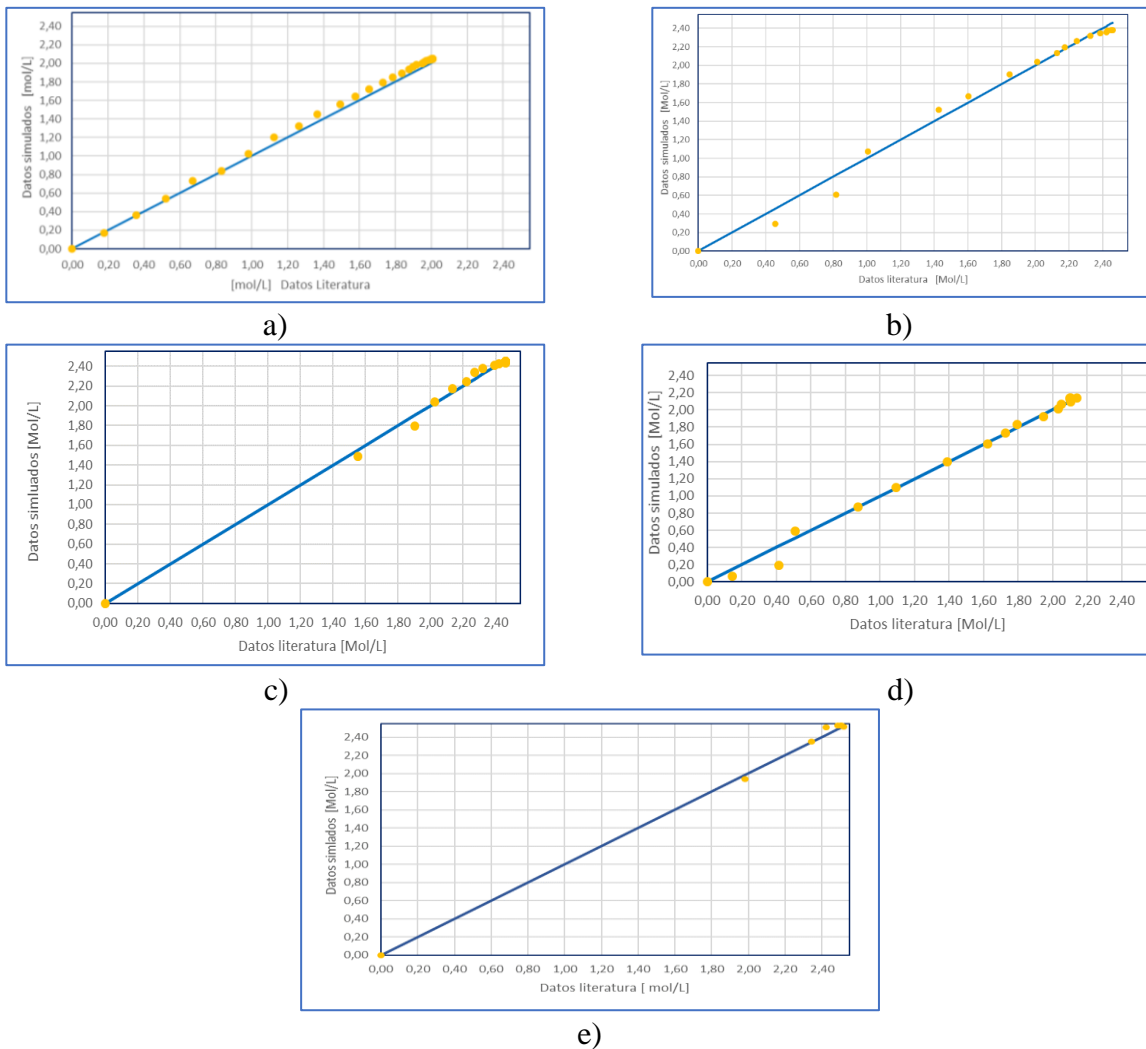
Fig. 2 Experimental points and simulation curves for the concentration of the reaction mixture during the transesterification of palm oil at molar ratio 6:1, temperature 60 °C, catalyst concentration 1 %wt of oil, and $N_{Re} = 2,000$; (○) methyl esters; (□) triglycerides; (Δ) diglycerides; (◇) monoglycerides; (×) glycerol.

Nota: Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, (2004)

Apéndice D

Figura 12.

Dispersión de datos simulados vs Literatura de la concentración de Biodiesel



Nota: a) a partir de aceite de soya con catalizador NaOH al 0,2% p del aceite y 50°C; b) a partir de aceite de girasol con catalizador KOH a 1,5% p del aceite y 25°C; c) a partir de aceite de girasol con catalizador KOH al 1,5% p del aceite y 65°C; d) a partir de aceite de girasol con catalizador KOH al 0,5% p del aceite y 25°C; e) a partir de aceite de palma con catalizador NaOH al 1% p del aceite y 60°C.

Apéndice E. Constantes cinéticas efctivas de reacción reportadas en la literatura

Tabla 10.

Constantes cinéticas efctivas de reacción reportadas en la literatura

Autor	Condiciones De Reacción					Constantes Cinética [L/Mol*Min]					
	Aceite	CAT	%P/P CAT	Relación Molar	TEM °C	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
Vicente G. , Martínez , Aracil, & Esteban, 2004	Girasol	KOH	0,5	6:1	25	0,070	0,250	0,150	0,140	0,220	0,016
			1	6:1	25	0,110	0,420	0,340	0,210	0,260	0,013
			1,5	6:1	25	0,150	0,660	0,420	0,350	0,490	0,004
			0,5	6:1	35	0,200	0,980	1,670	2,180	0,270	0,011
			1	6:1	35	0,300	1,450	2,460	3,050	0,370	0,008
			1,5	6:1	35	0,400	2,000	4,300	4,700	0,600	0,0005
			0,5	6:1	45	0,300	1,850	3,750	4,350	0,320	0,008
			1	6:1	45	0,500	3,050	6,950	10,000	0,450	0,003
			1,5	6:1	45	0,740	4,970	11,900	12,500	0,740	0,0006
			0,5	6:1	55	0,800	5,950	10,500	15,900	0,340	0,004
			1	6:1	55	1,550	8,500	20,500	22,500	0,610	0,001
			1,5	6:1	55	2,050	10,900	30,100	29,501	0,830	0,0001
			0,5	6:1	65	1,500	13,700	23,000	41,400	0,400	0,003
			1	6:1	65	3,060	23,900	32,500	57,500	0,540	0,001
1,5	6:1	65	4,001	27,000	55,000	65,500	0,910	0,0001			
Vicente G. , Martínez & Aracil, 2006	Brassica	KOH	0,5	6:1	25	0,048	0,252	0,198	0,09	0,198	0,01098
			1	6:1	25	0,108	0,492	0,348	0,3	0,33	0,01002
			1,5	6:1	25	0,198	0,6	0,552	0,792	0,468	0,00498
			0,5	6:1	35	0,222	1,098	1,56	2,298	0,252	0,01002
			1	6:1	35	0,282	1,398	2,442	3,15	0,372	0,00438
			1,5	6:1	35	0,402	2,55	4,662	4,902	0,6	0,00042
			0,5	6:1	45	0,402	1,992	3,99	4,398	0,27	0,00672
			1	6:1	45	0,552	2,988	6,9	10,098	0,42	0,003
			1,5	6:1	45	0,798	4,992	10,098	13,002	0,672	0,0003
			0,5	6:1	55	0,75	6,768	10,098	16,998	0,39	0,00048
			1	6:1	55	1,59	9,66	21,498	23,898	0,6	0,00108
			1,5	6:1	55	2,998	11,202	29,502	28,902	0,798	0,00018
			0,5	6:1	65	1,302	14,502	22,002	42,402	0,408	0,00258
			1,5	6:1	65	3,102	24,498	32,7	59,502	0,498	0,0006
1,5	6:1	65	4,128	28,2	55,5	63,9	0,918	0,00012			

Autor	Condiciones De Reacción					Constantes Cinética [L/Mol*Min]					
	Aceite	CAT	%P/P CAT	Relación Molar	TEM °C	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
(Leevijit, Worawut, Gumpon , Charktir , & Allen, 2004)	Palma	NaOH	1	6:1	60	0,6342	0	7,104	4,9122	7,86	0,12066
(Bashiri & Pourbeiram, 2016)	Soya	NaOH	0,2	6:1	50	0,05	0,11	0,215	1,228	0,242	0,007

Apéndice F: Análisis del cambio de las constantes cuando se varía la temperatura el tipo de aceite y la cantidad de catalizador

Análisis del cambio de las constantes cuando se cambia el tipo de aceite.

Para el análisis de la influencia del cambio del tipo de aceite, se analizaron 15 pares de datos a las mismas condiciones de temperatura, relación molar, tipo y cantidad de catalizador, para las reacciones de transesterificación de aceite de girasol y aceite de *Brasica Carinata* (

Tabla 10).

Para este análisis se procedió a determinar la diferencia absoluta de cada constante de aceite de girasol y aceite de *Brasica Carinata* a las mismas condiciones de temperatura, tipo y cantidad de catalizador. (

Tabla 11).

Tabla 11.

Diferencia absoluta de constantes efectivas de reacción entre aceite de girasol (g) y Brasica Carinata (b)

Condiciones de reacción		Diferencia absoluta de constantes efectivas de reacción entre aceite de girasol (g) y <i>Brasica Carinata</i> (b)					
%P/P CAT	TEM °C	k1'g-k1' b	k2'g-k2' b	k3'g-k3' b	k4'g-k4' b	k5'g-k5' b	k6'g-k6' b
0,5	25	0,022	0,002	0,048	0,05	0,022	0,00502
0,5	35	0,022	0,118	0,11	0,118	0,018	0,00098
0,5	45	0,102	0,142	0,24	0,048	0,05	0,00098
0,5	55	0,05	0,818	0,402	1,098	0,05	0,00302
0,5	65	0,198	0,802	0,998	1,002	0,008	2E-05
1	25	0,002	0,072	0,008	0,09	0,07	0,00298
1	35	0,018	0,052	0,018	0,1	0,002	0,00332
1	45	0,052	0,062	0,05	0,098	0,03	0
1	55	0,04	1,16	0,998	1,398	0,01	0,00012
1	65	0,042	0,598	0,2	2,002	0,042	0,0003

Condiciones de reacción		Diferencia absoluta de constantes efectivas de reacción entre aceite de girasol (g) y <i>Brasica Carinata</i> (b)					
%P/P CAT	TEM °C	k1'g-k1' b	k2'g-k2' b	k3'g-k3' b	k4'g-k4' b	k5'g-k5' b	k6'g-k6' b
1,5	25	0,048	0,06	0,132	0,44205	0,02205	0,00093
1,5	35	0,00195	0,55005	0,36195	0,20205	1,11E-16	0,00003
1,5	45	0,05805	0,02205	1,80195	0,50205	0,06795	0,0003
1,5	55	0,9479995	0,30195	0,59805	0,5985	0,03195	0,000075
1,5	65	0,1275	1,2	0,49995	1,6	0,00795	0,000015

Analizando estos datos se evidencia que los máximos cambios en la diferencia absoluta no presentan una tendencia, se identificaron los máximos cambios que pueden presentar cada una de las constantes (**Tabla 12**) donde se aprecia que el máximo cambio se reporta es la k4' siendo de 2 unidades, determinando que no hay influencia significativa cuando se cambia el tipo de aceite y se mantiene constante las demás variables.

Tabla 12.

Máximos cambio en las constantes efectivas cuando hay cambio de aceite

Máximos cambio en las constantes efectivas $\left[\frac{l}{mol \cdot min}\right]$					
k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
0,9479	1,2	1,8019	2,0002	0,07	0,00502

Figura 13.

Dispersión de constantes efectivas cuando se cambia el tipo de aceite.



Análisis de influencia del aumento de la temperatura

Para la realización de este análisis se tomaron los datos de aceite de girasol cuando se aumenta la temperatura 25°C a 65°C cada 10 °C, a una concentración de catalizador de 1,5%. (

Tabla 10). Se procede a determinar la diferencia cuando se aumenta la temperatura 10 °C en cada una de las contantes (

Tabla 13) donde se evidencia que mantienen una tendencia creciente y generando máximos cambios cuando la temperatura cambia de 55°C a 65°C estos cambios si son significativos ya que en una de las constantes tiene un cambio de 35,1 unidades.

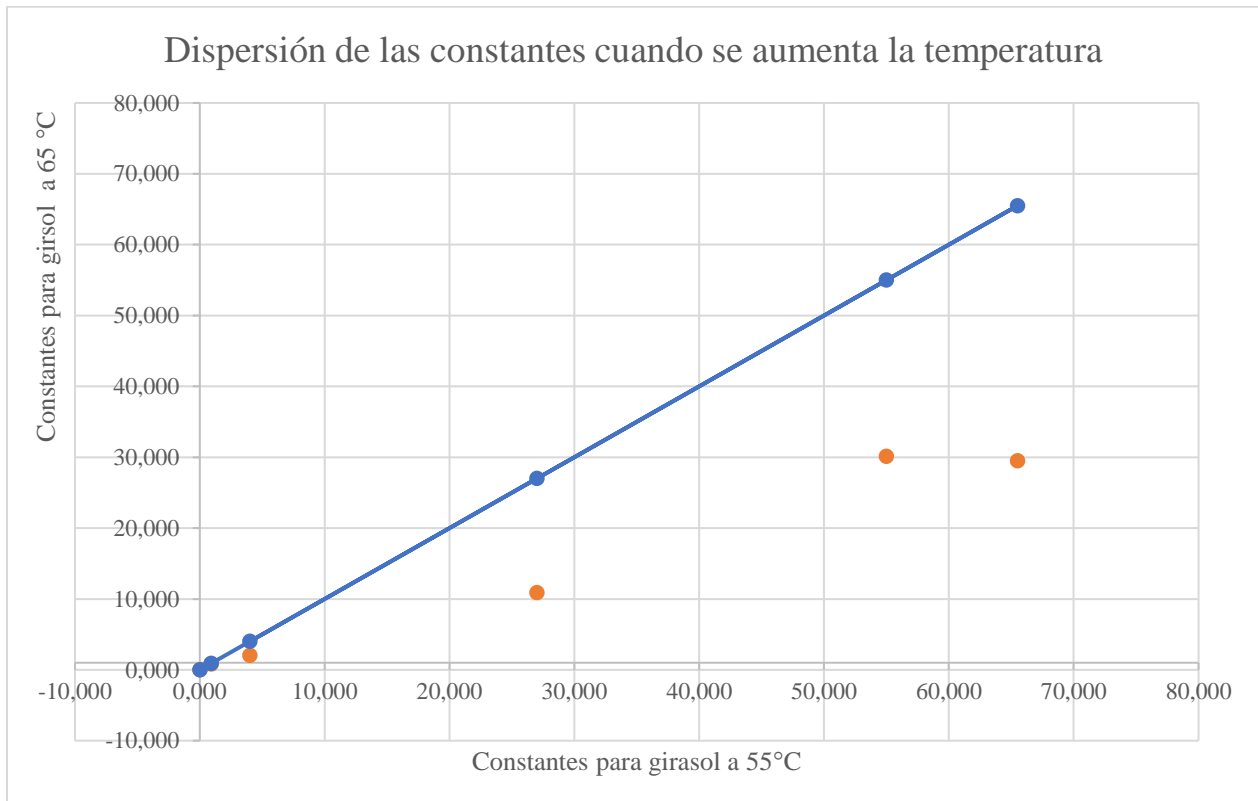
Tabla 13.

Diferencias absolutas en las constantes efectivas cuando hay un aumento de temperatura.

Rango Tem °C	Diferencias absolutas de las constantes efectivas $\left[\frac{l}{mol \cdot min}\right]$					
	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
25-35	0,25005	1,33995	3,880	4,350	0,10995	0,00360
35-45	0,3399	2,970	7,600	7,800	0,13995	0,00015
45-55	1,3100505	5,930	18,200	17,001	0,090	0,0005
55-65	1,9504995	16,010	24,900	36,000	0,0801	0,0001

Figura 14.

Dispersión de las constantes cuando se cambia aumenta la temperatura



Análisis de influencia del aumento de catalizador

Para la realización de este análisis se tomaron los datos suministrados de aceite de girasol (Tabla 10) a una temperatura de 65°C y variando la concentración de catalizador KOH de 0,5% a 1,5% cada 0,5% peso del aceite. Determinado la diferencia absoluta ente las constantes cada 0,5% donde estas diferencias no mantienen una tendencia, además se evidencio que hay una influencia significativa ya que una de las constantes tiene una diferencia de 22,5 unidades (Tabla 14)

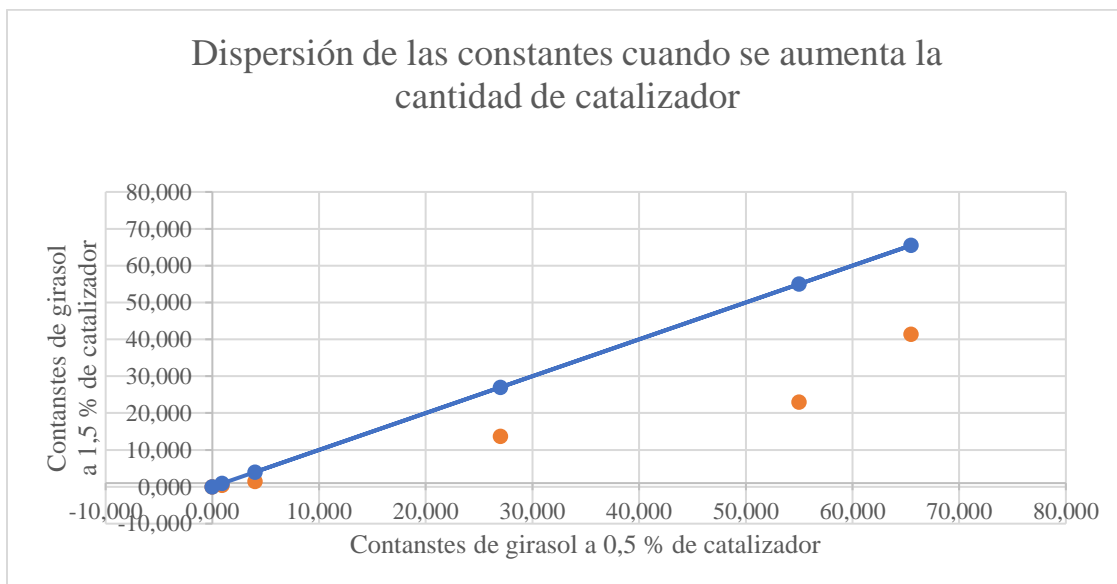
Tabla 14.

Diferencias absolutas en las constantes efectivas cuando hay un aumento de cantidad de catalizador.

Diferencias absolutas de las constantes efectivas $\left[\frac{l}{mol \cdot min}\right]$						
Rango Cat % p aceite	k1'	k2'	k3'	k4'	k5'	k6'
0,5-1	1,560	10,200	9,500	16,100	0,140	0,002
1-1,5	0,941	3,100	22,500	8,000	0,370	0,001

Figura 15.

Dispersión de las contantes cuando se aumenta la concentración de catalizador.



Apéndice G. Algoritmo de optimización de parámetros cinéticos

```
Editor 1 – OPTI2
clear all
close all
clc
global CI1 CI2 CI3 CI4 CI5 CI6 T
%% constantes por iniciales
K1i=input('ingrese el valor inicial para la K1');
K2i=input('ingrese el valor inicial para la K2');
K3i=input('ingrese el valor inicial para la K3');
K4i=input('ingrese el valor inicial para la K4');
K5i=input('ingrese el valor inicial para la K5');
K6i=input('ingrese el valor inicial para la K6');
%%
Mol=input('ingrese la concentración inicial de aceite en Mol/L');
RE=input('ingrese la relación molar alcohol: aceite');
CI1=(Mol*0.957);
CI2=Mol*0.037;
CI3=Mol*0.006;
CI4=0;
CI5=0;
CI6=Mol*RE;
T=input('ingrese el tiempo de reacción');
%%
% intervalo de validacion
%liminite inferior
K1i=0; K2i=0; K3i=0; K4i=0; K5i=0; K6i=0;
%limite superior
K1f=4; K2f=17; K3f=55; K4f=65.5; K5f=7.86; K6f=0.121;
```

```
xo = [K11o;K21o;K31o;K41o;K51o;K61o];

lb = [K1i; K2i; K3i; K4i; K5i; K6i];
ub=[K1f; K2f; K3f; K4f; K5f; K6f;];

A=[];
B=[];

Aeq=[];
Beq=[];
%%
Tol=input('ingrese el valor de la tolerancia');
Max=input('ingrese las maximas iteraciones');
options=optimset('Algorithm','sqp','Tolfun',Tol,'MaxIter',Max);
[x,fval]=fmincon('objbio',xo,A,B,Aeq,Beq,lb,ub,[],options);

disp('x');
disp(x);
disp('fval');
disp(fval);
```

Editor 2 – objbio

```
function fu=objbio(x)
```

```
global K1 K2 K3 K4 K5 K6 T;
```

```
global CI1 CI2 CI3 CI4 CI5 CI6;
```

```
K1=x(1); K2=x(2); K3=x(3); K4=x(4); K5=x(5); K6=x(6);
```

```
filename ='datos1.xlsx';  
sheet=4;  
xlRange='B2:G8';  
Exp=xlsread(filename,sheet,xlRange);  
%0,854 concentración inicial  
tm=(0:15:T);  
n=length(tm);  
[t,d]=ode45('EcuacionesCine', (tm),[CI1 CI2 CI3 CI4 CI5 CI6 ]);
```

```
errorTg=0;  
errorDg=0;  
errorMg=0;  
errorG=0;  
errorE=0;  
errorA=0;
```

```
for i=1:n
```

```
    errorTg=errorTg+ ((Exp(i,1)-d(i,1)))^2;  
    errorDg=errorDg+ ((Exp(i,2)-d(i,2)))^2;  
    errorMg=errorMg+ ((Exp(i,3)-d(i,3)))^2;  
    errorG =errorG+ ((Exp(i,4)-d(i,4)))^2;  
    errorE =errorE+ ((Exp(i,5)-d(i,5)))^2;  
    errorA =errorA+ ((Exp(i,6)-d(i,6)))^2;
```

```
end
```

```
ErrorTg =errorTg/(n);
```

```
ErrorDg =errorDg/(n);
```

```
ErrorMg=errorMg/(n);
```

```
ErrorG =errorG/(n);
```

```
ErrorE =errorE/(n);
```

```
ErrorA =errorA/(n);
```

```
RErrorTg=sqrt(ErrorTg)
```

```
RErrorDg=sqrt(ErrorDg)
```

```
RErrorMg=sqrt(ErrorMg)
```

```
RErrorG= sqrt(ErrorG)
```

```
RErrorE= sqrt(ErrorE)
```

```
RErrorA= sqrt(ErrorA)
```

```
fu=(RErrorE+RErrorA+RErrorG+RErrorTg+RErrorMg+RErrorDg)/6;
```

```
disp('El error es');
```

```
disp(fu);
```

```
close all
```

```
plot(tm,d(:,2));
```

```
hold on
```

```
plot(tm,d(:,3));
```

```
hold on
```

```
plot(tm,d(:,4));
```

```
hold on
```

```
plot(tm,d(:,5));
```

```
hold on
```

```
plot(tm,d(:,6));
```

```
hold on
```

```
plot(tm,d(:,1));
```

```
plot(tm,Exp(:,6),'o');
```

```
xlabel('Tiempo');
```

```
ylabel('Concentración');
```

```
legend('tDG','tMG','tGL','tE','tOH','tTG');
```

```
end
```

```
Editor 3 – EcuacionesCine
```

```
function dy=EcuacionesCine(~,d)
```

```
global K1 K2 K3 K4 K5 K6 ; %Constantes CINETICAS
```

```
dy=zeros(6,1);
```

```
t=d(1);
```

```
c=d(2);
```

```
m=d(3);
```

```
g=d(4);
```

```
e=d(5);
```

```
o=d(6);
```

```
dy(1)=-K1*(t)*(o)+K2*(c)*(e);
```

```
dy(2)=K1*(t)*(o)-K2*(c)*(e)-K3*(c)*(o)+K4*(m)*(e);
```

```
dy(3)=K3*(c)*(o)-K4*(e)*(m)-K5*(m)*(o)+K6*(g)*(e);
```

```
dy(4)= K5*(m)*(o)-K6*(g)*(e);
```

```
dy(5)= K1*(t)*(o)-K2*(c)*(e)+K3*(c)*(o)-K4*(e)*(m)+K5*(m)*(o)-K6*(g)*(e);
```

```
dy(6)= -K1*(t)*(o)+K2*(c)*(e)-K3*(c)*(o)+K4*(e)*(m)-K5*(m)*(o)+K6*(g)*(e);
```

```
end
```