

**ACONDICIONAMIENTO DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL COMO MATERIA
PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**

YUSNEY ANDREA RAMÍREZ GARCÍA

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

2016

**ACONDICIONAMIENTO DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL COMO MATERIA
PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**

YUSNEY ANDREA RAMÍREZ GARCÍA

Trabajo de grado para optar al título de: Ingeniera Química

Director

FREDY AUGUSTO AVALLANEDA VARGAS

Doctor en Ingeniería Química Ambiental y Procesos

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

2016

DEDICATORIA

A mi Dios que le debo todo lo que soy y tengo, gracias por llenarme de bendiciones día a día y llevarme por el camino que tú quieres para mí.

A mi mama Mery, por ser ejemplo de mujer de lucha constante que no se cansa nunca, a mi papa José Ángel y hermano Josmer por su apoyo incondicional a pesar de la distancia, al resto de mi familia: tías Zora y Eddy, primitos Andrés y José David y abuela Yolanda por sus oraciones; a mi novio Edgar Mauricio por ser mi compañero fiel, por estar siempre pendiente de todo y por su amor.

A mis compañeros de carrera y amigos que conservo a pesar del tiempo, especialmente a Diana, Joan y Marlon.

Andrea Ramírez García

“Todo va a estar bien al final. Si no está bien, no es el fin”: John Lennon

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a sus profesores, especialmente a la Escuela de Ingeniería Química por los conocimientos adquiridos y por convertirse en mi segundo hogar.

Al profesor Fredy Avellaneda, por permitirme trabajar con él, por su confianza y siempre disponibilidad para atender mis dudas.

Al grupo de investigación INTERFASE y sus integrantes por el excelente ambiente de trabajo en el laboratorio, especialmente a los ingenieros Liliana Mendoza y Sebastián Vecino por su ayuda en la solución de algunas inquietudes.

A la empresa HARINAGRO S.A. por el regalo de la materia prima y la información suministrada.

A mi familia por estar pendiente de este proceso y ser un apoyo a pesar de la distancia.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 MATERIA PRIMA: SEBO DE BOVINO	17
1.2 BIODIESEL	19
1.2.1 Esterificación ácida	20
1.2.2 Transesterificación alcalina	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 DIAGRAMA DEL RESUMEN DE LA METODOLOGÍA	22
2.2 CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA	23
2.3 PRETRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA: PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA	23
2.3.1 Pruebas preliminares	23
2.3.2 Diseño de experimentos	23
2.3.3 Reacción de pre-esterificación catalizada por ácido	24
2.3.4 Caracterización del sebo pre-esterificado	25
2.3.5 Selección de las mejores condiciones de reacción	25
2.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL: TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA	26
2.4.1 Preparación de la materia prima	26
2.4.2 Pruebas preliminares	26

2.4.3	Diseño de experimentos	26
2.4.4	Reacción de transesterificación alcalina de sebo pre-esterificado	27
2.4.5	Caracterización del biodiesel obtenido	28
2.4.6	Análisis de los resultados obtenidos	28
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
3.1	CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA	29
3.2	PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA	29
3.2.1	Pruebas preliminares	29
3.2.2	Análisis del sebo de bovino pre-esterificado obtenido	32
3.3	TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA	42
3.3.1	Pruebas preliminares	43
3.3.2	Análisis del biodiesel obtenido	44
4.	CONCLUSIONES	48
5.	RECOMENDACIONES	49
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	51
	BIBLIOGRAFÍA	59
	ANEXOS	67

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de esterificación acida. [31]	20
Figura 2. Diagrama de las etapas de investigación.	22
Figura 3. Montaje experimental.	25
Figura 4. Resultados de los índices de acidez y rendimientos obtenidos del sebo de bovino residual en la reacción de pre-esterificación.	33
Figura 5. Diagrama de pareto para el índice de acidez del sebo de bovino residual pre-esterificado.	36
Figura 6. Efecto en el índice de acidez con respecto a la relación molar metanol:sebo (6a), cantidad de catalizador (6b), temperatura (6c) y tiempo (6d).	37
Figura 7. Efecto de la interacción entre los parámetros sobre el índice de acidez.	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de propiedades de algunos aceites utilizados en la producción de biodiesel.	17
Tabla 2. Composición de ácidos grasos del sebo de bovino según la literatura.	18
Tabla 3. Puntos para cada parámetro del diseño experimental de la reacción de pre-esterificación acida.	24
Tabla 4. Condiciones de reacción de transesterificación alcalina para el sebo de bovino residual pre-esterificado.	27
Tabla 5. Resultados obtenidos en las pruebas preliminares de pre-esterificación.	31
Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) para el índice de acidez del sebo de bovino residual pre-esterificado.	35
Tabla 7. Comparación puntos óptimos experimentales y ajustado al modelo obtenidos en la reacción de pre-esterificación.	42
Tabla 8. Resultados pruebas preliminares de transesterificación.	43
Tabla 9. Resultados del biodiesel de sebo de bovino residual pre-esterificado obtenido en la reacción de transesterificación alcalina.	44
Tabla 10. Propiedades del mejor biodiesel de sebo de bovino residual pre-esterificado obtenido en la reacción de transesterificación alcalina.	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. EN 14214	67
ANEXO B. MECANISMO DE LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN ACIDA	68
ANEXO C. REACCIÓN TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA	70
ANEXO D. UNE EN ISO 660	71
ANEXO E. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	72
ANEXO F. EN 14103	74
ANEXO G. EN 14104	76
ANEXO H. FICHA TÉCNICA SEBO DE BOVINO (HARINAGRO S.A.)	77
ANEXO I. RESULTADOS Y CONDICIONES DE LA PRE-ESTERIFICACIÓN ACIDA DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL.	79
ANEXO J. RESULTADOS VISCOSIDAD	81
ANEXO K. RESULTADOS Y CONDICIONES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL PRE-ESTERIFICADO	82
ANEXO L. CROMATOGRAFÍA	83
ANEXO M. CÁLCULOS TIPO	84
ANEXO N. EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS.	86

GLOSARIO

FAME	(Fatty Acids Methyl Ester) metil ésteres de ácidos grasos
NaOH	Hidróxido de sodio
KOH	Hidróxido de potasio
I₂	Yodo
NOx	Óxidos de nitrógeno
Flash point	Punto de inflamabilidad
H⁺	Catalizador ácido
IA	Índice de acidez
EN	Norma europea
H₃PO₄	Ácido fosfórico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
Ri, Rel m	Relación molar alcohol: aceite
Cci	Cantidad másica de catalizador
Ti, T	Temperatura de reacción
ti, t	Tiempo de reacción
Rend	Rendimiento
Prom	Promedio
R	Residuos en la reacción de pre-esterificación

RESUMEN

TÍTULO: ACONDICIONAMIENTO DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL COMO MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL*

AUTOR: YUSNEY ANDREA RAMÍREZ GARCÍA**

PALABRAS CLAVE: sebo de bovino, índice de acidez, pre-esterificación acida, biodiesel, transesterificación alcalina.

Descripción:

La actual necesidad de materias primas alternativas de bajo precio para la producción de biodiesel, ha incentivado la búsqueda de métodos para acondicionar aceites de baja calidad. Esta investigación tiene como fin principal determinar las mejores condiciones para disminuir el índice de acidez de un sebo de bovino residual, para ello se hizo la medición de esta propiedad antes y después de un pretratamiento de la materia prima que consiste en una reacción de pre-esterificación con ácido sulfúrico, luego se utilizó dicho aceite pretratado para producir biodiesel a escala laboratorio por medio de una transesterificación alcalina. Para hacer el diseño de experimentos de la reacción de pre-esterificación catalizada por ácido se realizó un diseño central compuesto reducido de Draper y Lin y por medio de la herramienta matemática STATGRAPHICS se hizo el análisis estadístico y se estudió los efectos de cada uno de los parámetros escogidos: relación molar metanol: sebo, composición másica de catalizador (H_2SO_4), temperatura y tiempo de reacción. Los resultados en la pre-esterificación indican que la relación molar y la temperatura son los parámetros que tienen mayor significancia y que logran disminuir el índice de acidez, se eligió como punto óptimo el realizado a una relación molar metanol: sebo de 7,5:1, 1,25%p/p de catalizador, 63°C de temperatura y 150 min de tiempo de reacción logrando un índice de acidez cercano a 1mg KOH/g sebo y un rendimiento de 93,64% (Sebo tratado/sebo sin tratar). Respecto a la obtención de biodiesel no se encontró ninguna significancia estadística de los parámetros usados (relación molar, cantidad y tipo de catalizador) en el % de FAME sin embargo se obtuvo un punto óptimo utilizando una relación molar de 9:1, 1% p/p de metilato de sodio a 60°C y 2 horas dando así un %FAME de 90,85% con un rendimiento de 90,12% (Biodiesel/sebo pretratado).

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fredy Augusto Avellaneda Vargas.

ABSTRACT

TITLE: RESIDUAL BEEF TALLOW CONDITIONING AS RAW MATERIAL FOR BIODIESEL OBTAINING*

AUTHOR: YUSNEY ANDREA RAMÍREZ GARCÍA**

KEYWORDS: beef tallow, acid value, pre-esterification acid, biodiesel, alkaline transesterification.

Description:

Low cost raw materials current needs regarding biodiesel production, has led to a search of methods to condition low quality oils. This research has as primal goal to determine the best conditions in order to reduce a residual beef tallow acid value, for this, the measurement of this property was done before and after a pretreatment of the raw material that consist in a sulfuric acid pre-esterification reaction, then this pretreated oil was used for biodiesel production in a lab scale through an alkaline transesterification. In order to get the acid value esterification experiment design done, a Draper and Lin reduced central design compound was made, and through the mathematical tool STATGRAPHICS a statistical analyses was done and the effects of the chosen parameters was studied: molar relation methanol: tallow, catalyzer mass composition (H₂SO₄), temperature and reaction time. Results on esterification show that molar relation and temperature are those with major significance and successfully achieve a diminution on the acid value, it was chosen as optimal point the one with a molar relation of 7,5:1, 1,25%p/p of catalyzer, 63°C of temperature and 150 min of reaction time thus achieving an acid value near to 1mg KOH/g tallow and a performance of 93,64% (treated tallow/untreated tallow). Regarding biodiesel obtaining, there was no statistical significance found on the results of the used parameters (molar relation, quantity and catalyzer type) in the % FAME however, an optimal point was obtained by using a molar relation of 9:1, 1% p/p of sodium methylate at 60°C and 2 hours resulting in a %FAME of 90,85%, with a performance of 90,12% (Biodiesel/ pretreated tallow).

* Thesis

** Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Chemical Engineering. Director: Fredy Augusto Avellaneda Vargas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la extracción indiscriminada y consumo de combustibles, y su consecuente degradación ambiental, cambio climático y escasez energética han generado conciencia en el ahorro y protección de los recursos naturales no renovables, es por esto que los estudios científicos e investigaciones se han centrado principalmente en la producción de biocombustibles técnica y económicamente viables, amigables con el ambiente y que puedan competir con el diésel convencional, el biodiesel aparece como una opción [1, 2, 3, 4, 5, 6].

El alto costo del biodiesel sigue siendo un inconveniente y está determinado principalmente a partir de su materia prima que puede llegar a contribuir en un 75% del costo total de producción [7, 5]. Los residuos de grasas animales y vegetales y aceites de fritura reciclado aparecen como una alternativa, ideales por su bajo costo, su buena disponibilidad que evita los debates éticos de la competitividad comercial con cultivos y tierras con fines alimenticios; además su eliminación común ocasiona un impacto ambiental negativo como la contaminación de agua subterráneas [8]. El sebo de bovino es una grasa animal utilizada en la producción de biodiesel, en algunos casos posee un alto índice de acidez, haciendo necesario un pretratamiento de desacidificación, neutralización con álcali, destilación, extracción con solventes o pre-esterificación catalizada por ácido, para reducirlo a valores por debajo de 2 mg KOH/g de muestra y eliminar algunas impurezas antes de la reacción de transesterificación tradicional evitando así la pérdida de materia prima y la formación de emulsiones como jabones [6, 7, 9, 10, 11].

Este estudio tiene como objetivo acondicionar un sebo de bovino residual mediante la disminución del índice de acidez a valores por debajo de los 2 mg

KOH/g sebo por medio de una reacción de pre-esterificación ácida para posteriormente obtener biodiesel por medio de una reacción de transesterificación alcalina y estudiar la influencia de algunos parámetros en cada una de estas reacciones.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 MATERIA PRIMA: SEBO DE BOVINO

El sebo de bovino es considerado un desecho en el procesamiento del ganado obtenido del cocimiento de subproductos como huesos, vísceras, piel y grasas, utilizado principalmente en la industria de higiene y limpieza, barnices y lubricantes, y en la farmacéutica, a veces se utiliza como agregado en la alimentación de otros animales; sin embargo en muchas ocasiones es incinerado o eliminado en vertederos sanitarios generando un impacto ambiental negativo [12, 13]. El proceso de obtención del sebo comienza con una trituración para reducir los fragmentos de la materia prima, posteriormente se realiza la cocción o fundición con el fin de eliminar el agua presente aplicando calor a altas temperaturas, luego se forman dos fases: una sólida y una líquida, que son separadas por medio de un percolador con aumento de presión, para asegurar una separación más fina se hace una etapa de zarandeo y filtrado, y finalmente se centrifuga [14]. Algunas de las características del sebo (resaltado en color azul) se muestran en la Tabla 1 y se comparan con la de los aceites más utilizados, se observa que la mayor diferencia se encuentra en la alta viscosidad.

Tabla 1. Comparación de propiedades de algunos aceites utilizados en la producción de biodiesel.

Tipo de aceite	Viscosidad mm ² /s a 40°C	Densidad g/cm ³ a 21°C	Número cetano	Punto Nube °C	Índice acidez mg KOH/g sebo	Índice Yodo g I ₂ /100 g
Soja	33,1	0,914	38,1	-3,9	0,3-3,0	121-143
Colza	37,3	0,912	37,5	-3,9	>8,0	96-117
Girasol	34,4	0,916	36,7	7,2	0,6	127-142
Palma	39,6	0,918	42,0	-	6,9	53-57
Jatropha	36,8	0,916	-	-	10,1	-
Sebo	51,2	0,920	40,2	-	-	35-48

Fuente: [15]

El punto de fusión del sebo de bovino esta entre 44-47°C, es decir su aceite es sólido a temperatura ambiente, es de color amarillo, su olor es característico como el de la grasa y no es comestible; además tiene diferentes grados de calidad respecto al proceso posterior de su obtención como blanqueo y desodorización. El perfil de ácidos grasos del sebo de bovino según la literatura se presenta en la Tabla 2, se puede observar que está compuesto principalmente por los ácidos palmítico, esteárico y oleico (resaltados en color azul) y cerca del 70% son ácidos grasos saturados confiriéndole un alto índice de acidez [16].

Tabla 2. Composición de ácidos grasos del sebo de bovino según la literatura.

Ácidos Grasos	Formula	Tipo	% según la literatura							
			[9]	[12]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]
Laúrico	C12:0	Saturado	-	-	0,08	-	-	-	-	-
Mirístico	C14:0	Saturado	1-6	2,72	2,83	2-8	4,8	2,79	2,11	4,1
Palmítico	C16:0	Saturado	-	25,33	28,64	24-37	28,4	26,78	25,35	19,6
Palmitoleico	C16:1	Insaturado	1-9	2,02	1,14	-	4,7	2,05	2,06	-
Margárico	C17:0	Saturado	1-30	1,76	2,00	-	-	-	-	-
Esteárico	C18:0	Saturado	25-40	34,70	33,13	14-29	14,8	34,85	29,1	25,6
Oleico(cis)	C18:1	Insaturado	31-50	29,87	26,45	40-50	44,6	30,23	28,15	51,4
Eláídico (trans)	C18:1	Insaturado	-	1,82	-	-	-	-	-	-
Linoléico	C18:2	Insaturado	1-5	0,75	1,89	1-5	2,7	0,74	1,13	3,8
Linolénico	C18:3	Insaturado	0,52	-	0,52	-	-	-	-	-
Araquídico	C20:0	Saturado	0,43	-	0,43	-	-	-	-	-
Araquidónico	C20:4	Insaturado	-	0,28	-	-	-	-	-	-
Otros	-	-	2,89	3,72	2,89	-	-	-	12,1	-

En el 2015, Colombia produjo 944.000 toneladas de carne bovino y fueron sacrificadas 4.311 miles de cabezas de ganado según la Federación Colombiana de Ganaderos FEDEGAN; en teoría se obtienen 15 kg de sebo por cabeza de ganado, es decir, la producción de sebo en ese año hace referencia a 60 mil toneladas aproximadamente [9, 22]. El precio del sebo registrado en enero de 2015 en Colombia estuvo alrededor de los 1.900.000 \$/ton siendo inferior si se

compara con el de otros aceites como la palma y soya que están alrededor de los 2.180.000 \$/ton y 2.330.000 \$/ton respectivamente; a nivel internacional el precio del sebo se registra en 683 US\$/ton [23].

1.2 BIODIESEL

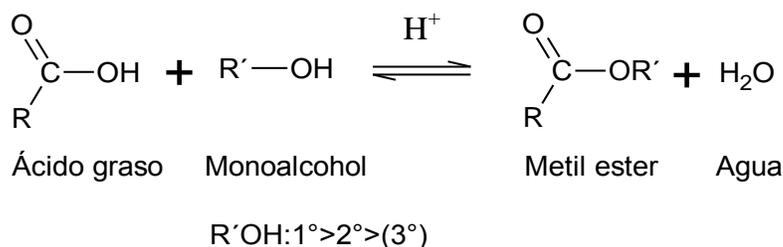
El biodiesel es un combustible líquido considerado un sustituto total o parcial del diésel en motores de combustión interna y en sistemas de calefacción, es una mezcla de mono alquil esterres de ácidos grasos de cadena larga obtenido a partir de aceites vegetales o grasas animales y producido tradicionalmente por medio de una transesterificación [12, 15, 16, 24, 25]. Las principales ventajas del uso de biodiesel es su bajo contenido de azufre, su poder de lubricidad gracias a que posee un número de cetano mayor al diésel, su alto *flash point* haciéndolo un combustible seguro, su disminución de emisiones de gases de efecto invernadero como monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos, material particulado y compuestos poliaromáticos, además es renovable, biodegradable, produce menos humo y ruido, es de fácil almacenamiento y puede aprovechar desechos agrícolas para su producción [12, 24, 25, 26, 27]. No obstante genera mayores emisiones de óxidos de nitrógeno NO_x, tiene un menor poder calorífico, un alto costo de producción, mayor viscosidad y punto de obstrucción en filtro frío comparado con el diésel produciendo un mayor consumo y problemas de fluidez en el motor [12, 16, 24, 26]. El estándar de calidad del biodiesel se establece en la norma EN 14214 (Anexo A).

Para el año 2015, la producción de biodiesel en Colombia superó las 500 mil toneladas aproximadamente según la Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, este porcentaje ha aumentado de manera significativa desde el 2008 [28]. Las proyecciones hechas por la Unidad de Planeación Minero-Energética de Colombia estiman que la producción de biodiesel para el 2022 será de casi 2.200

toneladas por día y la demanda de consumo en 2030 estará entre 2.700 a 5.500 toneladas por día [29].

1.2.1 Esterificación ácida La esterificación ácida se utiliza como pretratamiento de los aceites en la producción de biodiesel cuando poseen un índice de acidez superior a 2 mg KOH/g, evitando así la formación de jabones que imposibilita la separación de los productos, disminuye la actividad catalítica, produce emulsiones durante la etapa de lavado y afecta el rendimiento de la reacción; este proceso es una manera de deshacerse de los ácidos grasos libres neutralizándolos y reaprovechándolos para producir ésteres [10, 30]. La reacción de esterificación general de un ácido graso se describe en la figura 1.

Figura 1. Reacción de esterificación ácida. [31]



El mecanismo (Ver anexo B) consiste en hacer reaccionar un alcohol en exceso con un ácido graso bajo la acción de un catalizador ácido, los más utilizados son el ácido sulfúrico, sulfónico, clorhídrico y fosfórico, para producir metil éster y agua [15]. La reacción es lenta, requiere temperaturas y presiones altas, demanda grandes cantidades de alcohol, produce efluentes ácidos contaminantes y se ve afectada fuertemente por la presencia de agua, en este caso se hace necesario un proceso de decantación o centrifugación como postratamiento [30, 32].

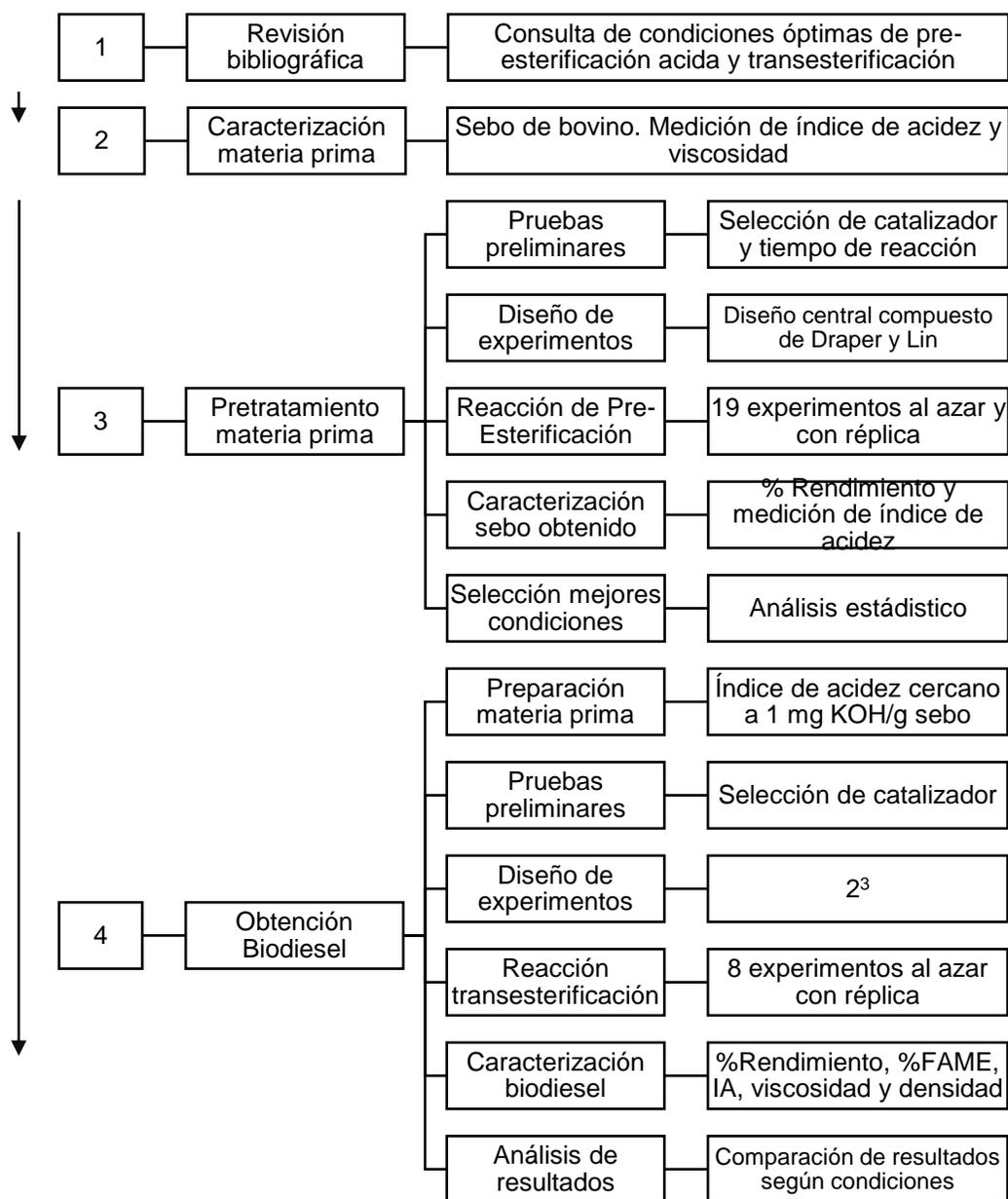
1.2.2 Transesterificación alcalina En la reacción de transesterificación (Ver anexo C) una mol de triglicéridos bajo calentamiento reacciona con tres moles de

alcohol, como metanol o etanol, bajo la acción de un catalizador, comúnmente alcalino como KOH o NaOH, para producir tres moles de alquilésteres y una mol de glicerina como subproducto, dos fases inmiscibles [13, 25, 27, 33, 34]. Las principales variables que afectan el rendimiento, conversión y cinética de la reacción son: la calidad de la materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el sistema catalítico, la temperatura y la agitación [30].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DIAGRAMA DEL RESUMEN DE LA METODOLOGÍA

Figura 2. Diagrama de las etapas de investigación.



2.2 CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA

Se seleccionó el aceite de sebo de bovino como materia prima de trabajo, fue obtenido por medio de la empresa HARINAGRO S.A., para favorecer su conservación y evitar su oxidación se procedió a almacenar en un recipiente cerrado y oscuro; posteriormente se le midió el índice de acidez por duplicado por medio de la Norma UNE ISO 660 (Ver anexo D) para aceites y grasas de origen animal y vegetal con dos concentraciones de solución patrón de KOH diferentes. Adicionalmente se le determinó la viscosidad por medio de un equipo BROOKFIELD PROGRAMMABLE DV-II+RHEOMETER y punta SC4-18 a un temperatura aproximada de 50°C para garantizar la homogenización completa del aceite, esta medición se realizó con el fin de saber si cambia después de la reacción de pre-esterificación ácida.

2.3 PRETRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA: PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA

2.3.1 Pruebas preliminares Las pruebas preliminares se realizaron con el fin de determinar el efecto del tiempo de reacción en el índice de acidez obtenido después de la reacción de pre-esterificación. Además se probaron dos catalizadores diferentes (Ácido sulfúrico y ácido fosfórico) y se hicieron algunas variaciones en las condiciones de temperatura, cantidad de catalizador y relación molar metanol: sebo. No se realizaron replicas a las pruebas preliminares y se les midió el índice de acidez por duplicado a cada una de ellas.

2.3.2 Diseño de experimentos Se eligió la metodología de superficie de respuesta de Draper y Lin, el cual es un diseño central compuesto reducido de segundo orden donde los puntos axiales y centrales se obtienen de la misma manera que el diseño central compuesto común y la parte factorial se hace a partir

de un factorial fraccionado. Este diseño trae ventajas por su economía pero en ocasiones no se notan algunos efectos que podrían ser de gran interés [35].

Se tuvieron en cuenta cuatro parámetros: la relación molar alcohol: sebo, la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. Se hicieron tres replicas en el punto central que sirven para obtener la magnitud del error experimental y la distancia de los puntos axiales al origen fue de $\alpha=1,68179$.

Los puntos para cada parámetro se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Puntos para cada parámetro del diseño experimental de la reacción de pre-esterificación acida.

Relación molar metanol:sebo [mol M/mol S] R_i	Concentración de catalizador [p AS/p S] C_{ci}	Temperatura [°C] T_i	Tiempo [min] T_i
$R_{\alpha-}=4,98$	$C_{c\alpha-}=0,83$	$T_{\alpha-}=46,60$	$t_{\alpha-}=99,55$
$R-1=6$	$C_{c-1}=1$	$T-1=50$	$t-1=120$
$R_0=7,5$	$C_{c0}=1,25$	$T_0=55$	$t_0=150$
$R+1=9$	$C_{c+1}=1,5$	$T+1=60$	$t+1=180$
$R_{\alpha+}=10,02$	$C_{c\alpha+}=1,67$	$T_{\alpha+}=63,41$	$t_{\alpha+}=200,45$

Los puntos seleccionados se adoptaron con base en las pruebas preliminares y la literatura [10, 15, 36, 37]. Se deben realizar 19 experimentos, para asegurar la reproducibilidad de las respuestas se realizó replica a cada experimento y se hicieron de manera aleatoria para darle objetividad al proceso (Ver anexo E) [33].

2.3.3 Reacción de pre-esterificación catalizada por acido Todas las pruebas se realizaron en un balón de vidrio de 250 ml, bajo agitación constante de 500 rpm, en un baño maría a la temperatura deseada y con reflujo para evitar la pérdida de alcohol. Se pesaron 50 g de sebo aproximadamente y se precalentaron hasta obtenerlo totalmente líquido; el metanol y el ácido sulfúrico se añadieron al balón en las cantidades correspondientes previamente mezclados. Al finalizar el tiempo

de reacción, se detuvo la agitación y se procedió a dejar la mezcla en un embudo de decantación, después de 2 horas se eliminó la fase líquida formada y se hicieron 5 lavados con agua destilada caliente, a 90°C aproximadamente, al sebo de bovino pre-esterificado obtenido. Se midió el pH al último lavado para conocer si la fase de agua separada era neutral (pH=7). Por último se calentó el aceite en un vaso de precipitado a una temperatura aproximada a los 110°C por 1 hora con el fin de eliminar el agua presente. En la figura 3 se muestra el montaje experimental utilizado.

Figura 3. Montaje experimental.



2.3.4 Caracterización del sebo pre-esterificado Después de la reacción y su posterior proceso, se envasó el sebo de bovino y se dejó solidificar completamente, se pesó y se determinó su porcentaje de rendimiento con respecto al sebo pesado inicialmente, luego se procedió a medirle el índice de acidez dos veces para cada experimento.

2.3.5 Selección de las mejores condiciones de reacción Se utilizó STATGRAPHICS como herramienta estadística para hacer análisis de varianza, determinar la regresión y la combinación óptima de condiciones donde se obtiene menor índice de acidez, obtener el diagrama de pareto, las gráficas de los efectos

y de su interacción. Se realizó un análisis de la influencia de cada parámetro, se seleccionaron las combinaciones donde el índice de acidez fue cercano a 1 mg KOH/sebo y se les midió la viscosidad, finalmente se seleccionó solo una combinación.

2.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL: TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA

2.4.1 Preparación de la materia prima Se pre-esterificaron, con ácido sulfúrico, 1300g de sebo en doce lotes por medio de las condiciones elegidas como óptimas en la etapa anterior: relación molar metanol: sebo de 7,5:1, cantidad de catalizador de 1,25% p/p, temperatura de 63°C y tiempo de reacción de 150 min. Al sebo pre-esterificado obtenido se le calculó el % de rendimiento, se almacenó por 3 semanas, se le midió seis veces el índice de acidez y se aseguró que fuera cercano a 1 mg KOH/g sebo para poder pasar al proceso de obtención de biodiesel. Además se le midió viscosidad de la misma manera que al sebo no tratado y se le calculó el porcentaje de FAME por medio de cromatografía gaseosa como se describirá en el apartado 3.4.5.

2.4.2 Pruebas preliminares Las pruebas preliminares de transesterificación alcalina se realizaron con tres catalizadores diferentes: KOH, NaOH y metilato de sodio a las mismas condiciones de relación molar metanol: sebo esterificado (6:1), cantidad de catalizador (0,5%p/p), temperatura (60°C) y tiempo (2 horas) con el fin de determinar con cual se obtienen mayores % de rendimiento de Biodiesel/Sebo de bovino esterificado y % de FAME, además se realizaron dos reacciones con NaOH a diferentes temperaturas. Todas se realizaron utilizando metanol como alcohol a 60°C de temperatura y 2 horas de tiempo de reacción.

2.4.3 Diseño de experimentos Se decidió estudiar la influencia de tres parámetros: relación molar metanol:sebo pre-esterificado, cantidad de catalizador

y tipo de catalizador (KOH o metilato de sodio); con dos puntos en cada uno. Finalmente el diseño de experimentos elegido fue un factorial 2^3 , obteniéndose 8 pruebas cada uno con su réplica para un total de 16 experimentos (Ver Anexo E). Las condiciones elegidas fueron consultadas en la bibliografía y se resumen en la tabla 4 [9, 12, 13, 20, 25, 26, 38, 39, 40, 41, 42].

Tabla 4. Condiciones de reacción de transesterificación alcalina para el sebo de bovino residual pre-esterificado.

Parámetro	Condiciones
Relación molar metanol: sebo esterificado	6:1 / 9:1
Cantidad de catalizador [%p/p]	0,5 / 1,0
Tipo de catalizador	KOH / Metilato de Sodio

2.4.4 Reacción de transesterificación alcalina de sebo pre-esterificado La reacción de transesterificación del sebo pre-esterificado se llevó a cabo en un reactor discontinuo de 250 ml acoplado a un condensador de reflujo y una plancha de calentamiento sobre un baño maría a una temperatura de 60°C y agitación constante de 500 rpm. En cada experimento se pesaron aproximadamente 50g de sebo pre-esterificado y secó en una estufa durante una hora a 105°C, simultáneamente se disolvió el catalizador en el metanol y se agitó durante 20 min, posteriormente se adicionó el alcohol con el catalizador ya disuelto en el sebo pre-esterificado seco. Todas las reacciones se realizaron a un tiempo de reacción de 2 horas para asegurar reacción completa, después de terminada la transesterificación se procedió a dejar decantar la mezcla en un embudo durante 20 horas aproximadamente, se separó la fase inferior y se registró su peso, la fase superior (biodiesel) se lavó con una solución acidulada de 2ml de H_3PO_4 (al 10%)/1000ml hasta obtener un pH de 7 en el agua residual, seguidamente se centrifugó a 4500rpm por 5 min y se secó durante dos hora y media en una estufa a 105°C; por último se pesó y se almacenó en frascos ámbar de 60 ml. Se utilizó el mismo montaje experimental de la reacción de pre-esterificación ácida.

2.4.5 Caracterización del biodiesel obtenido Se determinó el % rendimiento de acuerdo al peso del biodiesel obtenido con respecto al sebo pre-esterificado pesado antes de la reacción. Se determinó el contenido de metil ésteres de ácidos grasos según lo establece la norma EN 14103 (Ver anexo F) con un cromatógrafo de gases AGILENT TECNOLOGIES 7890A con un detector FID a una temperatura de 250°C, flujo de aire de 400mL/min, flujo de hidrógeno de 30mL/min y flujo de helio de 25mL/min, un inyector modo split a una temperatura de 250°C, 24 psi de presión, flujo total de 22,04mL/min y flujo de purga de 3mL/min, y un autoinyector con un volumen de inyección de 1uL que hizo dos veces 4 lavados con el solvente Diclorometano y 4 lavados con el solvente heptano y se hicieron 6 bombeos en la muestra; con una columna DB-WAX de longitud 30m, diámetro de 0,25 mm, espesor de 0,25um y flujo de 1,7309mL/min, con una rampa de calentamiento que entra a 150 °C y permanece durante 1min, sube 10°C/min hasta 210°C y permanece 10min y finalmente sube 15°C/min hasta 250°C y permanece 5min teniendo como tiempo total 24,67 min, cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado en el cromatógrafo [9, 33]. Se midió el índice de acidez según la norma EN 14104 (Ver anexo G), la viscosidad con el mismo instrumento utilizado para el sebo pero en este caso a 40°C, la densidad por medio de un picnómetro y el poder calorífico con una bomba calorimétrica Parr 6000 para la muestra de biodiesel con la mejor combinación de %FAME y % de rendimiento.

2.4.6 Análisis de los resultados obtenidos Se estudió la influencia de los parámetros elegidos en el %FAME y en el % de rendimiento del biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación alcalina.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA

El índice de acidez obtenido del sebo de bovino fue de 38,13 mg KOH/g sebo, este valor es muy superior al reportado por Rivera et al. (4,8 mg KOH/g sebo) y Marques, K. (3,3 mg KOH/g sebo), sin embargo Violin et al. encontró un índice de acidez cercano a 28,85 mg KOH/g sebo [9, 16, 21]. Las diferencias observadas en el índice de acidez con respecto a la literatura puede ser debido a la interacción de la materia prima con el medio ambiente y a las condiciones climatológicas que fue expuesta, a la genética en este caso del bovino que se traduce en una variación significativa en la composición de ácidos grasos libres, al tiempo y condiciones de almacenamiento como temperatura y humedad, y a una menor calidad de la materia prima ya que el sebo de bovino utilizado no tenía un pretratamiento sino simplemente había sufrido un proceso de fundición [43]. El alto índice de acidez obtenido supera el límite aconsejable para realizar la transesterificación, es por esto que se hace necesario un pretratamiento para su disminución, además se pudo notar este sebo residual tiene un olor desagradable y cuando es expuesto a temperaturas menores a 45°C aproximadamente se solidifica dificultando el trabajo. La viscosidad medida al sebo a 50°C inicialmente fue de 35,78 mm²/s y las demás características se pueden ver en la ficha suministrada por Harinagro (Ver Anexo H).

3.2 PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA

3.2.1 Pruebas preliminares En la tabla 5 se muestran los resultados de índice de acidez obtenidos para las pruebas preliminares.

Por medio de las muestras 1, 2 y 3 llevadas a cabo a las mismas condiciones solo con diferencia del tiempo, se pudo comprobar que el tiempo de reacción afecta el resultado de índice de acidez del sebo pre-esterificado, esto también se pudo confirmar a través de las muestras 4 y 5. Debido a que a un tiempo de reacción de 1 hora no se obtuvo un índice de acidez cercano al objetivo se decidió establecer como tiempo mínimo 2 horas. También se pudo comprobar a través de los experimentos 4 y 5 que a bajas relaciones molares, bajas concentraciones de catalizador y bajas temperaturas no se obtienen buenos resultados incluso a tiempos largos de reacción.

Tabla 5. Resultados obtenidos en las pruebas preliminares de pre-esterificación.

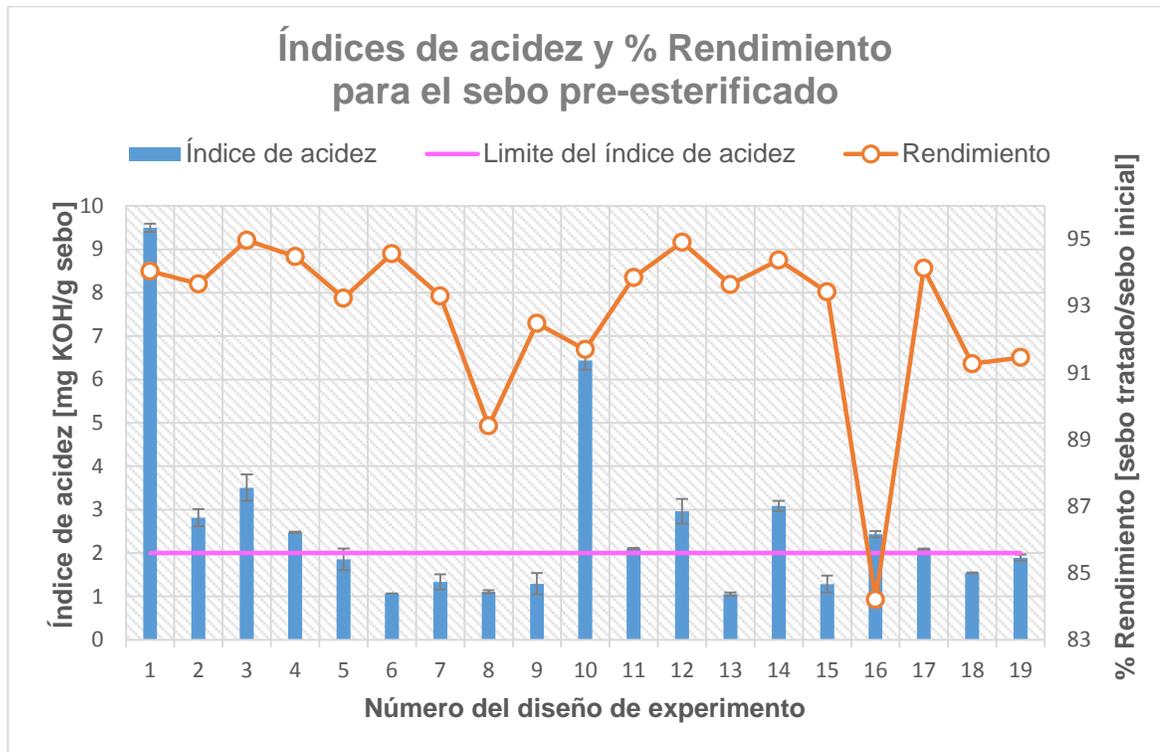
No.	Sebo [g]	Relación molar	Catalizador [%]	Tipo de Catalizador	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Índice de acidez [mgKOH/gsebo]
0	<i>Sebo sin tratar</i>						38,13
1	50,0570	6:1	1	H ₂ SO ₄	4	60	1,44
2	50,0223	6:1	1	H ₂ SO ₄	2	60	2,85
3	50,3695	6:1	1	H ₂ SO ₄	1	60	8,21
4	50,1799	4,5:1	0,5	H ₂ SO ₄	4	45	7,81
5	50,0856	4,5:1	0,5	H ₂ SO ₄	2	45	14,71
6	50,1902	10:1	1,25	H ₂ SO ₄	3	55	1,06
7	50,0140	7,5:1	1,7	H ₂ SO ₄	3	55	1,06
8	50,7766	10:1	1,25	H ₃ PO ₄	3	55	32,12
9	50,1751	7,5	1,7	H ₃ PO ₄	3	55	40,45

Por medio de las muestras 6, 7, 8 y 9 se pudo establecer que el ácido sulfúrico permite una reducción significativa del índice de acidez comparado con el ácido fosfórico que solo lo logra bajar, en cierta medida, a elevadas relaciones molares de metanol: sebo e incluso a las condiciones de la reacción 9 no sucede ninguna disminución dando a entender que la reacción no ocurrió o que requiere mayor tiempo de reacción. Por esta razón se eligió el ácido sulfúrico como catalizador en la reacción de pre-esterificación.

De manera cualitativa se pudo observar que el sebo de bovino después de la reacción de pre-esterificación y mientras se realizaba la etapa de decantación en el embudo se solidificó, es por esto que se decidió que esta etapa no sobrepasara las 2 horas; además se formaron dos fases: la del sebo pre-esterificado que se solidifica cuando se enfría y una fase de color oscuro que permanece totalmente líquida indicando que algo de glicerina se produjo y que pueden haber residuos de metanol, entonces se acordó cuantificar.

3.2.2 Análisis del sebo de bovino pre-esterificado obtenido Para cada uno de las muestras obtenidas de sebo de bovino pre-esterificado se obtuvieron los resultados, expuestos en la figura 4 (para ver en detalle diríjase al Anexo I), de rendimiento de reacción (línea naranja) e índice de acidez (barras azules), siendo éste el parámetro de interés y buscando que fuera menor a 2 mg KOH/g sebo (línea rosada). Los resultados se compararon con estudios de pre-esterificación ácida pero usando otras materias primas debido a que esta información no se encontró para este tipo de sebo.

Figura 4. Resultados de los índices de acidez y rendimientos obtenidos del sebo de bovino residual en la reacción de pre-esterificación.



Los experimentos 5, 6, 7, 8, 9, 13, 15, 18 y 19 cumplieron con el objetivo de obtener un índice de acidez menor a 2 mg KOH/g sebo, sin embargo el resultado de los experimentos 5, 18 y 19 (la reproducibilidad del 18 y 19 se comparan junto con el 17 al ser los experimentos de los puntos centrales del diseño) no presentaron buena reproducibilidad. Los experimentos 6 (relación molar metanol:sebo 9:1, 1% de catalizador, 60°C de temperatura y 180 min de tiempo), 8 (relación molar metanol:sebo 9:1, 1,5% de catalizador, 60°C de temperatura y 120 min de tiempo) y 13 (relación molar metanol:sebo 7,5:1, 1,25% de catalizador, 63°C de temperatura y 150 min de tiempo) fueron elegidos como los mejores por obtener índices de acidez cercanos a 1 mg KOH/g sebo y porque presentaron buena reproducibilidad con errores estándar menores a 0,04; además bajo estas condiciones se obtuvieron rendimientos de 90% como mínimo. Se pudo verificar que el rendimiento solo se ve afectado por el tiempo, a mayor tiempo mayor

rendimiento de reacción, sin embargo su influencia no es muy significativa y los valores estuvieron en un rango de 83-97%, se deduce que en general la mayor pérdida se presenta en la etapa de separación de fases y de lavado, y en los momentos donde el sebo se traspasa de un recipiente a otro ya que se queda pegado a las paredes por su solidificación.

Los máximos índices de acidez obtenidos fueron de 9,50 mg KOH/g sebo para una relación molar de 6:1, 1%p/p de catalizador, 50°C de temperatura y 120 min de tiempo (experimento 1), y de 6,44 mg KOH/g sebo con una relación molar de 5:1, 1,25%p/p de catalizador, 55°C de temperatura y 150 min de tiempo (experimento 10); estos malos resultados se refieren a bajas relaciones molares de metanol:sebo utilizadas dando a entender que no se neutralizaron todos los ácidos grasos libres presentes en el sebo. A pesar de esto, la pre-esterificación ácida resultó ser un excelente pretratamiento para el sebo de bovino residual utilizado porque en todos los casos logró disminuir su índice de acidez y obtener altos rendimientos.

En la tabla 6 se expone el análisis de varianza ANOVA, donde se puede obtener la influencia de los parámetros en el resultado, a valores de P menores a 0,05 indica que el parámetro es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95%, se puede observar que en este caso 11 efectos presentan un valor de P menor a 0,05 (en color rojo).

Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) para el índice de acidez del sebo de bovino residual pre-esterificado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación molar	26,4403	1	26,4403	203,4300	0,0000
B:% catalizador	0,7361	1	0,7361	5,6600	0,0264
C:Temperatura	21,5876	1	21,5876	166,1000	0,0000
D:Tiempo	1,3212	1	1,3212	10,1700	0,0042
AA	14,2117	1	14,2117	109,3500	0,0000
AB	1,0014	1	1,0014	7,7000	0,0110
AC	11,2383	1	11,2383	86,4700	0,0000
AD	2,3557	1	2,3557	18,1200	0,0003
BB	1,8193	1	1,8193	14,0000	0,0011
BC	9,6597	1	9,6597	74,3200	0,0000
BD	0,0500	1	0,0500	0,3900	0,5413
CC	0,2545	1	0,2545	1,9600	0,1757
CD	6,4977	1	6,4977	49,9900	0,0000
DD	0,0145	1	0,0145	0,1100	0,7417
Bloques	0,0037	1	0,0037	0,0300	0,8676
Error total	2,8593	22	0,1300		
Total (corr.)	157,4050	37			

El modelo ajustado se muestra a través de la ecuación (1), con un R-cuadrado igual a 98,18% y un error estándar de 0,36, indicando que aproximadamente el 98% de los datos experimentales son compatibles con los datos del modelo ajustado, a pesar de ser un valor cercano a 100% el modelo no se ajusta completamente indicando que posiblemente el polinomio que más se ajuste sea de un grado mayor.

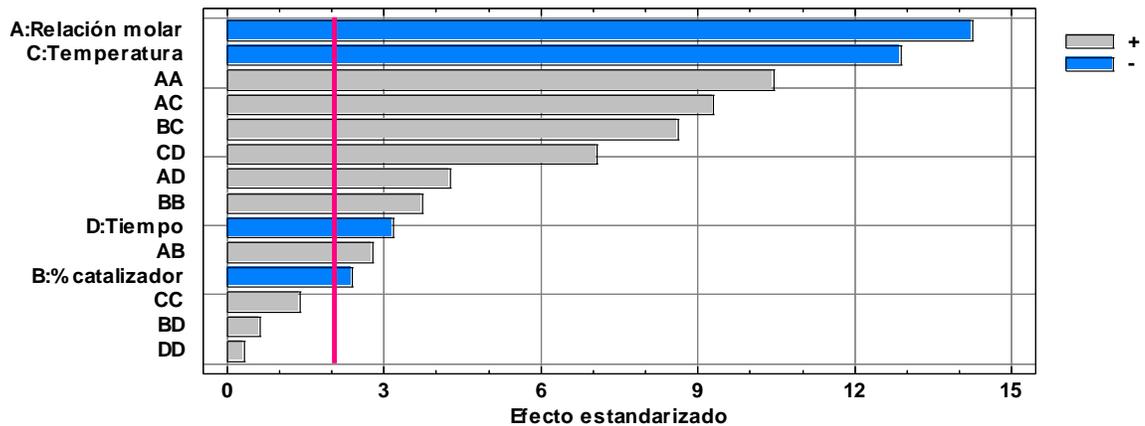
$$\begin{aligned}
 IA = & 210,21 - 15,33R_i - 55,20Cc_i - 2,86T_i - 0,37t_i + 0,33R_i^2 + 1,04R_iCc_i \\
 & + 0,11R_iT_i + 0,01R_it_i + 4,19Cc_i^2 + 0,62Cc_iT_i - 0,01Cc_it_i + 3,92 \\
 & * 10^{-3}T_i^2 + 4,25 * 10^{-3}T_it_i + 2,60 * 10^{-5}t_i^2
 \end{aligned}$$

R_i : relación molar, C_{Ci} : % catalizador, T_i : Temperatura, t_i : tiempo

Ecuación (1)

En la figura 5 se obtiene el diagrama de pareto donde se puede ver mejor la influencia de los parámetros, todos los que se encuentran después de la línea rosada tienen influencia en el resultado, los de color azul disminuyen el índice de acidez y los de color gris lo aumentan.

Figura 5. Diagrama de pareto para el índice de acidez del sebo de bovino residual pre-esterificado.

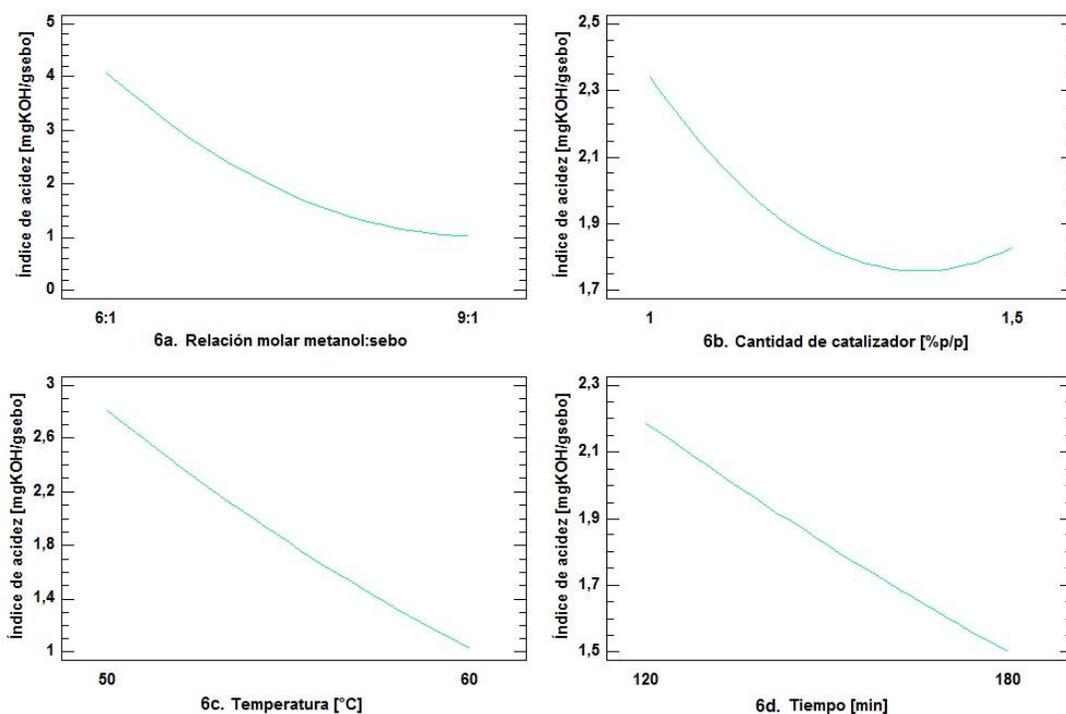


Puede observarse que todos los parámetros individuales tienen influencia en la disminución del índice de acidez, sin embargo la relación molar metanol: sebo y la temperatura son los parámetros que más hacen que cambie el resultado. Kostic et al. encontró, por medio de la optimización de un proceso de pretratamiento del aceite proveniente de residuos de huesos de ciruela, que la relación molar metanol: aceite fue el factor con mayor influencia en la disminución del índice de acidez y Pasqualino, al optimizar el proceso de producción de biodiesel a partir de *Cynara cardunculus*, recomendó altas relaciones molares metanol: aceite para alcanzar un índice de acidez cercano a 1 mg KOH/g aceite, y que para reducir el consumo de metanol al mínimo eran necesarias altas concentraciones de

catalizador sin embargo en nuestro caso se recomienda aumentar la temperatura [10, 43].

En la figura 6 se observan las gráficas de los efectos de los parámetros individuales en el resultado del índice de acidez, la 6a representa el índice de acidez vs la relación molar metanol: sebo, la 6b el índice de acidez vs la cantidad de catalizador, la 6c el índice de acidez vs la temperatura de reacción y 6d el índice de acidez vs el tiempo de reacción. A través de la figura 6a, se puede apreciar que a mayores relaciones molares metanol: sebo, se obtienen índices de acidez menores esto gracias a que su exceso favorece la reacción hacia los productos y se aumenta la solubilidad del aceite, sin embargo la relación molar en su máximo valor tiene tendencia a entrar en equilibrio, atribuyéndose el aumento de la cantidad de metanol en la desactivación del catalizador [31].

Figura 6. Efecto en el índice de acidez con respecto a la relación molar metanol:sebo (6a), cantidad de catalizador (6b), temperatura (6c) y tiempo (6d).



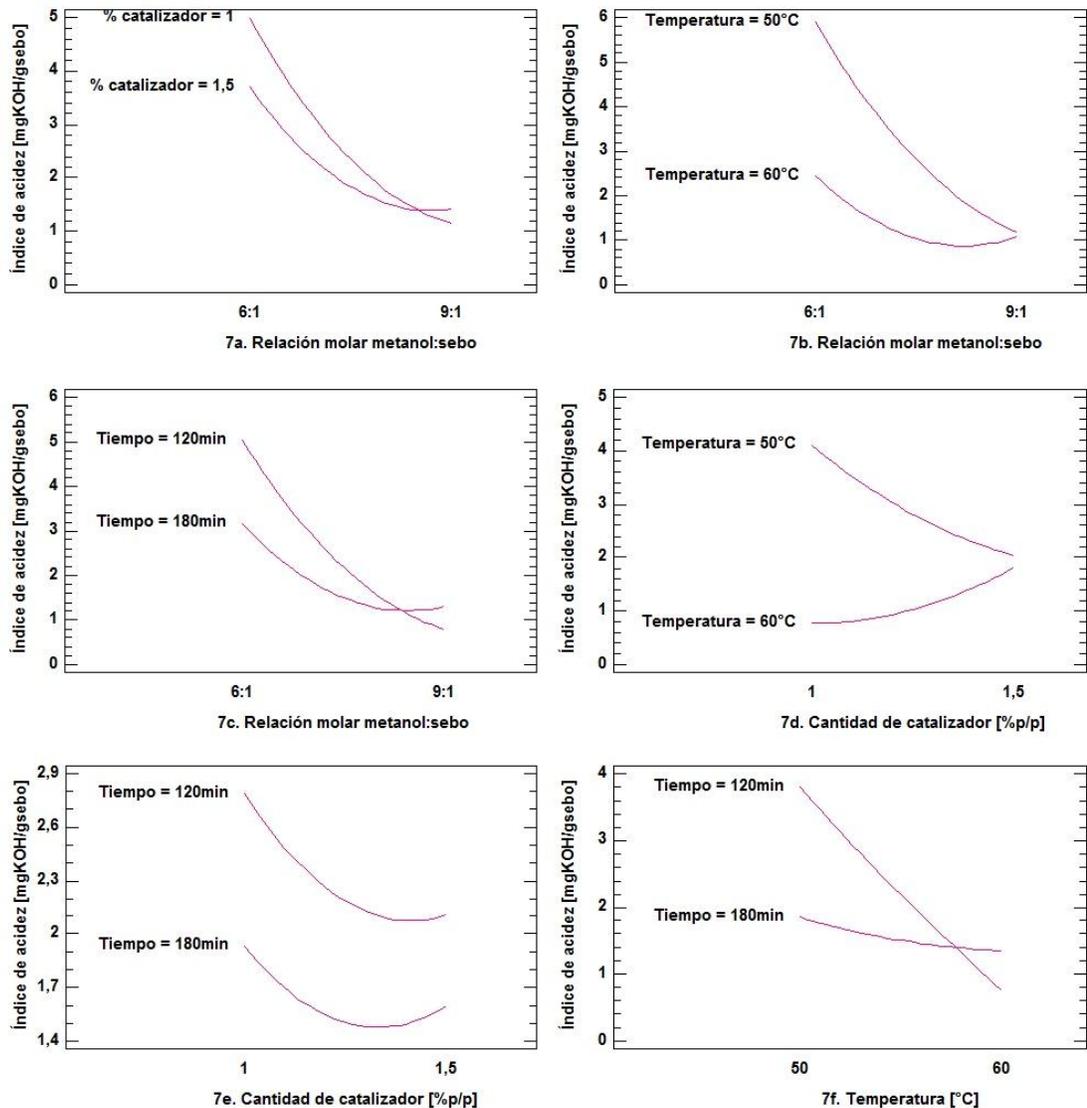
En la figura 6b se puede observar que al aumentar la concentración de catalizador, en este caso ácido sulfúrico, hasta su punto óptimo se disminuye el índice de acidez pero después de éste empieza a aumentar, se infiere que el exceso de catalizador puede llegar a contaminar el producto final degradándolo o incluso produciendo sulfonación [44]. Dalla et al., utilizando materias primas alternativas y de alto índice de acidez, descubrió que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, la acidez decrece con mayor velocidad, no obstante al hacer un aumento adicional se alcanza el equilibrio; por otro lado García encontró, a través del pretratamiento de un aceite con alto contenido de ácidos grasos libres, que un incremento de la cantidad de catalizador aumenta la velocidad de reacción sin embargo solo es válido hasta un punto después del cual no es conveniente seguirlo haciendo [45, 46].

A través de la figura 6c y 6d se observa que a mayor temperatura y mayor tiempo de reacción disminuye el índice de acidez y caso contrario al del metanol, estos dos parámetros tienen tendencia a seguirlo disminuyendo. La temperatura aumenta la solubilidad del aceite y disminuye su viscosidad eliminando las restricciones de difusión y facilitando la homogenización de la mezcla; el tiempo asegura la neutralización completa de los ácidos grasos libres [31, 47].

En la figura 7 se puede ver la influencia de la interacción entre cada uno de los parámetros individuales; la 7a representa el índice de acidez vs la combinación entre la relación molar metanol: sebo y la cantidad de catalizador, la 7b el índice de acidez vs la combinación entre la relación molar metanol: sebo y la temperatura, la 7c el índice de acidez vs la combinación entre la relación molar metanol: sebo y el tiempo, la 7d el índice de acidez vs la combinación entre la cantidad de catalizador y la temperatura, la 7e el índice de acidez vs la combinación entre la cantidad de catalizador y el tiempo y la 7f el índice de acidez vs la combinación entre la temperatura y el tiempo. Mediante las figuras 7a, 7b y 7c, se puede observar que al aumentar la relación molar metanol: sebo y

mantener baja la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo, el índice de acidez disminuye, sin embargo al aumentar la relación molar pero mantener alta la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo, el índice de acidez tiene una pequeña tendencia a dejar de bajar y empezar a aumentar. Banani et al. expone que a bajas concentraciones de ácido sulfúrico y bajas relaciones molares no hubo efectos significativos en la disminución del índice de acidez en residuos de aceite de fritura coincidiendo con éste estudio, sin embargo existe una diferencia con lo escrito por Jayasinghe et al., el cual dice que a bajas concentraciones de catalizador e incluso relaciones de metanol: aceite altas no se reduce el índice de acidez en un aceite de jatropha con alto contenido de ácidos grasos libres [48, 49]. Chai et al. encontró que al aumentar la cantidad de metanol disminuye el índice de acidez pero no se ve muy favorecido a bajas temperaturas en un proceso de escalamiento del pretratamiento de esterificación, por el contrario Kostic et al. observó que el efecto de la temperatura es casi insignificante en cantidades bajas de metanol, sin embargo no concuerda con el resultado de este estudio que demuestra una necesidad de temperatura alta para relaciones molares bajas [43, 44].

Figura 7. Efecto de la interacción entre los parámetros sobre el índice de acidez.



Además se puede observar en la figura 7d que al aumentar la concentración del catalizador y mantener baja la temperatura disminuye el índice de acidez; caso contrario sucede al aumentar la concentración del catalizador pero mantener alta la temperatura. Kostic et al. encontró que el efecto de la temperatura es más pronunciado en bajas cantidades de catalizador y también concluyó que a altas cantidades de catalizador, la temperatura pierde su significancia, esto se puede

corroborar a través de este estudio y a través de la optimización hecha por Pasqualino [10, 30, 43]. A través de la figura 7e se puede observar que al aumentar la concentración de catalizador independientemente del tiempo, el índice de acidez empieza a disminuir llegando a un punto en el cual empieza a aumentar.

Finalmente se puede ver por medio de la figura 7f que a más tiempo de reacción y menor temperatura el índice de acidez tiene tendencia lineal a disminuir y al aumentar el tiempo pero a una temperatura más alta el índice de acidez disminuye pero con una influencia mucho menor. Cardeño et al. encontró que un aumento de temperatura en función del tiempo favorece la disminución del índice de acidez concordando con lo mostrado en la gráfica en su primera parte, sin embargo esta influencia se hace más pequeña a una temperatura determinada, lo que se infiere es que a medida que pasa el tiempo y debido a la formación elevada de agua esta se acumula desplazando el equilibrio de la reacción gracias a su reversibilidad [50]. García y Kombe et al. encontraron que a mayor temperatura se favorece la cinética de la reacción aumentando las constantes cinéticas y por consiguiente la velocidad del proceso, esto puede observarse en la etapa final de la figura donde se obtienen mejores índices de acidez incluso a menor tiempo de reacción [46, 51].

En la tabla 7 se exponen los puntos óptimos experimentales y el ajustado por el modelo de la reacción de pre-esterificación catalizada por ácido. Los datos optimizados buscan la disminución del índice de acidez, como se encontraron varios resultados que permitían la meta de disminuirlo a 2 mg KOH/g sebo se decidió tomar los puntos donde el índice de acidez fuera lo más bajo posible, es decir que el resultado estuviera cercano a 1 mg KOH/g sebo.

Tabla 7. Comparación puntos óptimos experimentales y ajustado al modelo obtenidos en la reacción de pre-esterificación.

Experimental					Ajustado al modelo				
Condiciones				Resultados	Condiciones				Resultado
Ri	Cci	Ti	ti	IA	Ri	Cci	Ti	ti	IA
9:1	1	60	180	1,07					
9:1	1,5	60	120	1,11	8,30:1	1,02	56,80	127,55	1,0
7,5:1	1,25	63	150	1,05					

El punto óptimo ajustado por el modelo no coincide perfectamente con los puntos experimentales elegidos como óptimos. Se concluye con esto que la metodología utilizada generó un modelo que se ajusta aunque no de manera completa.

Buscando disminuir el consumo de metanol y el tiempo de reacción para evitar altos costos en el proceso, además asegurar la no contaminación por parte del catalizador, una menor viscosidad (Ver anexo J), un buen rendimiento de reacción y menor residuo. Se eligió finalmente como punto óptimo una relación molar metanol:sebo 7,5:1, concentración de catalizador de 1,25 %p/p, temperatura de 63°C y 150 min de tiempo (experimento #13).

3.3 TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA

Se obtuvieron 1200g de materia prima inicial para esta etapa, con un rendimiento de reacción de 92,83% y un índice de acidez de 1,00 mg KOH/g sebo. Comparando esto con la etapa anterior se obtiene una excelente reproducibilidad de los resultados. La viscosidad a 50°C estuvo alrededor de 21,49 mm²/s y fue obtenido un porcentaje de FAME de 24,25%, el cual es alto si se compara con otro estudio respecto a pre-tratamientos con aceite de palma como materia prima realizado por Avellaneda [15].

3.3.1 Pruebas preliminares En la tabla 8 se exponen los resultados de % de rendimiento y % de FAME de la reacción de transesterificación alcalina de sebo de bovino pre-esterificado.

Tabla 8. Resultados pruebas preliminares de transesterificación.

No.	Sebo [g]	Relación molar	Catalizador		Temperatura [°C]	%FAME	Rendimiento [%]
			Tipo	[%p/p]			
1	50,3850	6:1	KOH	0,5	60	89,51	87,46
2	50,1527	6:1	NaOH	0,5	60	90,70	74,24
3	50,2529	6:1	NaOH	0,5	50	90,26	84,34
4	50,2566	6:1	Metilato de sodio	0,5	60	89,67	91,73

Se puede observar que los menores rendimientos en la pruebas preliminares fueron obtenidos al utilizar NaOH como catalizador en las pruebas 2 y 3, esto puede deberse a que en estas reacciones la glicerina se solidificó completamente considerándose presencia de jabones y por esto la separación no fue la mejor sin embargo el porcentaje de FAME fue de los mayores, por esta razón se decidió no incluir el NaOH como catalizador en el diseño de experimentos sino utilizar metilato de sodio para tener una mejoría en el % de rendimiento, también se observó un color más opaco en el biodiesel producido a menor temperatura y además el aumento de temperatura favorece un poco el aumento en el contenido de metil ésteres, por esta razón se decidió mantener en 60°C la temperatura de reacción. La prueba 4 con el metilato de sodio presentó el mayor rendimiento pero la glicerina después de su almacenamiento presentó solidificación al contrario que con el KOH que se mantuvo totalmente líquida, siendo de gran interés este catalizador si se quisiera trabajar o recuperar este subproducto, en estos dos casos el %FAME fue prácticamente el mismo.

A través de estos resultados se decidió estudiar el KOH y metilado de sodio como catalizadores a una temperatura de 60°C y 2 horas de tiempo haciendo un leve aumento en la relación molar metanol: sebo pre-esterificado y en la cantidad másica de catalizador.

3.3.2 Análisis del biodiesel obtenido Para cada una de las muestras obtenidas se les analizó el rendimiento de la reacción (g Biodiesel obtenido/g sebo esterificado) y el contenido de metil ésteres. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9 (para ver en mayor detalle dirigirse al Anexo K).

Tabla 9. Resultados del biodiesel de sebo de bovino residual pre-esterificado obtenido en la reacción de transesterificación alcalina.

No.	Relación molar	% catalizador	Tipo catalizador	Rend.	Promedio rend.	% FAME	Promedio %FAME
		%p/p		%	%		%
4	6:1	0,5	KOH	85,44	86,45	91,92	89,94
16	6:1	0,5	KOH	87,46		87,96	
2	6:1	1	KOH	80,03	80,38	90,28	90,66
6	6:1	1	KOH	80,72		91,04	
1	9:1	0,5	KOH	89,57	89,32	91,61	91,07
5	9:1	0,5	KOH	89,07		90,54	
3	9:1	1	KOH	80,63	79,04	91,77	91,51
7	9:1	1	KOH	77,44		91,25	
9	6:1	0,5	Metilato Na	77,48	83,54	90,64	90,37
15	6:1	0,5	Metilato Na	89,60		90,10	
8	6:1	1	Metilato Na	68,22	65,90	91,67	91,19
13	6:1	1	Metilato Na	63,59		90,70	
11	9:1	0,5	Metilato Na	89,86	88,44	90,87	90,28
12	9:1	0,5	Metilato Na	87,03		89,70	
10	9:1	1	Metilato Na	89,89	90,12	91,61	90,85
14	9:1	1	Metilato Na	90,34		90,09	

En cuanto al rendimiento, la relación molar y % de catalizador son las variables que más influyen, se aumenta al aumentar la relación molar y al usar KOH como catalizador; las altas concentraciones de catalizador influyen la formación

de sales de ácidos grasos (jabón) dificultando el proceso de purificación y produciendo la pérdida de producto; por lo tanto se disminuye el rendimiento al aumentar la cantidad de catalizador. Lo anterior se confirma por medio del estudio hecho por Marques [9].

En las pruebas 8 y 13 el rendimiento (65,90%) obtenido fue el más bajo ya que en estos casos la glicerina se solidificó completamente debido a la interacción del catalizador con la humedad y con el dióxido de carbono a pesar que se utilizó metilato y este no forma agua en la reacción con el alcohol; sin embargo el % de FAME (91,19%) estuvo entre los mayores obtenidos concluyendo que no se presentó afectación de la pureza del producto [15]. En general, cuando se utilizó una concentración másica de 1% de catalizador se disminuyó el rendimiento, menos si se compara los experimentos 11 y 12 con 10 y 14 dando a entender que posiblemente la humedad de la materia prima también está afectando esta variable de respuesta; la recomendación es utilizar cantidades másicas bajas de catalizador de 0,5% para obtener buenos rendimientos, ya que gracias al pre-tratamiento utilizado el sebo no tiene un alto índice de acidez y así el catalizador no se gasta en la neutralización de los ácidos grasos libres sino que se aprovecha en la reacción de transesterificación.

Se pudo ver que los parámetros escogidos no tienen ninguna significancia estadística en el resultado de %FAME, sin embargo al aumentar la concentración de catalizador se nota un leve aumento del %FAME, esto se confirma mediante la investigación de Mendonça, sin embargo el encontró que el aumento de la relación molar también aumenta la pureza del biodiesel [42]. De acuerdo con los resultados, el mayor contenido de FAME (91,92%) fue obtenido en la muestra 4 (relación molar metanol: sebo pre-esterificado de 6:1 y 0,5%p/p de KOH) y su porcentaje de residuos es el más bajo, sin embargo su rendimiento es de lo más bajos y su reproducibilidad es menor comparada con las muestras 3 y 7 (relación molar metanol: sebo pre-esterificado 9:1 y 1%p/p de KOH) donde se obtuvo un

%FAME en promedio de 91,51% pero también presenta bajo rendimiento y alto porcentaje de residuos, si se compara con las condiciones óptimas utilizadas por Marques (relación molar metanol: sebo 9:1, concentración de KOH mayor a 2%p/p, 150 min de tiempo y temperaturas mayores a 60°C) donde obtuvo un %FAME de 98% se tendría que elevar la concentración de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción para mejorar los resultados y que se acerquen más a lo exigido por la norma [9]. Puede decirse que el %FAME fue relativamente alto gracias al alto contenido de metil ésteres inicialmente en el sebo pre-esterificado (24,25 %FAME).

Finalmente el punto escogido como óptimo (en rosado) por su mejor combinación de % de rendimiento (90,12%) y % FAME (90,85%) y con buena reproducibilidad fue el hecho a una relación molar metanol: sebo pre-esterificado de 9:1, usando 1%p/p de metilato de sodio como catalizador a 60°C de temperatura y 2 horas de tiempo de reacción. La densidad, viscosidad, índice de acidez y poder calorífico medidos como parámetros de referencia a este biodiesel se muestran a continuación en la tabla 10 y se comparan con los valores establecidos en la norma EN 14214.

Tabla 10. Propiedades del mejor biodiesel de sebo de bovino residual pre-esterificado obtenido en la reacción de transesterificación alcalina.

Parámetro	Unidades	Medición experimental	Limites norma EN 14214
Metil esterres	% m/m	90,85	> a 96,5
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	6,79	3,5-5
Densidad (15°C)	Kg/m ³	943,2	860-900
Índice de acidez	mg KOH/g	0,13	< a 0,5
Poder calorífico	KJ/Kg	39967,8	+ o - 39500

Además de no cumplir con el contenido de metil ésteres establecido por la norma, el biodiesel a partir de sebo de bovino presentó carencias por su alta viscosidad y alta densidad. Los valores de viscosidad y densidad encontrados puede dar a entender que la reacción no fue completa y que puede haber presencia de mono-glicéridos, di-glicéridos y triglicéridos que no reaccionaron, por consiguiente se requiere aumentar el tiempo de reacción para asegurar la conversión completa [13]. Finalmente, la transesterificación alcalina mostró ser un método eficiente en la transformación de triglicéridos en metil ésteres sin embargo se debe mejorar este proceso para que el biodiesel proveniente de sebo de bovino mejore sus características fisicoquímicas.

4. CONCLUSIONES

La pre-esterificación catalizada con ácido resultó ser un tratamiento eficiente en la disminución del índice de acidez del sebo de bovino residual ya que logró disminuirlo desde 38 mg KOH/g sebo a valores por debajo de 2 mg KOH/g sebo logrando así acondicionarlo como materia prima para la obtención de biodiesel. Los parámetros más significativos en este pretratamiento fueron la relación molar metanol: sebo y la temperatura de reacción.

El punto óptimo encontrado experimentalmente en el tratamiento del sebo de bovino residual por medio de la reacción de pre-esterificación con ácido es a una relación molar metanol: sebo de 7,5:1, una cantidad de catalizador (Ácido sulfúrico) de 1,25%p/p, temperatura de 63°C y 150 min de tiempo para obtener un índice de acidez cercano a 1 mg KOH/g sebo con un rendimiento del 93%, además al utilizar estas condiciones con una mayor cantidad se consiguió una excelente reproducibilidad.

Las condiciones óptimas encontradas experimentalmente para la obtención de biodiesel por medio de una reacción de transesterificación a partir de sebo de bovino residual pre-esterificado son a una relación molar metanol: sebo pre-esterificado de 9:1, 1%p/p de metilato de sodio como catalizador a una temperatura de 60°C y durante 2 horas para obtener un rendimiento Biodiesel/sebo pre-esterificado de 90,12%p/p y 90,85%p/p de contenido de metilésteres.

5. RECOMENDACIONES

Experimentar y analizar los resultados con metilato de potasio en la reacción de transesterificación alcalina.

Probar otras grasas animales como sebos provenientes de cerdo y pollo en la obtención de biodiesel para comparar con los resultados obtenidos en este estudio.

Estudiar y eliminar la humedad presente en el sebo aumentando el tiempo de secado del sebo pre-esterificado antes de la reacción de transesterificación con el fin de evitar la solidificación de la glicerina y por consiguiente el bajo rendimiento, además adicionar un sistema de agitación en esta etapa.

Utilizar métodos alternativos en la disminución del índice de acidez como la neutralización con álcali y comparar su efectividad y aspecto económico con la pre-esterificación ácida

Estudiar el uso de cosolventes, como el acetato de etilo, para mejorar la homogenización de la mezcla en las reacciones de pre-esterificación y transesterificación de sebo de bovino y permitir mayor transferencia de masa comprobando si estos ayudan a disminuir el tiempo de reacción.

Si se desea utilizar el biodiesel comercialmente, se recomienda destilarlo aunque este proceso aumentaría los costos de producción; se podría considerar este sebo tratado en la obtención de productos oleoquímicos.

Hacer un seguimiento de la estabilidad de oxidación del sebo y el biodiesel obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] HE, B. Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. no. 60, p. 570-586.
- [2] RINCÓN, L., JARAMILLO, J., CARDONA, C. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*. 2014. no. 69, p. 479-487.
- [3] BAREKATI-GOUDARZI, M., BOLDOR, D., NDE, D. In-situ transesterification of seeds of invasive Chinese tallow trees (*Triadica sebifera* L.) in a microwave batch system (GREEN) using hexane as co-solvent: *Biodiesel production and process optimization*. *Bioresource Technology*. 2016. no. 201, p. 97-104.
- [4] ACEVEDO, J., HERNÁNDEZ, J., VALDÉS, C., KUMAR, S. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia. *Bioresource Technology*. 2015. no. 188, p. 117-123.
- [5] ERYILMAZ, T., KADIR, M., CESUR, C., GOKDOGAN, O. Biodiesel production potencial from oil seeds in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. no. 58, p. 842-851.
- [6] BONET-RAGEL, K., CANET, A., BENAIGES, M., VALERO, F. Synthesis of biodiesel from high FFA alperujo oil catalysed by immobilised lipase. *Fuel*. 2015. no. 161, p. 12-17.

- [7] BOUAID, A., VÁZQUEZ, R., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. *Fuel*. 2016. no. 174, p. 54-62.
- [8] ULLAH, F., DONG, L., BANO, A., PENG, Q., HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. *Journal of the Energy Institute*. 2016. no. 89, p. 282-292.
- [9] MARQUES, Kátia. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado em Química. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. 2008. 128 p.
- [10] PASQUALINO, Jorgelina. *Cynara cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili. Department of Chemical Engineering. 2006. 184 p.
- [11] ADEWALE, P., DUMONT, M., NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. no. 45, p. 574-588.
- [12] ESPINOSA, M., CANIELAS, L., ARANDA, M., SCHMITT, C., ASSIS, R., RODRIGUES, S., ALVES, M., BASTOS, E. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel Processing Technology*. 2009. no. 90, p. 570-575.
- [13] TEIXEIRA, L., ASSIS, J., MENDONÇA, D., SANTOS, I., GUIMARÃES, P., PONTES, L., TEIXEIRA, J., Comparison between conventional and ultrasonic

preparation of beef tallow biodiesel. *Fuel Processing Technology*. 2009. no. 90, p. 1164-1166.

- [14] Refinería del Centro S.A. Procesos Industriales: descripción de los procesos, http://www.refineriadelcentro.com.ar/procesos_industriales.asp?pagina=procesos_industriales Consultado en marzo de 2016.
- [15] AVELLANEDA, Fredy. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament of Chemical Engineering. 2010. 216 p.
- [16] RIVERA, I., VILLANUEVA, G., SANDOVAL, G. Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática. *Grasas y Aceites*. 2009. no. 60, p. 468-474.
- [17] HATICE, T., TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. *Fuel*. 2013. no. 108, p. 793-796.
- [18] ZHENG, D., HANNA, M. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Bioresource Technology*. 1996. no. 57, p. 137-142.
- [19] PANNEER, D., VADIVEL, K. Performance and emission analysis of DI diesel engine fuelled with methyl esters of beef tallow and diesel blends. *Procedia Engineering*. 2012. no. 38, p. 342-358.

- [20] SILVA, A., DIAS, A., DI SOUZA, L., DA SILVA, V., LUZ, G., ARAÚJO, A. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 2015. no. 1, p. 21-27.
- [21] VIOLIN, J., PEREIRA, M., BELO, T., CAMPOS, F., CURVELO, N. Estudo da degradação do óleo de fritura e do sebo bovino utilizados como matérias-primas na produção de biodiesel. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, gás natural e biocombustíveis, http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4d_atahora_30_03_2015_17_16_24_idinscrito_1363_26af44bf585d3dd02b56277310a6ff59.pdf.
- [22] FEDEGAN, Federación Colombiana de Ganaderos. Estadísticas, <http://www.fedegan.org.co/estadisticas/> Consultado en marzo de 2016.
- [23] FEDEPALMA, Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, Informe diario de precios y mercados. Enero 22 de 2015. <http://web.fedepalma.org/sites/default/files/22-01-15.pdf>.
- [24] TEJADA, C., TEJEDA, L., VILLABONA, A., MONROY, L. Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. *Luna Azul*. 2013. no. 36, p. 10-25.
- [25] AREVALO, P., ULLOA, J., ASTUDILLO, S. Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina. *La Granja*. 2008. no. 8, p. 9-16.
- [26] LIU, S., WANG, Y., OH, J., HERRING, J. Fast biodiesel production from beef tallow with radio frequency heating. *Renewable Energy*. 2011. no. 36, p. 1003-1007.

- [27] NAWAZ, H., ASIF, M., QASIM, M., UR-REHMAN, A. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*. 2008. no. 87, p. 2961-2966.
- [28] FEDECOMBUSTIBLES, Federación Nacional de Combustibles de Colombia. Estadísticas: Información Estadística Sector Biocombustibles, http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm, Consultado en marzo de 2016.
- [29] Red Iberoamericana de aprovechamientos de residuos orgánicos en producción de energía. *Bioenergía: Fuentes, conservación y sustentabilidad*. Primera Edición. Colombia: Editores José Rincón y Electo Silva, 2014. 332p.
- [30] CASTRO, P., COELLO, J., CASTILLO, L. Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú. Lima: Soluciones Prácticas ITDG., 2007. 176 p.
- [31] MAZO, P., GALEANO, L., RESTREPO, G., RÍOS, L. Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional Vs microondas. *Scientia et Technica Año XIII*. 2007. no. 35, p. 461-465.
- [32] BENGOAGOROSTIZA, Paul. Síntesis de biodiesel mediante catálisis acida heterogénea a partir de mezclas de aceite y ácidos grasos. Tesis en Ingeniería Técnica Agrícola. Pamplona: Universidad Pública de Navarra. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. 2012. 51 p.
- [33] BARBOSA, N. Producción de biodiesel por transesterificación *in situ* a partir de semillas de higuera. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2012. 76 p.

- [34] LOAIZA, Francia. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla en la obtención de biodiesel. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2003. 118 p.
- [35] GUTIÉRREZ, H., DE LA VARA, R. Análisis y diseño de experimentos. Segunda Edición. México: McGraw-Hill Interamericana., 2008. 545 p.
- [36] SOLDI, R., OLIVEIRA, A., RAMOS, L., CÉSAR-OLIVEIRA, M. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2009. no. 361, p. 42-48.
- [37] DE ABREU, P., HIGARASHI, M., JUNIOR, A. Transesterificação com catálise ácida de resíduos de gordura de frango para produção de biodiesel: resultados preliminares. Resumos de 3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha, 2006.
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/gorduraanimal2_000g6vi7e1g02wx5ok0wtedt3d1d8m3v.pdf.
- [38] PRÁ, M., CUNHA, J., ABREU, P., HIGARASHI, M. Transesterificação alcalina de resíduos de gorduras animais para obtenção de biodiesel. I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais, Geração de Energia a partir de Resíduos de Animais, Florianópolis, 2009.
<http://sbera.org.br/sigera2009/downloads/obras/051.pdf>.
- [39] VIVAS, ANDREA. Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino. Tesis Pregrado en Química Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología, Escuela de Química. 2010. 135p.

- [40] ONER, C., ALTUN, S. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Applied Energy*. 2009. no. 86, p. 2114-2120.
- [41] CHUNG, K., KIM, J., LEE, K. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and Bioenergy*. 2009. no. 33, p. 155-158.
- [42] MENDONÇA, D., ANDRADE, H., GUIMARÃES, P., VIANNA, R., MENEGHETTI, S., PONTES, L., TEIXEIRA, L. Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology*. 2011. no. 92, p. 342-348.
- [43] KOSTIC, M., VELICKOVIC, A., JOKOVIC, N., STAMENKOVIC, O., VELJKOVIC, V. Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Management*. 2016. no. 48, p. 619-629.
- [44] CHAI, M., TU, Q., LU, M., YANG, Y. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology*. 2014. no. 125, p. 106-113.
- [45] DALLA, B., PISARELLO, M., QUERINI, C. (2005) Procesos de producción de biodiesel: uso de materias primas alternativas y de alta acidez. Instituto de Investigaciones en catálisis y petroquímica INCAPE. Universidad Nacional de Litoral. Santa Fe, Argentina, http://www.e-petroquimica.com/trabajos/procesos_de_produccion.pdf.

- [46] GARCÍA, MARIA. Diseño de una instalación de pretratamiento de aceites con alto contenido en ácidos grasos libres para producción de biodiesel. Proyecto en Ingeniería Química. Puerto Real: Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. 2007. 367p.
- [47] CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. 2001. no. 6, p. 1429-1436.
- [48] BANANI, R., YOUSSEF, S., BEZZARGA, M., ABDERRABBA, M. Waste frying oil with high levels of free fatty acids as one of the prominent sources of biodiesel production. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. no. 4, p. 1178-1185.
- [49] JAYASINGHE, T., SUNGWORNPATANSAKUL, P., YOSHIKAWA, K. Enhancement of pretreatment process for biodiesel production from jatropha oil having high content of free fatty acids. *International Journal of Energy Engineering*. 2014. no. 3, p. 118-126.
- [50] CARDEÑO, F., RÍOS, L., FRANCO, A. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2010. no. 51, p. 88-93.
- [51] KOMBE, G., TEMU, A., RAJABU, H., MREMA, G., KANSEDO, J., TEONG, K. Pre-treatment of high free fatty acids oils by chemical re-esterification for biodiesel production – A review. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013. no. 3, p. 242-247.
- [52] SLIDESHARE. Química Orgánica. Tema II: Ácidos Carboxílicos, <http://es.slideshare.net/ascordoba/tema-ii-acidos-carboxilicos>, Consultado en Mayo de 2006.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, J., HERNÁNDEZ, J., VALDÉS, C., KUMAR, S. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia. *Bioresource Technology*. 2015. no. 188, p. 117-123.

ADEWALE, P., DUMONT, M., NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. no. 45, p. 574-588.

AREVALO, P., ULLOA, J., ASTUDILLO, S. Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina. *La Granja*. 2008. no. 8, p. 9-16.

AVELLANEDA, Fredy. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament of Chemical Engineering. 2010. 216 p.

BANANI, R., YOUSSEF, S., BEZZARGA, M., ABDERRABBA, M. Waste frying oil with high levels of free fatty acids as one of the prominent sources of biodiesel production. *J. Mater. Environ. Sci*. 2015. no. 4, p. 1178-1185.

BARBOSA, N. Producción de biodiesel por transesterificación in situ a partir de semillas de higuerilla. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 2012. 76 p.

BAREKATI-GOUDARZI, M., BOLDOR, D., NDE, D. In-situ transesterification of seeds of invasive Chinese tallow trees (*Triadica sebifera* L.) in a microwave batch system (GREEN) using hexane as co-solvent: Biodiesel production and process optimization. *Bioresource Technology*. 2016. no. 201, p. 97-104.

BENGOAGOROSTIZA, Paul. Síntesis de biodiesel mediante catálisis ácida heterogénea a partir de mezclas de aceite y ácidos grasos. Tesis en Ingeniería Técnica Agrícola. Pamplona: Universidad Pública de Navarra. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. 2012. 51 p.

BONET-RAGEL, K., CANET, A., BENAIGES, M., VALERO, F. Synthesis of biodiesel from high FFA alperujo oil catalysed by immobilised lipase. *Fuel*. 2015. no. 161, p. 12-17.

BOUAID, A., VÁZQUEZ, R., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. *Fuel*. 2016. no. 174, p. 54-62.

CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. 2001. no. 6, p. 1429-1436.

CARDEÑO, F., RÍOS, L., FRANCO, A. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2010. no. 51, p. 88-93.

CASTRO, P., COELLO, J., CASTILLO, L. Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú. Lima: Soluciones Prácticas ITDG., 2007. 176 p.

CHAI, M., TU, Q., LU, M., YANG, Y. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology*. 2014. no. 125, p. 106-113.

CHUNG, K., KIM, J., LEE, K. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and Bioenergy*. 2009. no. 33, p. 155-158.

DALLA, B., PISARELLO, M., QUERINI, C. Procesos de producción de biodiesel: uso de materias primas alternativas y de alta acidez. Instituto de Investigaciones en catálisis y petroquímica INCAPE. Universidad Nacional de Litoral. Santa Fe, Argentina, 2005 [en línea] disponible en: http://www.e-petroquimica.com/trabajos/procesos_de_produccion.pdf.

DE ABREU, P., HIGARASHI, M., JUNIOR, A. Transesterificação com catálise ácida de resíduos de gordura de frango para produção de biodiesel: resultados preliminares. Resumos de 3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha, 2006. [en línea] disponible en: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/gorduraanimal2_000g6vi7e1g02wx5ok0wtedt3d1d8m3v.pdf.

ERYILMAZ, T., KADIR, M., CESUR, C., GOKDOGAN, O. Biodiesel production potencial from oil seeds in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. no. 58, p. 842-851.

ESPINOSA, M., CANIELAS, L., ARANDA, M., SCHMITT, C., ASSIS, R., RODRIGUES, S., ALVES, M., BASTOS, E. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel Processing Technology*. 2009. no. 90, p. 570-575.

FEDECOMBUSTIBLES, Federación Nacional de Combustibles de Colombia. Estadísticas: Información Estadística Sector Biocombustibles, [en línea] disponible en: http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm, Consultado en marzo de 2016.

FEDEGAN, Federación Colombiana de Ganaderos. Estadísticas, [en línea] [Consultado en marzo de 2016] disponible en: <http://www.fedegan.org.co/estadisticas/>

FEDEPALMA, Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, Informe diario de precios y mercados. Enero 22 de 2015 [en línea] disponible en: <http://web.fedepalma.org/sites/default/files/22-01-15.pdf>.

GARCÍA, MARIA. Diseño de una instalación de pretratamiento de aceites con alto contenido en ácidos grasos libres para producción de biodiesel. Proyecto en Ingeniería Química. Puerto Real: Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. 2007. 367p.

GUTIÉRREZ, H., DE LA VARA, R. Análisis y diseño de experimentos. Segunda Edición. México: McGraw-Hill Interamericana., 2008. 545 p.

HATICE, T., TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. Fuel. 2013. no. 108, p. 793-796.

HE, B. Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. no. 60, p. 570-586.

JAYASINGHE, T., SUNGWORNPATANSAKUL, P., YOSHIKAWA, K. Enhancement of pretreatment process for biodiesel production from jatropha oil having high content of free fatty acids. International Journal of Energy Engineering. 2014. no. 3, p. 118-126.

KOMBE, G., TEMU, A., RAJABU, H., MREMA, G., KANSEDO, J., TEONG, K. Pre-treatment of high free fatty acids oils by chemical re-esterification for biodiesel

production – A review. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013. no. 3, p. 242-247.

KOSTIC, M., VELICKOVIC, A., JOKOVIC, N., STAMENKOVIC, O., VELJKOVIC, V. Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Management*. 2016. no. 48, p. 619-629.

LIU, S., WANG, Y., OH, J., HERRING, J. Fast biodiesel production from beef tallow with radio frequency heating. *Renewable Energy*. 2011. no. 36, p. 1003-1007.

LOAIZA, Francia. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Tesis Pregrado en Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2003. 118 p.

MARQUES, Kátia. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado em Química. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. 2008. 128 p.

MAZO, P., GALEANO, L., RESTREPO, G., RÍOS, L. Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional Vs microondas. *Scientia et Technica* Año XIII. 2007. no. 35, p. 461-465.

MENDONÇA, D., ANDRADE, H., GUIMARÃES, P., VIANNA, R., MENEGHETTI, S., PONTES, L., TEIXEIRA, L. Application of full factorial design and Doehlert

matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. Fuel Processing Tecnology. 2011. no. 92, p. 342-348.

NAWAZ, H., ASIF, M., QASIM, M., UR-REHMAN, A. Biodiesel production from waste tallow. Fuel. 2008. no. 87, p. 2961-2966.

ONER, C., ALTUN, S. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. Applied Energy. 2009. no. 86, p. 2114-2120.

PANNEER, D., VADIVEL, K. Performance and emission analysis of DI diesel engine fuelled with methyl esters of beef tallow and diesel blends. Procedia Engineering. 2012. no. 38, p. 342-358.

PASQUALINO, Jorgelina. Cynara cardunculus as an alternative crop for biodiesel production. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament of Chemical Engineering. 2006. 184 p.

PRÁ, M., CUNHA, J., ABREU, P., HIGARASHI, M. Transesterificação alcalina de resíduos de gorduras animais para obtenção de biodiesel. I Simpósio Internacional sobre Gerenciamiento de Resíduos de Animais, Geração de Energia a partir de Resíduos de Animais, Florianópolis, 2009. [en línea] disponible en: <http://sbera.org.br/sigera2009/downloads/obras/051.pdf>.

Red Iberoamericana de aprovechamientos de residuos orgánicos en producción de energía. Bioenergía: Fuentes, conservación y sustentabilidad. Primera Edición. Colombia: Editores José Rincón y Electo Silva, 2014. 332p.

REFINERÍA DEL CENTRO S.A. Procesos Industriales: descripción de los procesos, [en línea] [Consultado en marzo de 2016.] disponible en:

http://www.refineriadelcentro.com.ar/procesos_industriales.asp?pagina=procesos_industriales

RINCÓN, L., JARAMILLO, J., CARDONA, C. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*. 2014. no. 69, p. 479-487.

RIVERA, I., VILLANUEVA, G., SANDOVAL, G. Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática. *Grasas y Aceites*. 2009. no. 60, p. 468-474.

SILVA, A., DIAS, A., DI SOUZA, L., DA SILVA, V., LUZ, G., ARAÚJO, A. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 2015. no. 1, p. 21-27.

SLIDESHARE. Química Orgánica. Tema II: Ácidos Carboxílicos, [en línea] [Consultado en Mayo de 2006] disponible en: <http://es.slideshare.net/ascordoba/tema-ii-acidos-carboxilicos>,

SOLDI, R., OLIVEIRA, A., RAMOS, L., CÉSAR-OLIVEIRA, M. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2009. no. 361, p. 42-48.

TEIXEIRA, L., ASSIS, J., MENDONÇA, D., SANTOS, I., GUIMARÃES, P., PONTES, L., TEIXEIRA, J., Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. *Fuel Processing Technology*. 2009. no. 90, p. 1164-1166.

TEJADA, C., TEJEDA, L., VILLABONA, A., MONROY, L. Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. Luna Azul. 2013. no. 36, p. 10-25.

ULLAH, F., DONG, L., BANO, A., PENG, Q., HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. Journal of the Energy Institute. 2016. no. 89, p. 282-292.

VIOLIN, J., PEREIRA, M., BELO, T., CAMPOS, F., CURVELO, N. Estudo da degradação do óleo de fritura e do sebo bovino utilizados como matérias-primas na produção de biodiesel. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, gás natural e biocombustíveis, [en línea] disponible en: http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_30_03_2015_17_16_24_idinscrito_1363_26af44bf585d3dd02b56277310a6ff59.pdf.

VIVAS, ANDREA. Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino. Tesis Pregrado en Química Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología, Escuela de Química. 2010. 135p.

ZHENG, D., HANNA, M. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. Bioresource Technology. 1996. no. 57, p. 137-142.

ANEXOS

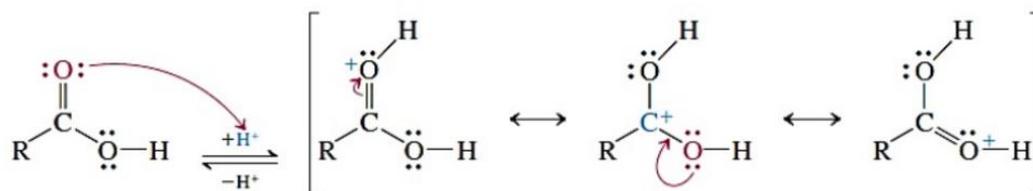
ANEXO A. EN 14214

En esta norma se describen los parámetros de calidad de biodiesel como combustible, los requisitos y métodos de ensayo se resumen en la siguiente tabla:

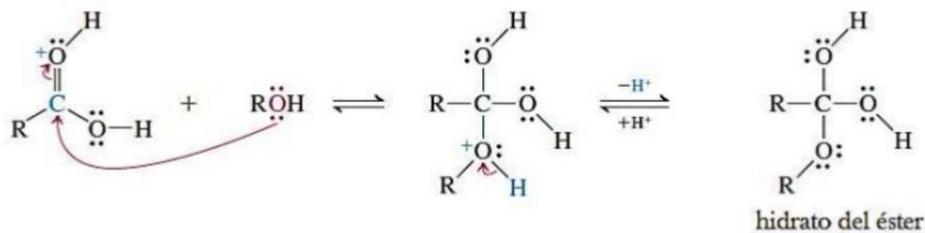
Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de prueba
Contenido Ester	% m/m	96,5	-	pr EN 14103
Densidad (15°C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	3,5	5	EN ISO 310
Punto de inflamabilidad	°C	Encima 101	-	ISO/CD 3679
Contenido Azufre	mg/Kg	-	10	-
Residuo Carbono (10% fondo)	% m/m	-	0,3	EN ISO 10370
Número Cetano	-	51	-	EN ISO 5165
Contenido cenizas sulfatadas	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Contenido agua	mg/Kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/Kg	-	24	EN 12662
Corrosión lámina de cobre (3h a 50°C)	Clasificación	Clase 1	Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad térmica	-	-	-	-
Estabilidad oxidación, 110°C	H	6	-	pr EN 14112
Índice acidez	mg KOH/g	-	0,5	pr EN 14104
Índice yodo	-	-	120	pr EN 14111
Metil éster ácido linoleico	% m/m	-	12	pr EN 14103
Metil esteres polinsaturado (>= 4 enlaces dobles)	% m/m	-	1	-
Contenido metanol	% m/m	-	0,2	pr EN 14110
Contenido monoglicéridos	% m/m	-	0,8	pr EN 14105
Contenido diglicéridos	% m/m	-	0,2	pr EN 14105
Contenido triglicéridos	% m/m	-	0,2	pr EN 14105
Glicerol libre	% m/m	-	0,02	pr EN 14105 pr EN 14106
Glicerol total	% m/m	-	0,25	pr EN 14105
Metales alcalinos (Na+K)	mg/Kg	-	5	pr EN 14108 pr EN 14109
Contenido fosforo	mg/Kg	-	10	pr EN 14107

ANEXO B. MECANISMO DE LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN ACIDA

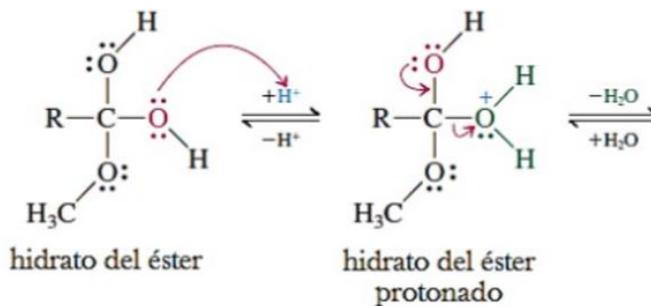
- Prolongación del oxígeno. Activación:

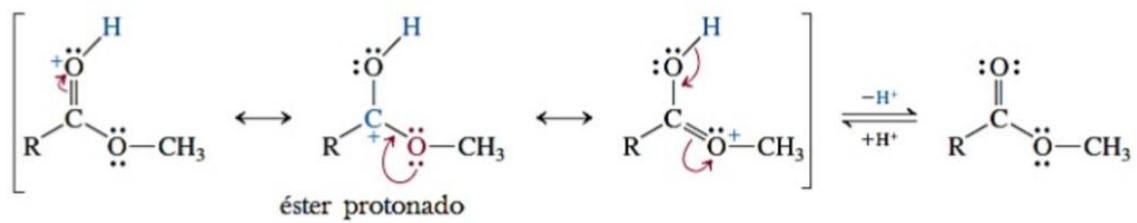


- Ataque nucleofílico por el alcohol (adición):



- Eliminación de agua:

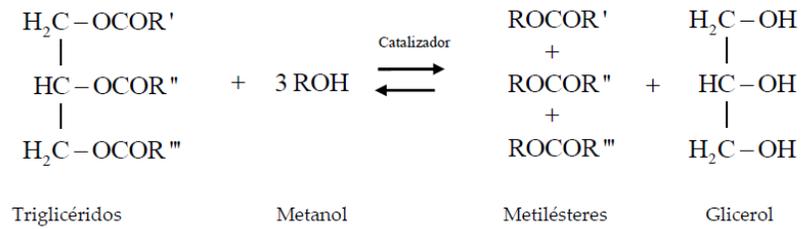




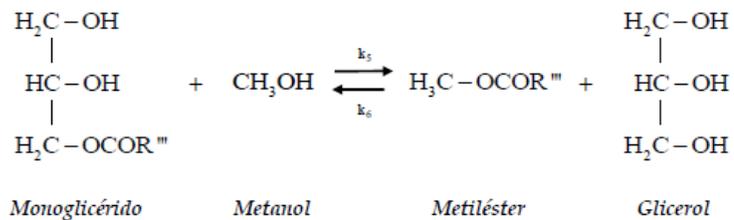
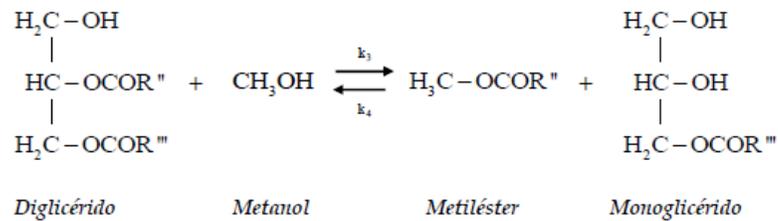
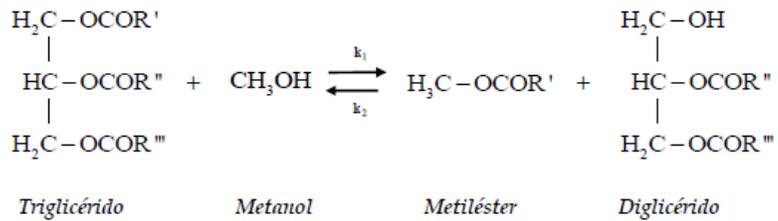
Fuente: [52].

ANEXO C. REACCIÓN TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA

- General:



- Etapas de la reacción de transesterificación alcalina:



Fuente: [15]

ANEXO D. UNE EN ISO 660

Norma europea para la determinación del índice de acidez y de la acidez para aceites y grasas de origen animal y vegetal.

El índice de acidez se define como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un gramo de grasa o aceite. Se determina de la siguiente manera:

- Se prepara la solución patrón (KOH en etanol) a una concentración de 0,1 mol/l y se verifica con la neutralización de ácido benzoico disuelto en 4-metil-2-pentanona.
- Se pesa en un matraz una masa suficiente de muestra (aceite o grasa).
- Se calienta 50 ml de 2-propanol o etanol hasta casi hervir con 0,5 ml de fenolftaleína y se neutraliza con la solución patrón hasta producir un leve cambio de color.
- Se agrega el alcohol neutralizado a la porción de ensayo de aceite o grasa y se lleva a ebullición. Se valora con la solución patrón agitándose.

Finalmente para calcular el índice de acidez se utiliza la siguiente relación:

$$IA = \frac{56,1 * V * c}{m}$$

Donde V es el volumen (ml) de solución volumétrica patrón de KOH usada, c es la concentración exacta (moles/litro) de la solución volumétrica patrón de KOH usada y m es la masa (g) de la porción de ensayo del aceite.

ANEXO E. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

- Diseño de experimentos de Draper y Lin en la pre-esterificación acida.

Numero de experimento	Relación molar	Concentración catalizador	Temperatura	Tiempo
	mol M/mol S	%p/p	°C	min
1	6	1	50	120
2	6	1	60	120
3	6	1,5	50	180
4	6	1,5	60	180
5	9	1	50	180
6	9	1	60	180
7	9	1,5	50	120
8	9	1,5	60	120
9	10,02	1,25	55	150
10	4,98	1,25	55	150
11	7,5	1,67	55	150
12	7,5	0,83	55	150
13	7,5	1,25	63,41	150
14	7,5	1,25	46,60	150
15	7,5	1,25	55	200,45
16	7,5	1,25	55	99,55
17	7,5	1,25	55	150
18	7,5	1,25	55	150
19	7,5	1,25	55	150

- Diseño de experimentos 2^3 de la transesterificación alcalina.

Numero de experimento	Relación molar	Concentración catalizador	Tipo catalizador
	mol M/mol S	%p/p	
1	6:1	0,5	KOH
2	6:1	1	KOH
3	9:1	0,5	KOH
4	9:1	1	KOH
5	6:1	0,5	Metilato de sodio
6	6:1	1	Metilato de sodio
7	9:1	0,5	Metilato de sodio
8	9:1	1	Metilato de sodio

ANEXO F. EN 14103

Norma europea para determinación de los contenidos de éster de ácidos grasos (FAME) y de éster metílico de ácido linoleico de productos derivados de aceites y grasas.

El contenido de metil esterres se determina mediante cromatografía gaseosa por duplicado para cada muestra utilizando el patrón heptadecanoato metílico y realizando los siguientes pasos:

- Se prepara una disolución a 10mg/ml de heptadecanoato metílico enrasando con heptano.
- Se pesan aproximadamente 250mg de muestra en un vial de 10ml y se agregan 5ml de la disolución patrón con una pipeta aforada.
- Se establecen las condiciones de cromatografía, se deben ajustar de manera que se puedan apreciar correctamente los picos de los esterres metílicos desde el miristato lignocérico (C14:0) hasta el nervónico (C24:1).

Después de obtener los cromatogramas se calcula el contenido de éster con la siguiente relación:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Donde $\sum A$ es el área total de todos los picos desde el éster metílico C14:0 hasta el C24:1, A_{EI} es el área del pico del heptadecanoato metílico, C_{EI} es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada en miligramos

por mililitros, V_{EI} es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada en mililitros y m es la masa de la muestra en miligramos.

ANEXO G. EN 14104

Norma europea para determinar el índice de acidez de esteres metílicos o de productos derivados de aceites y grasas. Se determina de la misma manera que la norma UNE EN ISO 660 usando una solución patrón etanólica de KOH con una concentración de 0,1 mol/l y una mezcla de 100 ml de dietíleter y etanol, además la porción de ensayo es de 20 g.

ANEXO H. FICHA TÉCNICA SEBO DE BOVINO (HARINAGRO S.A.)

HARINAGRO S.A.	FICHA TECNICA	Código: FP-GP-09
	ESPECIFICACIONES DE CALIDAD PRODUCTO TERMINADO	Versión: 01
		Fecha: 27/05/2015

SEBO COMESTIBLE



Reg. ICA N° 00513

DESCRIPCIÓN GENERAL

Grasa proveniente de los subproductos cármicos frescos de bovinos, que posteriormente es separada ya sea por molienda, calentamiento, decantación y centrifugación de los mismos o como resultado del proceso de prensado en la elaboración de la harina de carne de res.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Parámetros	Resultado
Aspecto	Sólido a temperatura ambiente color blanco; Semilíquido y líquido a temperatura mayor de 41°C, color amarillo.
Densidad	900-915 kg/m ³
Olor	Característico
Color	Amarillo

INGREDIENTES

Sebo en rama, despojos cármicos.

ADITIVOS

Antioxidante Etoxiquina, sal y agua.

CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

PARAMETRO	VALORES DE REFERENCIA
Humedad	Máximo 1.5 %
Acidez	Máximo 5.0 %. Expresada como A. Oleico
Índice de peróxidos	Máximo 2.0 meq O ₂ / kg
Sólidos + impurezas	Máximo 1.5 %

CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS

PARAMETRO	VALORES DE REFERENCIA
Mohos y Levaduras Ufc/g	Máximo 1000
Echerichia Coli	Ausente
Salmonella sp.	Ausente
Clostridium Sulfitos	Máximo 200

H ARINAGRO S.A.	FICHA TECNICA	Código: FP-GP-09
	ESPECIFICACIONES DE CALIDAD PRODUCTO TERMINADO	Versión: 01
		Fecha: 27/05/2015

Reductores UFC/g	
Clostridium Perfringes UFC/g	Máximo 10
EMPAQUE Y ROTULADO	
A granel en carros sistema.	
CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO	
<p>El producto debe mantenerse almacenado:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura de 12-25 °C, máximo 45 días ▪ Temperatura de 25-35°C, máximo 30 días ▪ Temperatura de 38-42°C máximo 15 días <p>Controlando periódicamente parámetros químicos. Almacenamiento en tanques o canecas limpias, secas, protegidas de luz solar, humedad, roedores, pájaros y otras plagas.</p>	
VIDA UTIL	
2 meses, cumpliendo con las indicaciones de almacenamiento y transporte	
RESTRICCIONES	
No calentar el sebo por encima de 50°C. No apto para consumo humano.	
USO	
Materia prima para la elaboración de concentrado de consumo animal, lubricantes, detergentes, químicos puros, cauchos y neumáticos, velas, pomadas, cosméticos y bactericidas.	
CONDICIONES DE TRANSPORTE	
<p>La cisterna del carro o caneca debe estar limpia y seca. Solo se despacha producto en carros que cumplan con las condiciones establecidas, autorizados por el proveedor o por el área de Producción y Control de Calidad de Harinagro S.A.</p>	
LUGAR DE ELABORACIÓN	
Planta Harinagro S.A Parque Industrial II Etapa, Km 6.5 vía Palenque - Café Madrid. Bucaramanga, Colombia. Tel. 6760509-6760569.	

**ANEXO I. RESULTADOS Y CONDICIONES DE LA PRE-ESTERIFICACIÓN ACIDA DEL SEBO DE BOVINO
RESIDUAL.**

	N.	Sebo [g]	Rel m.	H2SO 4 [%]	T [°C]	t [min]	R ml	Rend [%]	[KOH]	Muestra de sebo [g]		Volumen gastado		T °C	Índice de acidez [mg/g]		
										1	2	1	2		1	2	Prom
1	20	50,6098	6	1	50	120	0	94,00	0,10	0,5372	0,5349	0,9	0,95	45	9,31	9,87	9,59
	26	50,0967	6	1	50	120	1	94,09	0,10	0,5267	0,5528	0,9	0,95	59	9,38	9,43	9,40
2	6	50,3605	6	1	60	120	4	92,90	0,10	0,5504	0,5575	0,3	0,3	45	3,03	2,99	3,01
	28	50,1559	6	1	60	120	4	94,43	0,10	0,5136	0,5467	0,25	0,25	48	2,70	2,53	2,62
3	9	50,3518	6	1,5	50	180	4	93,32	0,10	0,5055	0,5192	0,35	0,35	45	3,86	3,76	3,81
	23	50,0536	6	1,5	50	180	5	96,63	0,10	0,5207	0,5103	0,3	0,3	57	3,17	3,23	3,20
4	2	50,7383	6	1,5	60	180	6	96,10	0,23	0,5110	0,5173	0,1	0,1	44	2,51	2,48	2,49
	14	50,3582	6	1,5	60	180	4	92,87	0,10	0,5144	0,5045	0,2	0,25	45	2,17	2,76	2,47
5	13	50,4063	9	1	50	180	8	90,20	0,10	0,5277	0,5161	0,15	0,15	45	1,58	1,62	1,60
	21	50,2744	9	1	50	180	8	96,27	0,10	0,5135	0,5317	0,2	0,2	57	2,14	2,07	2,10
6	8	50,2040	9	1	60	180	12	94,20	0,10	0,5141	0,5301	0,1	0,1	50	1,09	1,06	1,07
	22	50,5307	9	1	60	180	11	94,94	0,10	0,5162	0,5112	0,1	0,1	57	1,07	1,08	1,07
7	3	50,2158	9	1,5	50	120	9	92,24	0,23	0,5622	0,5364	0,05	0,05	50	1,13	1,19	1,16
	12	50,4785	9	1,5	50	120	7	94,36	0,10	0,5478	0,5548	0,15	0,15	48	1,52	1,50	1,51
8	1	50,2905	9	1,5	60	120	7	89,93	0,23	0,5464	0,5648	0,05	0,05	50	1,16	1,13	1,15
	10	50,2470	9	1,5	60	120	10	88,88	0,10	0,5270	0,5124	0,1	0,1	45	1,06	1,09	1,07
9	18	50,1979	10	1,25	55	150	14	93,88	0,10	0,5424	0,5132	0,1	0,1	53	1,02	1,08	1,05
	30	50,2333	10	1,25	55	150	15	91,09	0,10	0,5306	0,5441	0,15	0,15	55	1,56	1,52	1,54
10	17	50,4283	5	1,25	55	150	3	92,38	0,10	0,5044	0,5084	0,6	0,55	57	6,52	5,93	6,23
	32	50,8431	5	1,25	55	150	3	91,00	0,10	0,5425	0,5451	0,65	0,65	45	6,66	6,63	6,64
11	24	50,1727	7,5	1,7	55	150	5	96,33	0,10	0,5065	0,5305	0,2	0,2	59	2,17	2,07	2,12
	34	50,2585	7,5	1,7	55	150	4	91,38	0,10	0,5319	0,5376	0,2	0,2	42	2,10	2,08	2,09

	N.	Sebo [g]	Rel m	H ₂ SO ₄ [%]	T [°C]	t [min]	R ml	Rend [%]	[KOH]	Muestra de sebo [g]		Volumen gastado		T °C	Índice de acidez [mg/g]		
										1	2	1	2		1	2	Prom
12	11	50,0137	7,5	0,8	55	150	7	93,83	0,10	0,5340	0,5079	0,3	0,25	45	2,61	2,74	2,68
	27	50,6840	7,5	0,8	55	150	5	96,00	0,10	0,5051	0,5083	0,3	0,3	59	3,26	3,24	3,25
13	16	50,3958	7,5	1,25	63	150	6	91,33	0,10	0,5015	0,5116	0,1	0,1	53	1,10	1,08	1,09
	37	50,0431	7,5	1,25	63	150	4	95,96	0,10	0,5457	0,5397	0,1	0,1	57	1,01	1,02	1,01
14	19	50,1245	7,5	1,25	47	150	0	93,61	0,10	0,5169	0,5179	0,3	0,3	53	3,21	3,20	3,20
	38	50,2432	7,5	1,25	47	150	7	95,15	0,10	0,5590	0,5514	0,3	0,3	57	2,95	2,99	2,97
15	7	50,1016	7,5	1,25	55	200	2	93,27	0,10	0,5508	0,5857	0,2	0,15	50	1,52	1,43	1,48
	15	50,0036	7,5	1,25	55	200	6	93,57	0,10	0,5070	0,5157	0,1	0,1	45	1,010	1,08	1,09
16	4	50,1322	7,5	1,25	55	100	3	84,93	0,23	0,5575	0,5222	0,1	0,1	50	2,28	2,44	2,36
	5	50,5036	7,5	1,25	55	100	4	83,49	0,23	0,5079	0,5059	0,1	0,1	50	2,50	2,51	2,51
17	25	50,0880	7,5	1,25	55	150	7	92,13	0,10	0,5265	0,5260	0,2	0,2	57	2,08	2,09	2,08
	29	50,2428	7,5	1,25	55	150	1	96,13	0,10	0,5398	0,5076	0,2	0,2	55	2,04	2,17	2,11
18	31	50,3228	7,5	1,25	55	150	3	93,73	0,10	0,5268	0,5544	0,2	0,15	55	1,57	1,49	1,53
	36	50,6316	7,5	1,25	55	150	3	88,81	0,10	0,5432	0,5203	0,2	0,15	57	1,52	1,59	1,55
19	35	50,3495	7,5	1,25	55	150	7	93,62	0,10	0,5647	0,5676	0,2	0,2	45	1,97	1,96	1,96
	33	50,2057	7,5	1,25	55	150	2	89,29	0,10	0,5321	0,5402	0,2	0,2	42	1,58	2,07	1,82

ANEXO J. RESULTADOS VISCOSIDAD

Resultados de la medición de viscosidad a sebo no tratado y tratado en la preparación de la materia prima para la transesterificación, además de las muestras obtenidas como puntos óptimos en la reacción de pre-esterificación y al biodiesel con la mejor combinación de %FAME y % de rendimiento. Se asumió una densidad constante de $0,91 \text{ g/cm}^3$ para el sebo en base a la ficha técnica suministrada por Harinagro S.A. y de $0,943 \text{ g/cm}^3$ para el biodiesel proveniente de sebo [15].

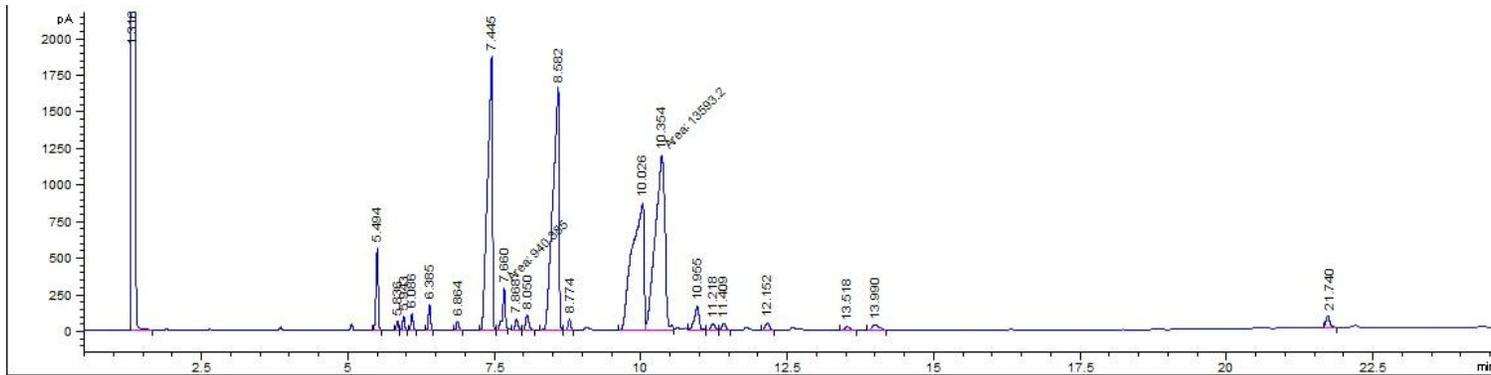
Muestra	Viscosidad dinámica [cP]	Viscosidad cinemática [mm²/s]
Sebo no tratado	32,56	35,78
Sebo tratado	19,56	21,49
#1	17,42	19,15
#8	20,27	22,27
#10	18,84	20,71
#16	18,84	20,71
#22	19,56	21,49
#37	18,49	20,32
Biodiesel	6,4	6,79

ANEXO K. RESULTADOS Y CONDICIONES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA DEL SEBO DE BOVINO RESIDUAL PRE-ESTERIFICADO

	No	Sebo [g]	Relación molar	%p/p catalizador	Tipo catalizador	% Residuo	% Rend	CÁLCULO FAME				
								patrón [mg/ml]	Muestra [mg]	Medición A	Medición B	Prom
1	4	50,4116	6:1	0,5	KOH	18,90	85,44	9,977	195,2	91,92	91,92	91,92
	16	50,3850	6:1	0,5	KOH	19,10	87,46	9,977	194,6	87,65	88,27	87,96
2	2	50,0275	6:1	1	KOH	27,04	80,03	9,937	185,4	89,94	90,62	90,28
	6	50,7122	6:1	1	KOH	27,39	80,72	9,977	190,4	90,83	91,25	91,04
3	1	50,2265	9:1	0,5	KOH	25,62	89,57	9,977	188,6	91,25	91,96	91,61
	5	50,4859	9:1	0,5	KOH	26,10	89,07	9,977	185,6	91,11	89,97	90,54
4	3	50,5296	9:1	1	KOH	32,75	80,63	9,937	185,2	91,64	91,90	91,77
	7	50,1523	9:1	1	KOH	35,87	77,44	9,977	196,6	91,17	91,34	91,25
5	9	50,5025	6:1	0,5	Metilato Na	25,25	77,48	9,977	191,0	90,72	90,57	90,64
	15	50,2036	6:1	0,5	Metilato Na	15,62	89,60	9,94	196,9	89,90	90,29	90,10
6	8	50,5211	6:1	1	Metilato Na	22,25	68,22	9,977	195,2	91,55	91,79	91,67
	13	50,4163	6:1	1	Metilato Na	25,93	63,58	9,937	185,4	90,52	90,88	90,70
7	11	50,0925	9:1	0,5	Metilato Na	24,65	89,86	9,977	205,6	90,70	91,03	90,87
	12	50,2277	9:1	0,5	Metilato Na	22,82	87,03	9,94	197,4	89,97	89,43	89,70
8	10	50,1858	9:1	1	Metilato Na	24,94	89,89	9,977	192,6	91,74	91,48	91,61
	14	50,4390	9:1	1	Metilato Na	23,21	90,34	9,937	192,3	90,24	89,94	90,09

ANEXO L. CROMATOGRAFÍA

Cromatografía obtenida para la muestra 15 de la transesterificación alcalina medición A. Relación molar metanol: sebo 9:1, cantidad de catalizador 1% y tipo de catalizador metilato de sodio a una temperatura de 60°C y 2 horas de tiempo de reacción.



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.315	BB S	0.0275	1.22130e6	6.61766e5	95.68457	11	8.052	VB	0.0602	384.07541	101.34911	0.03009
2	5.495	BB	0.0377	1459.07996	574.00684	0.11431	12	8.582	BV	0.0937	1.20716e4	1624.20264	0.94577
3	5.836	BV	0.0360	147.63354	63.67762	0.01157	13	8.775	VB	0.0461	235.72035	76.24551	0.01847
4	5.943	VB	0.0386	241.19249	98.35933	0.01890	14	10.023	BV	0.1631	1.20553e4	878.62604	0.94450
5	6.086	BB	0.0380	271.06845	113.07178	0.02124	15	10.354	MM	0.1854	1.33311e4	1198.52185	1.04444
6	6.384	BB	0.0380	439.27408	176.47966	0.03442	16	10.959	VB	0.0764	919.85663	164.14688	0.07207
7	6.865	BB	0.0463	189.65207	62.59653	0.01486	17	11.222	BV	0.0736	207.98631	40.71582	0.01630
8	7.447	BV	0.0748	1.07592e4	1879.88538	0.84294	18	11.411	VB	0.0677	202.01593	43.87127	0.01583
9	7.661	MM	0.0548	946.20313	287.59296	0.07413	19	12.152	BB	0.0688	224.90007	47.03774	0.01762
10	7.869	VV	0.0534	258.42505	74.60493	0.02025	20	13.515	BB	0.0785	123.20110	21.27973	0.00965
							21	13.993	BB	0.0940	255.56390	33.50274	0.02002
							22	21.740	BB	0.0654	358.22250	79.69671	0.02807

ANEXO M. CÁLCULOS TIPO

H1. Índice de acidez para la prueba 13, el experimento 37.

- Concentración de KOH utilizada:
 $[KOH] = 0,1016$
- Peso de las dos muestras del mismo experimento:
 $m (muestra 1) = 0,5457g$
 $m (muestra 2) = 0,5397g$
- Volumen gastado para cada una de las muestras:
 $V' (muestra 1) = 0,1 ml$
 $V' (muestra 2) = 0,1, ml$
- Temperatura a la cual se hizo la titulación:
 $T = 57 ^\circ C$
- Corrección de volumen por medio de la ecuación:
$$V = V' * (1 - 0,0011 * (T - 25))$$
$$V (muestra 1) = 0,1 * (1 - 0,0011 * (57 - 25)) = 0,0965 ml$$
$$V (muestra 2) = 0,1 * (1 - 0,0011 * (57 - 25)) = 0,0965$$
- Se calcula el índice de acidez por medio de la ecuación:
$$IA = \frac{56,1 * V * [KOH]}{m}$$
$$IA (muestra 1) = \frac{56,1 * 0,0965 * 0,1016}{0,5457} = 1,0077 mg KOH / g sebo$$
$$IA (muestra 2) = \frac{56,1 * 0,0965 * 0,1016}{0,5397} = 1,0189 mg KOH / g sebo$$
- Finalmente se saca el promedio del índice de acidez de las dos muestras:
$$IA = \frac{1,0077 + 1,0189}{2} = 1,0133 mg KOH / g sebo$$

H2. %FAME para el experimento 15, medición A.

- La sumatoria de las áreas obtenidas en la cromatografía:

$$\sum A = 55509,9772$$

- El área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico:

$$A_{EI} = 12124,6$$

- Concentración de la disolución del heptadecanoato metílico (mg/ml):

$$C_{EI} = 9,937 \text{ mg/ml}$$

- Volumen de la disolución de heptadecanoato metílico en ml:

$$V_{EI} = 5 \text{ ml}$$

- Masa de la muestra en miligramos:

$$m = 196,9 \text{ mg}$$

- Se calcula el %FAME por medio de la siguiente ecuación:

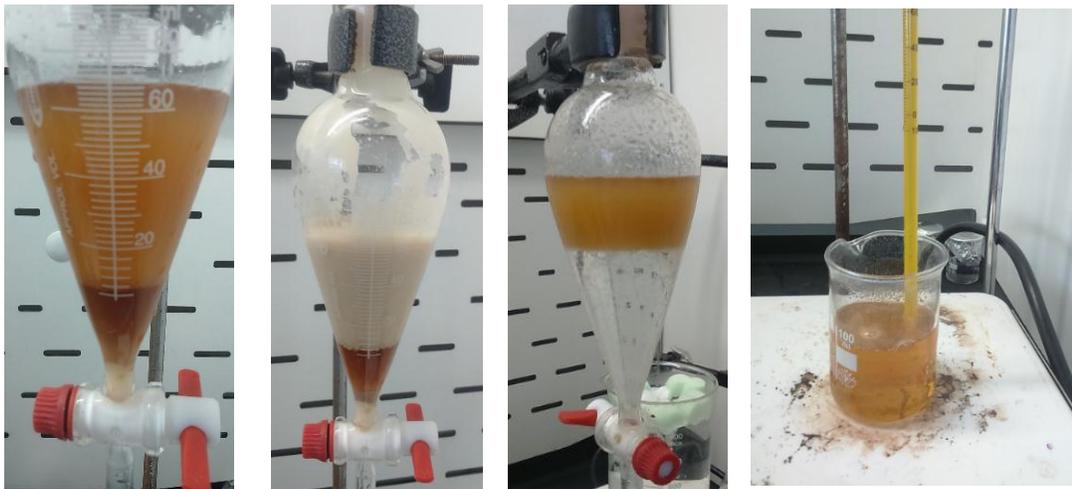
$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} * \frac{C_{EI} * V_{EI}}{m} * 100$$
$$C = \frac{55509,9772 - 12124,6}{12124,6} * \frac{9,937 * 5}{196,9} * 100$$
$$C = 90,2933 \%$$

ANEXO N. EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS.

- Transformación de la materia prima (sebo de bovino residual- sebo de bovino pre-esterificado- biodiesel de sebo de bovino).



- Etapas reacción de pre-esterificación y transesterificación.



- Formación de fases en la reacción de transesterificación.



- Solidificación de glicerina (muestras 8, 9 y 13).

