

**PRODUCCIÓN DE ETÍL-ÉSTERES A PARTIR DE ACEITES VEGETALES
USADOS**

**SONIA ESPERANZA RUIZ BALAGUERA
MÓNICA MAGNOLIA CÁRDENAS MAYORGA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2006**

**PRODUCCIÓN DE ETÍL-ÉSTERES A PARTIR DE ACEITES VEGETALES
USADOS**

**SONIA ESPERANZA RUIZ BALAGUERA
MÓNICA MAGNOLIA CÁRDENAS MAYORGA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para
Optar el título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director
MARIO ALVAREZ CIFUENTES
Ingeniero Químico Phd**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2006**

A mis padres.

A mi abuelita Maria del Carmen

Sonia Esperanza

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

A mis padres.

A mis hermanos.

A mi abuelita Maria del Carmen por brindarme su apoyo incondicional durante mi carrera.

A mis compañeros de carrera, en especial a Oscar Duran y Luis Castro.

A mi director de proyecto Mario Álvarez.

A Eduardo, Wilson y Guillermo por su colaboración.

A Heli Meneses por su colaboración.

SONIA ESPERANZA

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	3
1.1. ACEITES VEGETALES	3
1.2. ACEITES VEGETALES USADOS	4
1.3. ETANOL.....	5
1.3.1. Aplicación.....	5
1.4 PROCESOS DE TRANSESTERIFICACION.....	6
1.5 PROCESOS CATALÍTICOS DE TRANSESTERIFICACIÓN	7
1.5.1 CATÁLISIS ENZIMÁTICA	7
1.5.2 CATÁLISIS ÁCIDA.....	8
1.5.3. CATÁLISIS BÁSICA.....	8
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	12
2.1 VARIABLES DE PROCESO	13
2.2. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	13
2.2.1. REACTIVOS	13
2.2.2. MATERIALES	14
2.2.3. EQUIPOS.....	14
2.3. PROCEDIMIENTO.....	14
2.3.1. PRETRATAMIENTO DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS	14
2.3.1.1. FILTRACIÓN.....	15
2.3.1.2. Procedimiento	15
2.3.1.3. Materiales	15
2.3.2. ELIMINACION DE AGUA.....	16

2.3.2.1. Materiales	16
2.4. CARACTERIZACION DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS (AVU)	16
2.4.1 MARCHAS ANALÍTICAS	17
2.5. PROCESO DE TRANSESTERIFICACION	19
2.5.1. EXPERIMENTACION PRELIMINAR.....	19
2.5.1.1. Preparación del etóxido de sodio y potasio.....	19
2.6. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	21
2.6.1. Descripción del equipo de transesterificación	23
2.7. PURIFICACIÓN DEL ETIL-ÉSTER.....	24
2.8.1. Método de lavado	24
3. RESULTADOS Y DISCUSION	27
3.1 Caracterización de los aceites vegetales usados	27
3.2 Resultados obtenidos del diseño de experimentos.....	28
3.3 Discusión de los resultados experimentales	28
3.4. CARACTERIZACION DE LOS ESTERES – ETILICOS.....	33
3.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTRO INFRARROJO (IR)	35
3.6 DISCUSION GENERAL DELOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIMENTACION	36
5. CONCLUSIONES	38
6. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES.....	39
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	40
BIBLIOGRAFIA.....	44
ANEXOS	46

LISTA DE FIGURAS

FIGURA # 1	Reacción de transesterificación.....	6
FIGURA # 2	Diagrama general del proceso.....	10
FIGURA # 3	Preparación del Etóxido.....	18
FIGURA # 4	Reacción de transesterificación.....	18
FIGURA # 5	Diagrama de flujo de la reacción	19
FIGURA # 6	Montaje para la reacción de transesterificación.....	20
FIGURA # 6a	Lavado; tope Etíl-éster, fondo Agua de lavado.....	21
FIGURA # 6b	Lavado	22
FIGURA # 7	Separación de fases.....	25
FIGURA # 8	Montaje de Lavado	25
FIGURA # 9	Etíl-éster lavado	26
FIGURA # 10	Muestras 3 y 10	26
FIGURA # 11	Mezcla líquida	27
FIGURA # 12	Mezcla gelatinosa	28
FIGURA # 13	Fase en la mezcla gelatinosa	28
FIGURA # 14	Separación de las fases en el lavado.....	28
FIGURA # 15	Comportamiento de la viscosidad Vs catalizador.....	30
FIGURA # 16	Comportamiento del valor ácido Vs catalizador.....	31

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: Espectros de infrarrojo.....	39
--	-----------

RESUMEN

TITULO : PRODUCCION DE ETÍL-ESTER A PARTIR DE ACEITES VEGETALES USADOS*

AUTORAS : SONIA ESPERANZA RUIZ BALAGUERA; MÓNICA MAGNOLIA CÁRDENAS MAYORGA**

PALABRAS CLAVE : REACCION; TRANSESTERIFICACIÓN ; CATALIZADOR ETÍL -ESTERES

CONTENIDO

El presente trabajo muestra los resultados de la obtención de un Etil-éster a partir de aceites vegetales usados por medio de la transesterificación con el alcohol etílico a escala laboratorio. Se confirmó que el mejor catalizador es de tipo básico (NaOH y KOH) y las condiciones mas adecuadas de relación molar alcohol / AVU son (3.6-9:1) y la relación de catalizador aceite es de (0.2-0.8) % w/w NaOH/ AVU, a 77 °C, con tiempos de reacción de 2 horas. En el trabajo se purificaron y caracterizaron las mezclas de Etil-ésteres obtenidos utilizando espectros de infrarrojo para su identificación.

Esta investigación tiene como objetivo la producción de Etil-éster a partir de aceites vegetales usados a escala laboratorio con el fin de generar nuevas alternativas para el uso de dichos aceites.

En la producción de Etil- ésteres se evalúan aceites vegetales usados de oleina y estearina pura, realizando un pretratamiento y caracterización de los mencionados, de igual forma se evalúa el comportamiento de los catalizadores KOH y NaOH hidróxido de potasio e hidróxido de sodio respectivamente frente a la reacción de transesterificación.

Finalmente se realiza la purificación de la mezcla de Esteres-etílicos obtenida por medio de un proceso de lavado con agua.

A partir de esta propuesta se espera una continuidad en la producción de etil - esterres a escalas mayores y mejorar el proceso de lavado ya que este presenta pérdidas del producto final.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Mario Alvarez Cifuentes

ABSTRACT

TITLE : PRODUCTION OF ETÍL-ESTER TO LEAVE OF USED VEGETABLE OILS*

AUTHORS : SONIA ESPERANZA RUIZ BALAGUERA; MÓNICA MAGNOLIA CÁRDENAS MAYORGA**

KEY WORDS: REACTION ; TRANSESTERIFICACIÓN ; CATALYST ; ETHYL-ESTER

CONTENT

The following report shows the results from the procurement of a Ethyl-Ester from vegetable oils, used by means of transesterification with ethylic alcohol at a lab scale. It was demonstrated that the best catalyzer is of basic nature (NaOH and KOH) and the most adequate conditions of molar alcohol/AVU ratio are (3.6-9:1) and a ratio of catalyzer to oil of (0.2-0.8)% w/w NaOH/AVU at 77 °C, with a reaction time of two hours. In the report, the obtained ethyl ester mixtures were purified and characterized using Infrared spectra for its identification.

This investigation have object the production of ethyl esters from vegetable oil used in laboratory scale in order to generate new alternatives of using this oil. In the production of ethyl esters are evaluated vegetable oil used from pure oleina and estearina through a pre-treatment and description of the oil mentioned, in the same way it is evaluated the catalytic converter reaction of potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH).

Finally the distillation of ethyl esters mixture obtained from a dry cleaning process is made.

Starting from this proposal a continuity is expected in the production of you Ethyl-ester to more scales and to improve the laundry process since this it presents losses of the end product.

* Work Degree

** Faculty of Physical-chemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Mario Alvarez Cifuentes.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los aceites vegetales usados son reciclados para fabricar jabones de baja calidad, alimento para animales etc. y vertidos de manera ilegal al alcantarillado o algunas veces recuperados para ser reutilizados en puestos de comidas rápidas, hecho que representa un gran riesgo para la salud de los consumidores. El uso inadecuado que se le ha dado a los aceites vegetales usados, indica que se deben establecer alternativas viables para su aprovechamiento en otras áreas.

El presente trabajo esta orientado hacia la producción de Ésteres-Etílicos a partir de los aceites vegetales usados junto con el etanol a escala laboratorio, con el propósito de generar nuevas alternativas para el uso de estos aceites, los cuales provienen de la industria de alimentos que por sus condiciones fisicoquímicas y usos intensivos, no son aptos para seguir siendo utilizados. Se originan principalmente en los procesos que involucran fritura profunda de los alimentos, los cuales utilizan elevadas cantidades de aceite ya que requieren la inmersión completa a temperaturas elevadas (mayores de 180°C). La exposición del aceite a altas temperaturas así como su reutilización genera cambios graduales tanto en su composición química y física como en sus propiedades organolépticas, que afectan la calidad de los alimentos.

La practica de recolectar y reutilizar para consumo humano los aceites vegetales usados, generan un alto riesgo para la salud de los consumidores, ya que de acuerdo con el tipo de alimento sometido a fritura, éste absorbe entre un 5 y un 20% del aceite utilizado, por lo que puede aumentar en forma importante al alimento la cantidad de compuestos peligrosos que aporta un aceite degradado [13, 15, 51,52].

Los ésteres metílicos o etílicos son un producto de la alcoholísis de triglicéridos llamada transesterificación, en la que alcoholes de bajo peso molecular como el metanol y el etanol son empleados.

El alcohol preferido en varios esquemas tecnológicos es el metanol, sin embargo algunos autores plantean la utilización del etanol por varias razones, principalmente por proceder de fuentes renovables y por su baja toxicidad, que permite un esquema tecnológico mucho mas seguro [2,6,13].

Los esteres metílicos o etílicos también pueden ser obtenidos directamente a partir de aceites vegetales como son: aceite de palma, semilla de soja, maní, aceite de oliva, colza, girasol y grasas animales [18]. Por ejemplo en USA los ésteres-etílicos se obtienen a partir de semilla de soja, en sur-este de Asia de aceite de palma (Malasia y Indonesia) y a partir del aceite de coco en Filipinas [8, 5, 19,14].

El aprovechamiento de los aceites vegetales usados para obtener una fuente de materia prima opcional en la elaboración de Ésteres-Etílicos planteados en este trabajo comprende una serie de etapas que comienzan con la caracterización que se llevará a cabo mediante una serie de ensayos químicos para determinar algunas propiedades como son: Impurezas, Índice de acidez, Índice de yodo (Hannus, Wijs), Índice de humedad, Índice de saponificación, Índice de peróxidos, Índice de Refracción, y punto de humo; adicionalmente se evaluará el comportamiento de la reacción de transesterificación frente a diferentes catalizadores como son (KOH, NaOH) hidróxido de potasio y sodio, por último se realizará una caracterización de la mezcla de Etíl-Ésteres.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El empleo de fuentes renovables como materias primas como los aceites vegetales usados y etanol son de gran importancia ya que aportan al desarrollo sostenible del medio ambiente una alternativa a la problemática de contaminación generada por la inadecuada disposición final y reutilización de dichos aceites.

1.1. ACEITES VEGETALES

Los aceites y grasas vegetales son sustancias orgánicas formadas por los esterres de ácidos grasos y glicerina a los que se denominan glicéridos; la glicerina puede estar mono, di o triesterificada por los ácidos grasos, en cuyo caso se forman los mono, di o triglicéridos.

Además de los esterres de la glicerina, el aceite contiene pequeñas cantidades de vitaminas, (lecitinas), esteroides, colorantes (carotenos, clorofila y xantofilas), agua e hidrocarburos que constituyen el material insaponificable.

Los triglicéridos están compuestos por una gran cantidad de ácidos grasos sintetizados por las plantas y están constituidos por un número de carbonos que va desde 12 a 18 siendo los más frecuentes el palmítico (C16), el esteárico (C18), oleico (C18:1) y linoleico (C18:2). La naturaleza de estos ácidos grasos y su distribución en el éster de la glicerina, son los responsables de las propiedades del material graso. Los triglicéridos con alto contenido de ácidos saturados son comúnmente sólidos a temperatura ambiente y se denominan grasas; mientras que triglicéridos con alto contenido de insaturaciones son líquidos y se denominan aceites.

1.2. ACEITES VEGETALES USADOS

Los aceites vegetales usados provienen principalmente de la industria de alimentos los cuales sufren cambios en su composición fisicoquímica y no son aptos para el consumo humano después de su utilización industrial.

Las alteraciones físicas típicas por el excesivo uso que sufren los aceites vegetales gastados son: oscurecimiento, aumento de la viscosidad y formación de espuma. Las alteraciones químicas incluyen reacciones de oxidación térmica, hidrólisis y polimerización que forman diversos compuestos de degradación como ácidos libres, hidroperóxidos, compuestos polares, y sustancias asociadas; así como monómeros, dímeros y trímeros que se generan, fruto de la degradación y polimerización de ácidos grasos poliinsaturados con ayuda de los hidroperóxidos y ácidos grasos libres. También se generan sustancias volátiles que dan como resultado la producción de humo a temperaturas cada vez más bajas.

El deterioro de los aceites vegetales es inevitable cuando se emplean altas temperaturas; sin embargo no todos los aceites se degradan de la misma manera ya que depende de la cantidad de ácidos grasos que contengan.

Los aceites de bajo contenido de ácidos grasos insaturados (aceite de palma) son mucho más estables que los aceites con alto contenido de ácidos grasos insaturados (aceite de oliva, colza y soya). Con el fin de mejorar la estabilidad térmica de los aceites insaturados, es común el uso de mezclas con aceites saturados, por ejemplo soya-oleína de palma en proporciones que no superen el 30% de oleína.

Los aceites vegetales usados constituyen uno de los residuos de mayor impacto ambiental en el sector de alimentos, ya que si se descargan a los sistemas de alcantarillado elevan la carga orgánica por encima de los niveles normales que se manejan en aguas domésticas afectando los tratamientos posteriores; las materias contaminantes también sufren un efecto de bioacumulación, que aumentan su concentración a lo largo de la cadena alimentaria.

1.3. ETANOL

El compuesto químico **etanol** es un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78 °C. Se mezcla con agua en cualquier proporción y da una mezcla azeotrópica con un contenido de aproximadamente el 96 % de etanol. Desde la antigüedad se obtenía el etanol por fermentación anaeróbica de una disolución con contenido en azúcares con levadura y posterior destilación. En el transcurso de la destilación hay que desechar la primera fracción que contiene principalmente metanol, que se forma en procesos secundarios. Aún hoy, éste es el único método admitido para obtener etanol para el consumo humano. Sin embargo, para fines industriales el método de obtención preferido es por hidratación del etileno.

Para obtener etanol libre de agua se pueden utilizar desecantes como el magnesio que reacciona con el agua formando hidrógeno y óxido de magnesio, aunque es preferible aplicar la destilación azeotrópica en una mezcla con benceno o ciclohexano. De estas mezclas se destila a temperaturas más bajas el azeótropo, formado por el disolvente auxiliar con el agua, mientras que el etanol se separa.

1.3.1. Aplicación

Además de ser utilizado para consumo humano, el etanol se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales. Es un buen disolvente, puede utilizarse como anticongelante, se emplea como combustible con el fin de sustituir masivamente el consumo de derivados del petróleo. Esta última aplicación se extiende también cada vez más en otros países para cumplir con el protocolo de Kyoto. Estudios del Departamento de Energía de USA dicen que el uso en automóviles reduce la producción de gases de invernadero en un 85%, Brasil es uno de los principales productores de etanol con 14 mil millones de litros anuales pudiendo reducir con esto en un 40% sus importaciones de gasolina.

La industria química lo utiliza como compuesto de partida en la síntesis de diversos productos, como el acetato de etilo (un disolvente para pegamentos,

pinturas etc.), el éter di etílico, etc. También se aprovechan sus propiedades desinfectantes.

1.4 PROCESOS DE TRANSESTERIFICACION

La reacción para la obtención de ésteres-etílicos puede hacerse directamente a partir de las grasas o aceites por medio de transesterificación (alcoholisis con etanol), o a partir de ácidos grasos realizando primero el desdoblamiento de la grasa a alta presión y temperatura y posteriormente la esterificación con etanol.[48,49,52]

El proceso de transesterificación se lleva a cabo usualmente en fase líquida y uno de los reactantes es parcialmente soluble y se disuelve poco a poco al progresar la reacción (el aceite es parcialmente soluble en el etanol). La reacción es reversible y para favorecer el equilibrio hacia la formación de productos se hace necesario incrementar el exceso de uno de los reactivos o retirar algunos de los productos generados.

Para lograr altas conversiones, es práctica general trabajar con un exceso de alcohol y adicionar un catalizador que aumente la velocidad de la reacción; estos catalizadores pueden ser de naturaleza enzimática, ácida o básica.

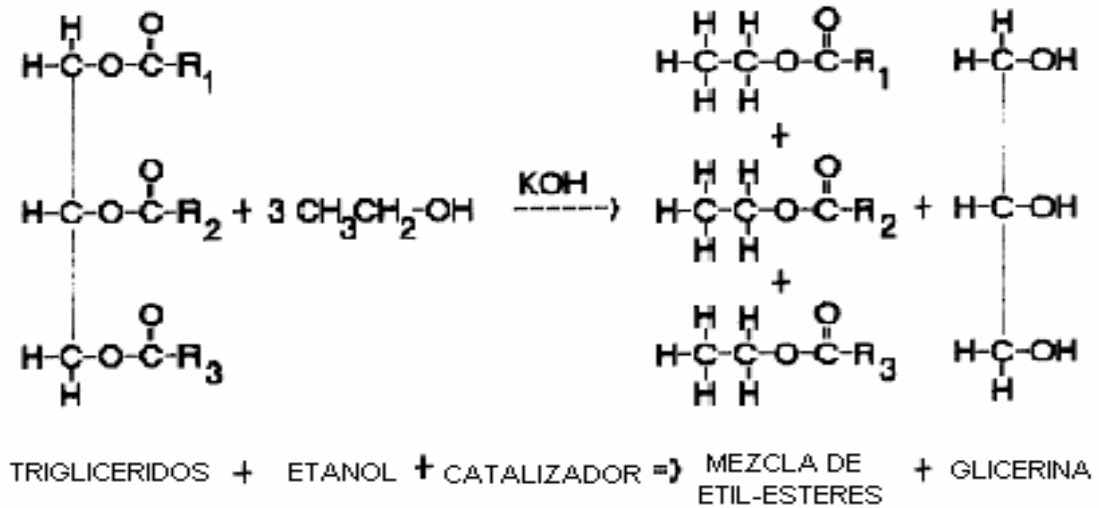


Figura 1. Reacción de transesterificación

1.5 PROCESOS CATALÍTICOS DE TRANSESTERIFICACIÓN

1.5.1 CATÁLISIS ENZIMÁTICA

Las lipasas son las enzimas más empleadas en este proceso, las cuales son obtenidas de microorganismos como la *Candida Antartica*, *Mucor Miehei*, *Rhizopus Delemar* y *Pseudomona Cepaceas*. La reacción suele llevarse a cabo con aceite o grasa, alcohol, un solvente orgánico poco polar (como hexano o éter de petróleo), que solubiliza las fases y una enzima que es inmovilizada sobre resinas de intercambio aniónico macro porosas.

Este tipo de catálisis tiene la ventaja de permitir el uso de alcohol con altos contenidos de agua (mayor al 3%) y en relación estequiométrica, bajas temperaturas (50° C), lo que supone un ahorro energético, grados elevados de

acidez (25%) y la posibilidad de recuperar el catalizador que se encuentra inmovilizado.

Sin embargo, el costo de la enzima debe optimizarse a escala industrial. Ya que las condiciones de reacción que se requieren, hacen que este tipo de procesos requiera lipasas en una proporción de 10-12% w del aceite a utilizar, se emplean tiempos de 5-10 horas de reacción, se emplea un proceso de purificación del producto final para remover el solvente orgánico empleado, lo que aumenta el costo del proceso. [13, 34, 42,43]

1.5.2 CATÁLISIS ÁCIDA

Los catalizadores ácidos son efectivos pero requieren un intervalo de tiempo extremadamente largo y temperaturas superiores a 100°C. Se usan en la transesterificación cuando los aceites poseen grados de acidez muy altos y que perjudican la acción de los catalizadores alcalinos (acidez mayor al 10%). La humedad de las materias primas no restringe su uso como en la catálisis básica aún cuando los rendimientos de la reacción se ven favorecidos si el agua no esta presente.

Se emplean ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácidos sulfónicos; recientemente con ácidos crudos de acidez muy alta se están empleando resinas que permiten altas conversiones de los ácidos grasos libres y adicionalmente ayudan a la transesterificación de los triglicéridos; esta operación corresponde a una etapa inicial de preesterificación, seguida de una transesterificación con un catalizador básico.[13,47,51]

1.5.3. CATÁLISIS BÁSICA

Los catalizadores básicos son los más utilizados y dentro de estos el KOH y el NaOH (hidróxido de sodio y potasio), así como óxidos metálicos son los más estudiados. Los hidróxidos poseen la mayor aplicación industrial pues son económicos y muy efectivos cuando las materias primas lo permiten. Dan buenos resultados siempre y cuando el contenido de agua en la reacción sea mínimo y la acidez para los aceites sea menor al 1%, ya que contenidos superiores tienden a formar jabones y geles que inhiben la capacidad catalítica de las bases, y evitan la separación del glicerol de la mezcla reactante.

Los catalizadores de hidróxido de sodio y potasio se emplean en proporciones variadas, que oscilan entre 0.5 y 1.5% w. del aceite, encontrándose para la mayoría de reacciones de transesterificación con aceites refinados 1% como la cantidad óptima, sin embargo, con aceites de elevada acidez se recomienda ajustar este valor aún cuando esta práctica pueda llevar a la formación de jabones y emulsiones que reducen el rendimiento de la reacción.

Para el metilato de sodio se recomiendan valores entre 0.3 y 0.5 %w con respecto al aceite, este catalizador es altamente efectivo aunque más costoso que los hidróxidos, las condiciones de reacción deben ser cuidadosas ya que con aceites no refinados pueden generar subproductos que disminuyen la calidad y rendimiento de la reacción.

El metanol y el etanol suelen emplearse en excesos de 6:1 molar (6 moles de etanol por mol de aceite) aunque excesos mayores se pueden aplicar cuando las condiciones de la reacción lo requieran, como por ejemplo, en los aceites de palma, un mayor exceso de etanol favorece la conversión de los glicéridos parciales los cuales se forman al final de la reacción. Adicionalmente a mayores excesos los subproductos y las reacciones indeseadas disminuyen; se ha comprobado que a elevados excesos de alcohol (relaciones 12:1 hasta 40:1 alcohol /aceite), son adecuados cuando se emplean aceites con alto contenido de ácidos grasos libres; a pesar de estas ventajas los excesos mayores a 6:1 impiden

la decantación de la glicerina y se hace necesario retirar el alcohol en exceso por destilación para que se pueda lograr la separación.

En la literatura se encuentran diferentes condiciones de temperatura recomendadas para la transesterificación; van desde la ambiente hasta la de ebullición del alcohol empleado y aún mayores dependiendo del catalizador; sin embargo, la mayoría de los autores coinciden que esta última es la más apropiada, ya que aumenta la velocidad y disminuye el tiempo de reacción.[13,15,50,43]

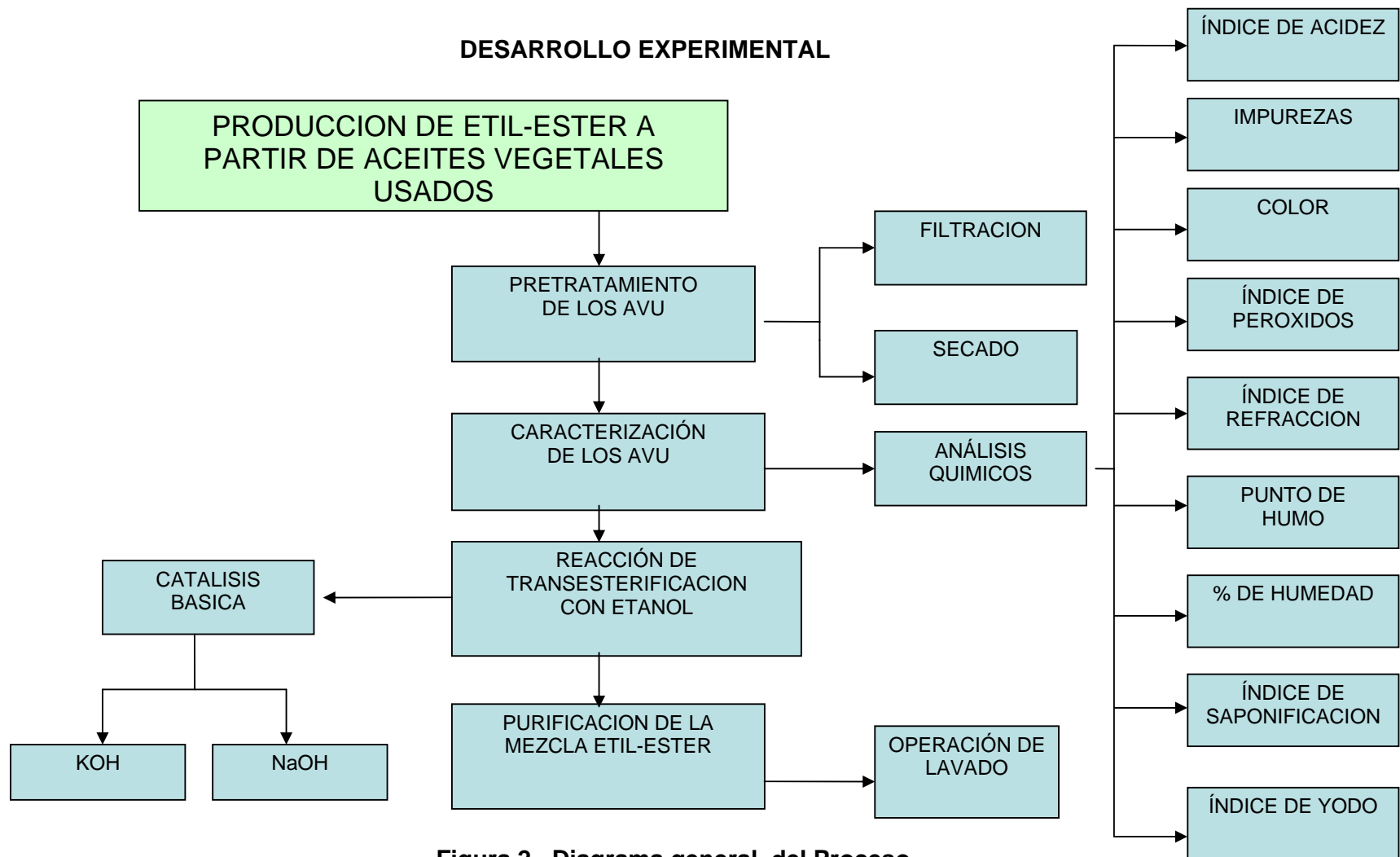
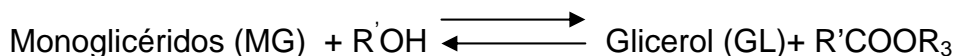
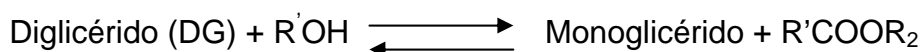
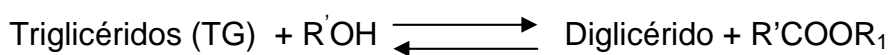


Figura 2. Diagrama general del Proceso

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proceso de producción de la mezcla de etil - ésteres se lleva a cabo a partir de los aceites vegetales usados convirtiendo los triglicéridos en ésteres de etilo, a través de un proceso denominado transesterificación. En el citado proceso se produce la reacción de las cadenas de ácidos grasos (cadenas de ésteres) de cada molécula de triglicérido, con un alcohol, produciéndose la separación de estas cadenas de la molécula de glicerina.

El mecanismo que presenta la reacción de transesterificación es el siguiente:



Esta reacción necesita temperatura y un catalizador básico o ácido, que comparados entre sí, la catálisis básica, es la más utilizada debido a su bajo costo y a que esta es más eficiente por cuanto se obtienen velocidades de reacción y conversiones altas y energías de activación bajas [8, 13, 15,17]. En el presente trabajo la reacción de transesterificación se lleva a cabo por medio de catálisis básica, utilizando catalizadores como KOH y NaOH.

Para la obtención del etil-éster a escala laboratorio inicialmente se realiza un pretratamiento del aceite vegetal usado, luego se realiza la caracterización del mismo con el fin de conocer algunas propiedades fisicoquímicas.

Posteriormente se procede a realizar la reacción de transesterificación con los catalizadores mencionados anteriormente y etanol absoluto.

Para la reacción de transesterificación no se lleva a cabo un diseño de experimentos riguroso, se realizan pruebas aleatorias debido a la variedad de cambios que esta presenta; se realiza un diseño de experimentos 2^n para obtener una respuesta sobre el mejor catalizador para la reacción utilizando las condiciones reportadas [15, 16, 22,23].

Teniendo en cuenta el mejor catalizador la cantidad de experimentos que se realiza se lleva a cabo de la siguiente forma:

Se varia la razón molar de alcohol/aceite entre (3:1), (6:1), (9:1), y el porcentaje de catalizador entre 0.2-0.8% para cada una de estas variaciones se realizan dos experimentos. En la literatura se encuentra que las mas favorables son (6:1) alcohol/aceite y 0.5% de catalizador [6, 8, 13,15, 21, 43, 45,46].

2.1 VARIABLES DEL PROCESO [8,6]

Las variables más importantes a tener en cuenta en la reacción de transesterificación son:

- Temperatura de reacción
- Relación molar entre el alcohol y el aceite
- Tipo y cantidad de catalizador
- Velocidad de agitación
- Pureza de los reactivos

2.2. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA REACCION DE TRANSESTERIFICACION

2.2.1. REACTIVOS:

- Aceite vegetal usado.
- Alcohol etílico absoluto
- Hidróxido de sodio (NaOH)

- Hidróxido de potasio (KOH)
- Agua destilada

2.2.2. MATERIALES:

- Vasos de precipitado
- Termómetro
- Erlenmeyer
- Pipetas
- Probetas
- Balón aforado de tres bocas
- Condensador
- Embudo de decantación
- Varilla de agitación

2.2.3. EQUIPOS:

- Espectrofotómetro Infrarrojo
- Agitador mecánico
- Baño termostático
- Plancha de calentamiento
- Refractómetro
- Reómetro

La temperatura y la velocidad de agitación se fijaron a 77°C y 300 rpm respectivamente, según datos reportados en la literatura [1,6, 18, 24, 25,27,28]

2.3. PROCEDIMIENTO:

2.3.1. PRETRATAMIENTO DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS

En el pretratamiento de los aceites vegetales usados es importante realizar los procesos de filtración y secado con el fin de eliminar las impurezas y residuos de agua que contenga.

2.3.1.1. FILTRACIÓN

El proceso de filtración se lleva a cabo utilizando un filtro prensa, esta filtración se puede efectuar en caliente a temperaturas mayores a 60°C o a baja temperatura la cual depende del estado físico del aceite, en el primer caso se remueven sustancias carbonáceas producidas a partir de material orgánico quemado, trozos de papel, restos de comida y otros sólidos infusibles; en el segundo caso, además de lo mencionado es factible eliminar grasas sólidas o productos con bajo punto de fusión provenientes de los procesos de fritura.

2.3.1.2. Procedimiento

En un recipiente se calienta el aceite a (60°C) en una plancha de calentamiento con un sistema de agitación y un termómetro para control de temperatura. La filtración se inicia una vez se ha alcanzado la temperatura indicada

Una vez filtrada la muestra se deja enfriar hasta alcanzar una temperatura de 30°C y se almacena en una botella de vidrio con tapa para un posterior estudio de las propiedades fisicoquímicas.

2.3.1.3. Materiales

- Recipiente para recoger el filtrado (Vaso de precipitados, Erlenmeyer)
- Filtro prensa
- Aceite gastado

- Recipiente para residuos
- Recipiente con tapa para almacenamiento de aceite
- Termómetro
- Sistema de agitación

2.3.2. ELIMINACION DE AGUA

Se lleva a cabo mediante un calentamiento para eliminar agua o líquidos que contenga el aceite por evaporación; evitando la formación de ácidos grasos libres generados por calentamiento a altas temperaturas ya que estos interfieren en la reacción.

El contenido de agua influye en la acidez, deteriorando el aceite a medida que su valor se incrementa.

2.3.2.1. Materiales

- Placa de calentamiento
- Vaso de precipitado
- Termómetro
- Aceite usado

2.4. CARACTERIZACION DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS (AVU)

La caracterización de los aceites vegetales usados se realizó teniendo en cuenta diferentes marchas analíticas las cuales servirán como guía para determinar las condiciones iniciales en las que se encuentra el aceite y así realizar una adecuación para dar inicio a la reacción de transesterificación.

Estos aceites vegetales usados son provenientes de fuentes confidenciales.

2.4.1 MARCHAS ANALÍTICAS

➤ **Determinación de Impurezas**

➤ **Porcentaje de acidez**

Permite medir la presencia de ácidos grasos libres (AGL) presentes en el aceite, expresada en % ácido oleico, como se muestra en la ecuación:

Expresión de la acidez en porcentaje de ácido oleico

La acidez, expresada en porcentaje de ácido oleico es igual a:

$$A \% = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 P}$$

Siendo:

V: volumen en mL de la solución valorada de hidróxido potasio.

c: concentración en moles por litro de hidróxido de potasio.

M: 282 g/mol (peso molecular del ácido oleico).

P : peso en gramos de la muestra

➤ **Índice de yodo (Hannus, Wijs):** Indica la presencia de dobles enlaces en el aceite. Un valor alto en el índice de yodo indica pocos enlaces dobles presentes en el aceite.

Se determina como el grado de instauración de una grasa, y se expresa como el número de gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de muestra.

- **Color:** Este es un parámetro de control de la calidad del aceite. La presencia de color en un AVG es un indicativo de la coloración oscura que este toma a medida que se va degradando.
- **Índice de humedad:** Indica la cantidad de agua presente en el aceite.
- **Índice de saponificación:** Se define como el peso en miligramos de KOH necesario para saponificar un gramo de grasa.
- **Índice de peróxidos:** El índice de peróxidos es la cantidad (expresada en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa) de peróxidos en la muestra que ocasionan la oxidación del yoduro potásico en las condiciones de trabajo descritas. La muestra problema, disuelta en ácido acético y cloroformo, se trata con solución de yoduro potásico. El yodo liberado se valora con solución valorada de tiosulfato sódico.

Se considera que este parámetro no es confiable debido a la inestabilidad de los peróxidos.

- **Índice de Refracción:**

Relaciona el grado de instauración del aceite, a mayor grado de instauración mayor índice de refracción.

Se debe tener en cuenta que al índice de refracción también lo afectan la oxidación y el tratamiento térmico al cual ha sido sometido el aceite.

Este es un método de análisis que permite determinar el contenido de sólidos solubles

- **Punto de humo:**

El punto de humo se relaciona inversamente con el contenido de ácidos grasos libres. Muestras con acidez menor de 1%, presentan los mayores valores de punto de humo.

2.5. PROCESO DE TRANSESTERIFICACION

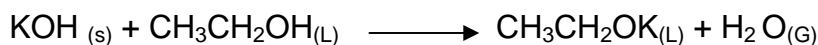
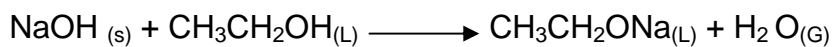
2.5.1. EXPERIMENTACION PRELIMINAR

Inicialmente se realizó un diseño de experimentos de 2^n donde $n=2$ (2 niveles, 2 variables) para observar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de transesterificación sin realizar ningún tipo de lavado, teniendo en cuenta que los niveles establecidos son: nivel alto y un nivel bajo partiendo de información reportada en la literatura [15,6,8,12,9], en la tabla 1 se muestra el diseño de experimentos.

Tabla 1. Diseño de experimentos

Variables		Niveles	Respuesta
$V_1 =$ catalizador	KOH	Alto	(+1)
	NaOH	Bajo	(-1)
$V_2 =$ Relación %w/w Catalizador / aceite	1.5 %	Alto	(+1)
	0.5 %	Bajo	(-1)

2.5.1.1. Preparación del etóxido de sodio y potasio



Para llevar a cabo la reacción de transesterificación es importante preparar una solución de etanol con (NaOH ó KOH) denominada etóxido de sodio o potasio según el catalizador que se utilice a una temperatura de 60°C con el fin de disminuir el tiempo de reacción.

Se usa alcohol anhidro para evitar saponificación, para esto, la preparación se realiza como se indica en la figura 2 evitando la hidratación del alcohol con la exposición a la atmósfera.



Figura 3. Preparación de Etóxido.

2.6. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

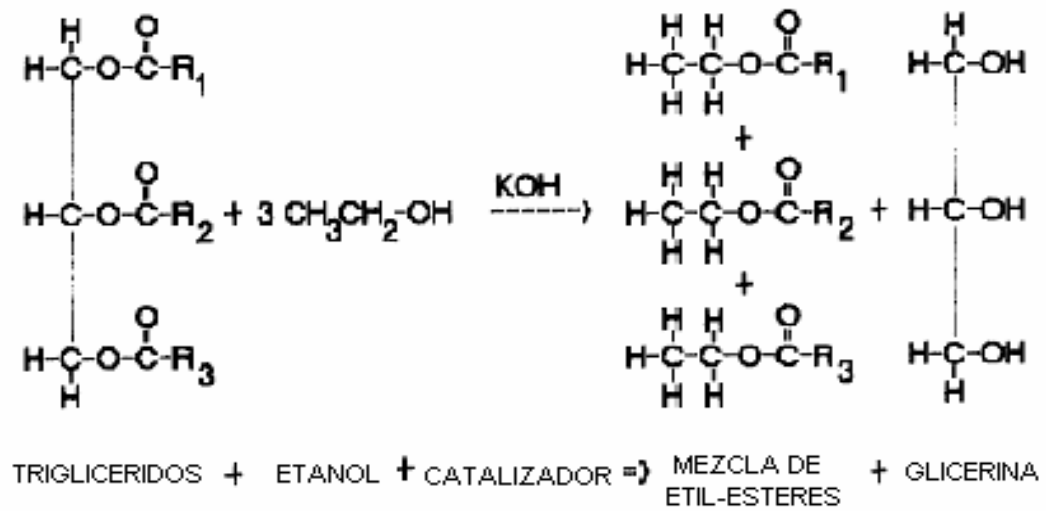


Figura 4. Reacción de transesterificación.

DIAGRAMA DE LA REACCIÓN

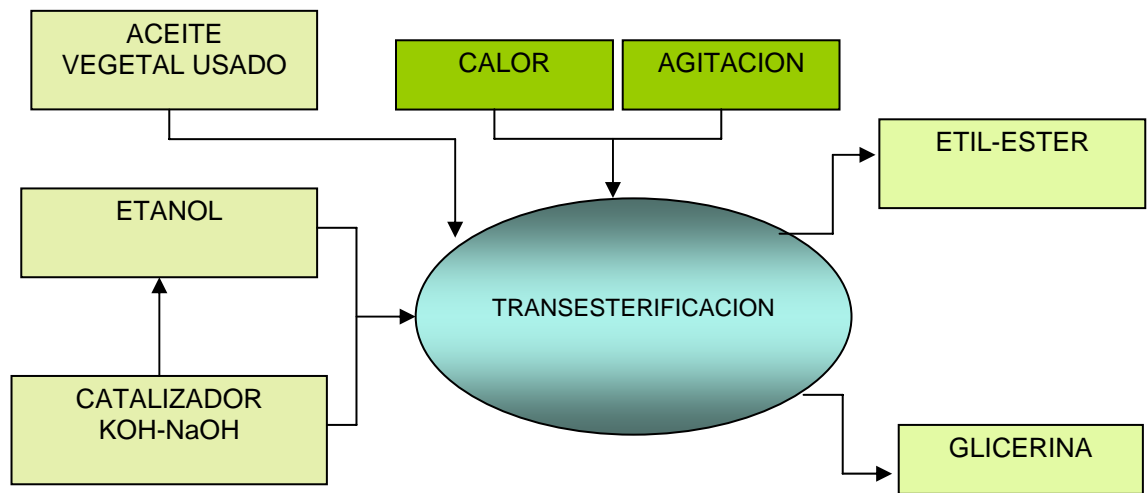


Figura 5. Diagrama de flujo de la reacción.

Como se mencionó anteriormente en la producción de los Etil-Esteres a escala laboratorio no se lleva a cabo un diseño de experimentos riguroso, se realiza considerando las condiciones más favorables reportadas en la literatura [3,4,6,8,13,15], variando la relación molar (alcohol/aceite) el porcentaje en peso del catalizador, ya que esta cambia dependiendo de las características del aceite vegetal usado en la reacción de transesterificación.

Generalmente la reacción de transesterificación en fase líquida necesita un catalizador, en este caso se utiliza hidróxido de sodio e hidróxido de potasio (NaOH, KOH).

En el proceso de transesterificación es importante conocer el peso molecular del aceite vegetal usado el cual se encuentra reportado en la literatura (838.52 g/mol) [7, 10, 11, 13,15]. Para la reacción de transesterificación y una conversión de 98-99% las mejores condiciones reportadas son: una relación molar de 6:1 de alcohol / aceite vegetal usado (este exceso permite que la reacción se desplace hacia los productos), y 0.5 % w de catalizador a una temperatura de 77°C siendo esta cercana a la temperatura de ebullición del etanol (78°C), se mantiene una velocidad de agitación de 300 rpm [13,15].

Después de 2 horas de reacción la mezcla se transfiere a un embudo de decantación, para la separación (etil-éster en el tope y glicerina en el fondo) [20, 40, 30, 35,36].

2.6.1. Descripción del equipo de transesterificación: [13,33]

En la producción de etil-ésteres se utiliza un condensador con el fin de realizar un reflujo con el alcohol presente en la mezcla. Este montaje se debe realizar con un agitador mecánico teniendo en cuenta que la velocidad de agitación debe ser constante a 300rpm como se mencionó anteriormente, y con una temperatura constante de 77°C [13, 15, 26, 32, 34,38].

La reacción de transesterificación se lleva a cabo en un balón de tres bocas, inicialmente se preparó el etóxido con agitación vigorosa que garantice la total dilución del catalizador en el alcohol; posterior a esto se adiciona el aceite precalentado (60°C) [13, 20,41].



Figura 6. Montaje para la reacción de transesterificación

2.7. PURIFICACIÓN DEL ETIL-ÉSTER

La purificación de los etil-ésteres se realizó por medio de operaciones de lavado con el fin de retirar impurezas remanentes.

2.8.1. Método de lavado:

El lavado se realiza mediante agitación por burbujas en un embudo de separación ver figura 6. Este proceso tiene una duración de 3 a 4 horas con el fin de remover impurezas como son: jabón, residuos de etanol, catalizador y glicerina, la cantidad de agua utilizada en el lavado es del 40 y 60% en volumen del éster a lavar a una temperatura de 80°C [26,42,44], al final de esta operación se separa el agua de la mezcla de Etil -Esteres obtenida, por medio de diferencia de densidades (etil-esteres en el tope y agua en el fondo).

El éster se calienta a 105°C [26, 29,32] con el fin de retirarle cualquier cantidad de agua remanente. El calentamiento continúa hasta que se haya evaporado toda el agua.



Figura 6a. Lavado; en el tope etil-ésteres, en el fondo agua de lavado.



Figura 6b. Lavado.

La tabla 2 muestra los experimentos realizados para la producción de Etil-Esteres.

Tabla 2. Experimentos realizados

Muestra	Temperatura de reacción	Tiempo de Reacción	Relación Alcohol/aceite	% w de catalizador
1	77° C	2 Horas	6:1	0.6% NaOH
2	77° C	2 Horas	6:1	0.5% NaOH
3	77° C	2 Horas	6:1	1.5% NaOH
4	77° C	2 Horas	6:1	0.5% KOH
5	77° C	2 Horas	6:1	1.5% KOH
6	77° C	2 Horas	6:1	0.5% NaOH
7	77° C	2 Horas	6:1	0.5% NaOH
8	77° C	2 Horas	6:1	1.5% KOH
9	77° C	2 Horas	9:1	0.5% NaOH
10	77° C	2 Horas	3.6:1	0.5% NaOH
11	77° C	2 Horas	6:1	0.2% NaOH

12	77° C	2 Horas	6:1	0.8% NaOH
13	77° C	2 Horas	9:1	0.8% NaOH
14	77° C	2 Horas	6:1	0.4% NaOH
15	77° C	2 Horas	6:1	0.6% NaOH
16	77° C	2 Horas	6:1	0.5% NaOH
17	77° C	2 Horas	6:1	0.5% NaOH
18	77° C	2 Horas	6:1	0.5% KOH
19	77° C	2 Horas	3.6:1	0.8% NaOH

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de los aceites vegetales usados

De los análisis fisicoquímicos realizados a los aceites usados se obtuvieron los siguientes resultados ver tabla 3 y 4:

Tabla 3. Caracterización AVU. (NTC: norma técnica Colombiana) [54]

TIPO DE ANÁLISIS	A.V.U	MÉTODO
Índice de refracción	1.4650	NTC 289 2 ^a actualización
Índice de saponificación (mg KOH/aceite)	200.75	NTC 335 1 ^a actualización
Índice de peróxidos (meq de O ₂ /Kg de aceite)	16.32	NTC 236 1 ^a actualización
Índice de yodo (g l/100g aceite)	53.23	NTC 283 1 ^a actualización
Índice de acidez	0.691	NTC 218 2 ^a actualización
% de Humedad	0.029	NTC 287 2 ^a actualización
Punto de Humo	168°C	NTC 3272
% de Acidez	0.487	NTC 218 2 ^a actualización

Tabla 4. Caracterización estearina usada. [54]

TIPO DE ANÁLISIS	ESTEARINA USADA	MÉTODO
Índice de saponificación (mg KOH/aceite)	199.75	NTC 335 1 ^a actualización
Índice de peróxidos (me de O ₂ /Kg de aceite)	1.44	NTC 236 1 ^a actualización
% de Humedad	0.004	NTC 287 2 ^a actualización
% de Acidez	1.09	NTC 218 2 ^a actualización

3.2 Resultados obtenidos del diseño de experimentos.

Los resultados están consignados en la tabla 5

Tabla 5. Resultados experimentación preliminar.

TIPO DE CATALIZADOR	RELACIÓN Catalizador/ Aceite % w / w	SEPARACIÓN DE FASES
NaOH (-1)	0.5 % (-1)	Positivo
NaOH (-1)	1.5 % (1)	Negativo
KOH (1)	0.5% (-1)	Negativo
KOH (1)	1.5 % (1)	Negativo

3.3 Discusión de los resultados experimentales

En los experimentos realizados para la obtención del Etil-Ester se obtuvieron los siguientes resultados, manteniendo constante la cantidad de aceite vegetal usado (145gr).

En la muestra 1 (ver tabla 2) se realizó la reacción de transesterificación dando como resultado una mezcla de etil-esteres y glicerol siendo notoria la separación de las fases después de media hora, para la separación de las fases se hizo necesario utilizar un embudo de decantación con el fin de facilitar la obtención de los Etil-esteres.

El proceso de decantación se extendió por 24 horas con el fin de garantizar la total separación de las fases, observándose que la fase superior (Etil-Esteres) presentó un color amarillo quemado y la fase inferior (glicerol) color café oscuro. Ver figura 7



Figura 7. Separación de fases.

Después de concluida la separación de las fase se realizó el lavado por burbujeo utilizando agua destilada a una temperatura de 60°C. Transcurrida media hora se observó emulsión de la mezcla.



Figura 8. Montaje de Lavado

La muestra 2 (ver tabla 2) al igual que la muestra 1 presentó una clara separación de fases, se realizó un lavado por aspersion utilizando agua destilada y agua acidulada con pH 2 con el fin de neutralizar la soda presente en la mezcla hasta pH neutro; la mezcla después de lavada presentó una coloración amarilla cristalina ver figura 9.



Figura 9. Etil-éster lavado.

En las muestras 3, 10,18 y 19 (ver tabla 2) se realizó la reacción de transesterificación dando como resultado una solución sólida, donde no se observó la separación de las fases, la mezcla presentaba coloración amarillo quemado en toda la fase ver figura 10.



Figura 10. Muestras 3 y 10

En las muestras 4 y 11 (ver tabla 2) la reacción de transesterificación dio como resultado una mezcla líquida (ver figura 11), sin separación de las fases; al cabo de 5 días se observó la presencia de precipitado color blanco.

Se realizó el proceso de lavado con agua destilada a 80°C. Inicialmente se adiciono el agua lentamente con el fin de evitar emulsión, observando la separación de las fases con las primeras gotas.

En el proceso de lavado los etil-esteres tendían a emulsionarse debido a esto la cantidad obtenida fue poca y de alta viscosidad.



Figura 11. Mezcla líquida.

La transesterificación de la muestra 5 (ver tabla 2) se comportó de igual forma que la muestra 4 con la diferencia que después del lavado la cantidad obtenida fue mayor y con una menor viscosidad.

Las transesterificaciones de la muestras 6 y 7 (ver tabla 2) se comportaron de igual forma que la muestra 2, se utilizó un lavado por aspersion sin agua acidulada.

En la muestra 9 (ver tabla 2) se realizó la reacción de transesterificación dando como resultado una mezcla líquida sin obtenerse separación de las fases.

Se realizó el proceso de lavado con agua destilada a 80°C, se adicionó el agua lentamente con el fin de evitar emulsión, observando la separación de las fases con las primeras gotas.

En las muestras 12,13,14,15,16 y 17 (ver tabla 2) la reacción de transesterificación dió como resultado una mezcla gelatinosa observándose la presencia de las dos fases (ver figura 12 y 13). Se realizó un calentamiento con el fin de fundir el gel.

Posteriormente se realizó el proceso de lavado con agua destilada a 80°C, se observó la separación de las fases ver figura 14.



Figura 12.



Figura 13.



Figura 14.

Figura 12: Mezcla gelatinosa

Figura 12: Fases en la mezcla gelatinosa.

Figura 14: Separación de las fases en el lavado.

La tabla 6 muestra algunas propiedades físico-químicas de etil-esteres reportadas en la literatura, las cuales sirven como punto de comparación.

Tabla 6. Propiedades reportadas Artículos [15,12,7]

PROPIEDADES	ETIL - ESTER
Densidad (g/cm ³) a °T ambiente	0.86 – 0.9
Viscosidad (cPo) a 40 °C	3.5 – 5.0
Índice de Refracción	1.44 – 1.45
Valor Ácido	0.15 – 0.25

3.4. CARACTERIZACION DE LOS ESTERES – ETILICOS.

TABLA 7. Propiedades de los esteres etílicos producidos.

MUESTRA	Densidad (g/cm³) 28°C	Viscosidad (cPo) 40 °C	Índice de Refracción	Valor Ácido (mg KOH/g)
1	-----	-----	-----	-----
2	0.84	5.18	1.445	0.335
3	-----	-----	-----	-----
4	0.87	14.3	1.45	
5	0.84	4.84	1.4455	0.1922
6	0.85	5.39	1.446	0.3924

7	0.84	5.12	1.4468	0.319
8	0.85	5.02	1.4456	0.2670
9	0.85	4.73	1.4451	0.236
10	-----	-----	-----	-----
11	0.86	14.7	1.4451	0.8519
12	0.84	4.64	1.4449	0.3054
13	0.84	4.54	1.4446	0.1952
14	0.85	4.69	1.445	0.3346
15	0.84	4.59	1.4448	0.236
16	0.84	4.60	1.445	0.3346
17	0.85	4.92	1.4445	0.4018
18	0.85	4.34	1.445	0.235
19	0.84	4.52	1.445	0.395

En las figuras 15 y 16 se reporta el comportamiento de la viscosidad y del valor ácido respectivamente, de las muestras obtenidas.

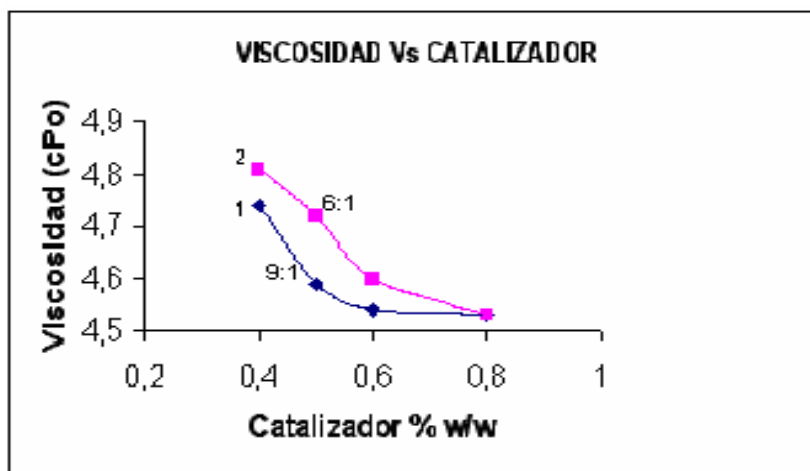


Figura15. Comportamiento de la viscosidad Vs catalizador

- Relación molar 9:1 etanol / AVU.
- Relación molar 6:1 etanol / AVU.

La línea 1 representa una relación molar entre etanol/ AVU 6:1 donde se observa que para mayores porcentajes de catalizador la viscosidad disminuye, de igual forma se observa que para una relación de 9:1 representada por la línea 2 el comportamiento de la viscosidad con el porcentaje de catalizador es el mismo.

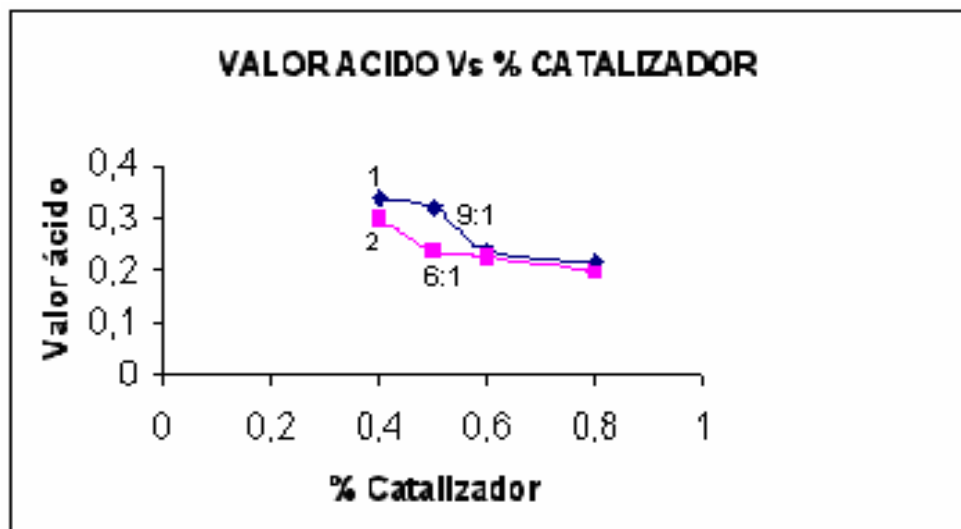


Figura 16. Comportamiento del valor ácido Vs catalizador

- Relación molar 9:1 etanol / AVU.
- Relación molar 6:1 etanol / AVU.

La línea 1 representa una relación molar entre etanol/ AVU 6:1 donde se observa que para menores porcentajes de catalizador el valor ácido aumenta, de igual forma se observa que para una relación de 9:1 representada por la línea 2 el comportamiento del valor ácido con el porcentaje de catalizador es el mismo.

3.5 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTRO INFRARROJO (IR):

Este método de caracterización es empleado para comparar un producto comercial con el obtenido en el laboratorio. Ya que no fue posible obtener una muestra comercial de esteres etílicos de aceites vegetales usados los espectros

de referencias fueron encontrados en la literatura como etil oleato y etil palmitato ver anexo 2.

En el espectro de infrarrojo de todas las muestras se observó un comportamiento similar a los IR reportados. Las bandas mas representativas que revelan el análisis son: dos bandas pronunciadas entre 2800 y 3000 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C-H de los grupos CH_3 y CH_2 . Se encuentra una banda fuerte entre 1735 y 1750 cm^{-1} representativa del grupo carbonilo C=O, se supone la presencia de esteres etílicos, complementada con las bandas de absorción localizadas en la región de 1215, 1190 y 1150 cm^{-1} representativa del los esteres.

En los espectros de las muestras antes del lavado muestran la presencia de agua ya que las bandas que la representan se encuentran entre 3200 y 3500 cm^{-1} .

3.6 DISCUSION GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIMENTACION

- En la reacción de transesterificación se observó que el tiempo no es una variable relevante debido a que esta es instantánea.
- Para la reacción de transesterificación es importante que tanto el etóxido de sodio o potasio como el aceite adicionado al etóxido se encuentren a una temperatura de 60 ° C con el fin de evitar la emulsión de la mezcla.
- En el desarrollo experimental se analizó con oleina y estearina, y se observó que para cada uno de ellos la reacción se comporta de manera diferente, por tal motivo se requiere un estudio diferente para la separación de las fases.
- Se observó que después de determinado tiempo el burbujeo no afecta de manera notoria la mezcla de Etil-Esteres en el proceso de lavado.
- Después de lavado y secado y al cabo de aproximadamente 10 días todas las mezcla obtenidas presentaron turbidez en el fondo debido a la posible presencia de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos remanentes.

- El porcentaje máximo de acidez que deben presentar los aceites vegetales usados es el 1%, para valores mayores se hace necesario neutralizar la mezcla.
- En el espectro infrarrojo IR de las mezclas obtenidas se confirmó la presencia de los Etil-Esteres ya que de forma cualitativa fueron comparados con los IR reportados en la literatura. Ver anexo 2.
- Los espectro infrarrojo IR antes del lavado confirman la presencia de agua la cual interfiere de manera significativa en la reacción, obteniendo coloides gel y liquido impidiendo la separación de las fases.

4. CONCLUSIONES

- En el desarrollo experimental se pudo observar que las mezclas de Etíl-Esteres que se lograron obtener se consiguieron con las condiciones que la literatura reporta como mejores para procesos de transesterificación con AVU (6:1 alcohol/aceite y 0.5 % w/w de NaOH).
- Se observó que las mezclas que presentaron coloides (sólidos, líquidos y geles) o que no presentaron separación de fases durante el proceso de transesterificación, al someterlas bajo el proceso de lavado fue posible visualizarlas.
- En la obtención de la mezcla de Etil-Esteres la purificación es la parte más importante debido a que la mezcla tiende a emulsionarse cuando entra en contacto con el agua por la presencia del catalizador remanente.
- Es importante realizar la caracterización del aceite que se va a utilizar con el fin de conocer las propiedades fisicoquímicas ya que por medio de estas se pudo determinar que el índice de acidez y el porcentaje de humedad afectan directamente la reacción.
- La obtención de Esteres-etílicos constituyen una fuente importante de oleoquímicos ya que son usados como surfactantes, siendo estos utilizados como ingredientes activos en productos de limpieza y lavado.
- Para la producción de Etíl-Esteres a escalas mayores es importante realizar evaluaciones económicas preliminares ya que en el mercado la oferta de aceites vegetales usados es baja.

5. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

- Efectuar el seguimiento de la reacción con métodos en línea como cromatografía de gases HPLC o acoplada a espectrometría de masas con el fin de establecer una cinética de reacción para la producción de esteres etílicos a partir de aceites vegetales usados.
- Realizar estudios detallados sobre la influencia del refinamiento de los aceites usados sobre el rendimiento en la producción esteres etílicos y el costo final del producto.
- Para investigaciones posteriores se recomienda realizar un estudio más detallado del proceso de lavado de la mezcla Etil-Esteres obtenidas a partir de aceites vegetales usados.
- Realizar evaluaciones económicas preliminares.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Fangrui Ma, Milford A. Hanna. Bioiesel production: a review, Bioresource Technology, ed ELSERVIER.
2. Ayhan Demirbas. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion y Managment, ed PERGAMON.
3. Wen-Tien Tsai, Chaih-Chung Lin, Ching-Wei Yeh. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. Renewable y Sustainable Energy Reviews, Ed ELSERVIER.
4. Jon Van Gerpen. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, ed ELSERVIER.
5. M. Gloria Pereira, Stephen M. Mudge, Cleaning oiled shores: laboratory experiments testing the potential use of vegetable oil biodiesels. Chemosphere, ed ELSERVIER.
6. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, possible methods for biodiesel production, Renewable y Sustainable Energy Reviews, Ed ELSERVIER.
7. Mohamad I. Widyan, Ghassan Tashtoush, Moh`d Abu Qudais, Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, Fuel processing technology 76 (2002) 91-103, Received 1 May 2001, Ed ELSERVIER
8. B:K Barnwal, M.P. Sharma, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, Renewable and sustainable Energy Reviews, Received 7 April 2004; acceptep 7 May 2004.
9. Ana V. Lara Pizarro, Enoch Y. Park, Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils container in waste activated bleaching earth, Process biochemistry 38(2003)1077-1082 Received 31 May 2002, accepted 22 August 2002.
10. Roger A. Korus, Dwight S. Hoffman Narendra Barn, Charles L. Peterson, and David C. Drown, Transesterification on process to manufacture ethyl ester of rape oil, Department of Chemical Engineering University of Idaho Moscow, ID 83843.

11. Adams, C., J.F. Petrs, M.C. Rand, B.J. Schroer, and M.C. Ziemke, "Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, V.60, No. 8, Aug. 1983, pp. 1574-1579.
12. Adiwari, A., M. Rahman, N.R.I. Iskander, and A. Asmunih, "The Possibility of the Utilization of Crude Palm Oil as Direct Automotive Diesel Oil Blender Viewed from Its Specification," SAE Paper 961179, 1996.
13. CANTOR QUIÑONEZ, Leonardo, MATEUS PRIETO, Oscar. Dimensionamiento y montaje de un reactor piloto para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales gastados. Universidad Nacional de Colombia departamento de ingeniería química Bogotá DC 2003.
14. BLANCO, Johana. ROJAS, Luis Diego. Evaluación de la implementación de un proyecto piloto basado en la producción de biodiesel para cubrir las necesidades de la flota agrícola de la institución. Guacimo Costa Rica diciembre 2002
15. Pedro Felizardo, M. Joana Neiva Correia, Idalina Raposo, João F. Mendes, Rui Berkemeier, João Moura Bordado. Production of biodiesel from waste frying oils. *Wastew Management*, Ed, Elsevier. Febrero 2005
16. MARTINEZ NIÑO, Noelva. VILLAMIZAR BARRERA, Gloria Isabel. Obtención de un agrodiesel a partir de Metil-Esteres de estearina de palma y diesel. Bucaramanga 2005, Universidad industrial de Santander
17. Quick, G. R.; Woodmore, P. J.; Wilson, B. T. Engine Evaluations of Linseed Oil and Derivatives. In *Vegetable Oils Diesel Fuel: Seminar III, ARM-NC-28*; Bagby, M. O., Pryde, E. H., Eds.; U.S. Department of Agriculture: Peoria, IL, 1983; p 138.
18. Nye, M. J.; Southwell, P. H. Esters from Rapeseed Oil as Diesel Fuel. In *Vegetable Oils Diesel Fuel: Seminar III, ARM-NC-28*; Bagby, M. O., Pryde, E. H.; Eds.; U.S. Department of Agriculture: Peoria, IL, 1983; p 78.
19. Biodiesel: algo más que un proyecto". *El Litoral*, suplemento Economía y Agro. Santa Fe, sábado 5 de agosto de 2000, pag 4.
20. Vargas et al.; *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*; J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

21. Sheeham et al.; *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*; National Renewable Energy Laboratory, 1998.
22. Oliveira, L. B., Costa, A. O.; *Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável*; Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
23. Knothe, G., Dunn, R. O., Bagby, M. O.; *Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*; National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture.
24. Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M.; *The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine – Final Report*; Colorado Institute for Fuels and Engine.
25. Tyson, K. Shaine; *Biodiesel Technology and Feedstocks*; Eastern Connecticut State Univ., Março de 2003.
26. <http://www.sagpya.mecon.gov.ar/0-0/>.
27. <http://www.biodiesel.de/diesl.htm>.
28. http://www.biodiesel.com.ar/inftecnica/frame_datos.htm
29. http://www.ott.doe.gov/biofuels/history_of_biofuels.html.
30. <http://www.biodiesel.com.ar/jornada%20bolsa%20de%20cereales/huergo.htm>.
32. <http://www.cai.org.ar/ivcongreso/biocombustibles.html>
33. www.biodiesel.com
34. <http://www.sagpya.mecon.gov.ar/0/index/institucional/biodiesel.htm#propi>.
35. <http://www.sagpya.mecon.gov.ar/0/index/institucional/biodiese.2.htm#propi>
36. <http://www.unal.usda.gov/ttic/biofuels.htm>
37. <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>
38. http://www.secyt.gov.ar/coopinter_archivos/empresas/19.ppt

39. <http://cablemodem.fibertel.com.ar/sistemasinteligentes/web%20ibq/planta%20bio%20de%20avu.ppt>
40. http://www.dequate.com/ecologia/article_2368.shtml
41. <http://www.terra.com.ni/motor/articulo/html/mot3239.htm>
42. http://www.panoramaenergetico.com/elaboracion_de_biodiesel.htm
43. <http://www.energianatural.com.ar/biodiesel02.html>
44. <http://www.etsii.upv.es/accd/Documentos/ECOBUS.pdf>
45. <http://espanol.geocities.com/gustarce/biodiesel.htm>
46. <http://www.feeds4all.nl/Itemdetails.aspx?ItemID=9345177>
47. <http://html.rincondelvago.com/biocombustibles.html>
48. <http://www.biodiesel-uruguay.com/>
49. <http://www.tierramerica.net/2004/0904/noticias3.shtml>
50. http://www.lanacion.com.ar/edicionimpresa/suplementos/alvolante/nota.asp?nota_id=779312
51. <http://www.eco2site.com/informes/biodiesel-m.asp>
52. http://www.redasociativa.org/murex/ficheros/Practica_biodiesel.doc
52. <http://www.ecosur.net/Biodiesel/biodiesel.html>
53. <http://www.ecosur.net/Biodiesel/biodiesel.html>
54. Normas técnicas colombianas: NTC 335 1ª actualización, NTC 236 1ª actualización, NTC 283 1ª actualización, NTC 218 2ª actualización, NTC 287 2ª actualización, NTC 3272, NTC 218 2ª actualización.

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, C. et al. "Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests," Journal of the American Oil Chemists' Society, V.60, No. 8, Aug. 1983, pp. 1574-1579.

ADIWAR, A., et al. "The Possibility of the Utilization of Crude Palm Oil as Direct Automotive Diesel Oil Blender Viewed from Its Specification," SAE Paper 961179, 1996.

BARNWAL, B:K; SHARMA, M.P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, Renewable and sustainable Energy Reviews, Received 7 April 2004;accepted 7 May 2004.

CANTOR QUIÑONEZ, Leonardo y MATEUS PRIETO, Oscar. Dimensionamiento y montaje de un reactor piloto para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales gastados. Universidad Nacional de Colombia departamento de ingeniería química Bogotá DC 2003.

CORREIA, Joana Neiva. Production of biodiesel from waste frying oils. Wastew Management, Ed, Elsevier. Febrero 2005

DEMIRBAS, Ayhan . Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion y Managment, ed PERGAMON.

FANGRUI, Ma, MILFORD A, Hanna. Bioiesel production: a review, Bioresource Technology, ed ELSERVIER.

GERPEN, Jon Van. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, ed ELSERVIER.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Aceites y Grasas Vegetales. Bogotá: INCONTEC, 2005. NTC : [335, 236, 283, 218, 287, 3272]

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. *Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*; National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture.

KORUS, Roger A. et. al. Transesterification on process to manufacture ethyl ester of rape oil, Department of Chemical Engineering University of Idaho Moscow, ID 83843.

LARA PIZARRO, Ana V.; PARK, Enoch Y. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils container in waste activated bleaching earth, Process biochemistry 38(2003)1077-1082 Received 31 May 2002, accepted 22 August 2002.

MARCHETTI, J.M. ; V.U. Miguel; A.F. ERRAZU. Possible methods for biodiesel production, Renewable y Sustainable Energy Reviews, Ed ELSERVIER

MARTINEZ NIÑO,NOELVA. VILLAMIZAR BARRERA, GLORIA ISABEL. Obtención de un agrodiesel a partir de Metil-Esteres de estearina de palma y diesel. Bucaramanga Universidad industrial de Santander, 2005.

OLIVEIRA, L. B., COSTA, A. O. *Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável*; Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

PEREIRA M., Gloria ; MUDGE, Stephen M. Cleaning oiled shores: laboratory experiments testing the potential use of vegetable oil biodiesels. Chemosphere, ed ELSERVIER.

SHEEHAM et al.; *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*;National Renewable Energy Laboratory, 1998.

VARGAS, et al.; *Transesterification of Vegetable Oils: a Review* ; J. Braz. Chem.Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

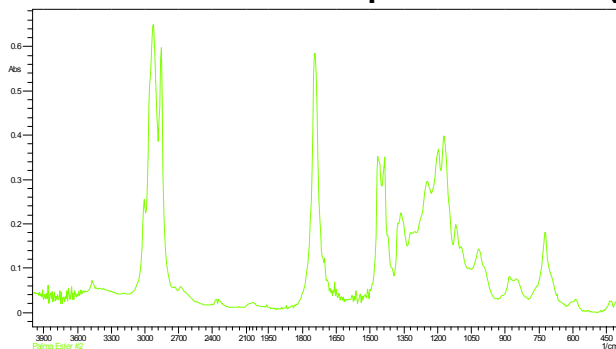
WEN-TIEN, Tsai; CHAIH-CHUNG, Lin; CHING-WEI, Yeh. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. Renewable y Sustainable Energy Reviews, Ed ELSERVIER

WIDYAN, Mohamad I., TASHTOUSH Ghassan , ABU QUDAIS, Moh`d. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, Fuel processing technology 76 (2002) 91-103,Received 1 May 2001, Ed ELSERVIER

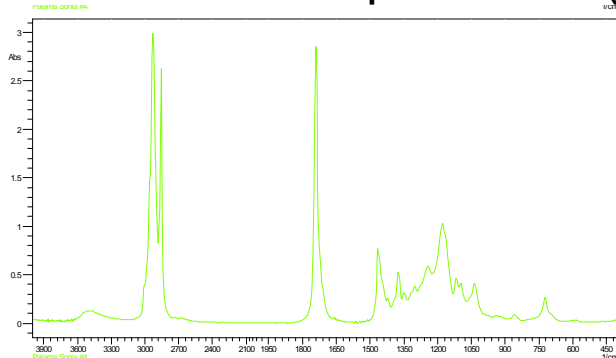
ANEXOS

ANEXO A :
ESPECTROS INFRARROJOS (IR) EXPERIMENTALES

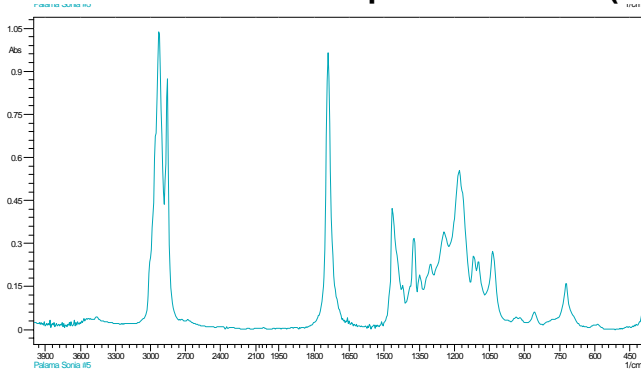
Muestra 2. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.6 % catalizador)



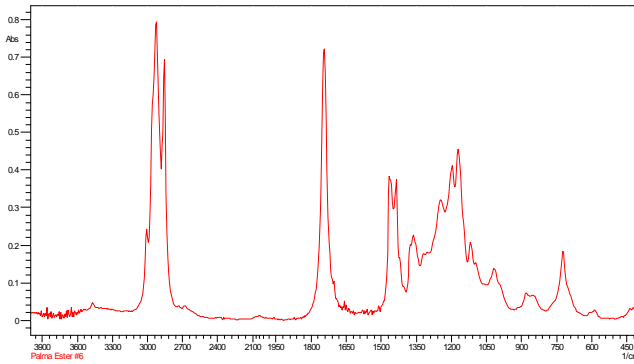
Muestra 4. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 % catalizador)



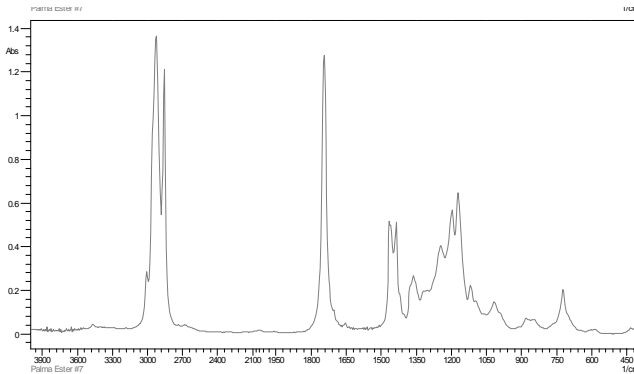
Muestra 5. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 1.5 % catalizador)



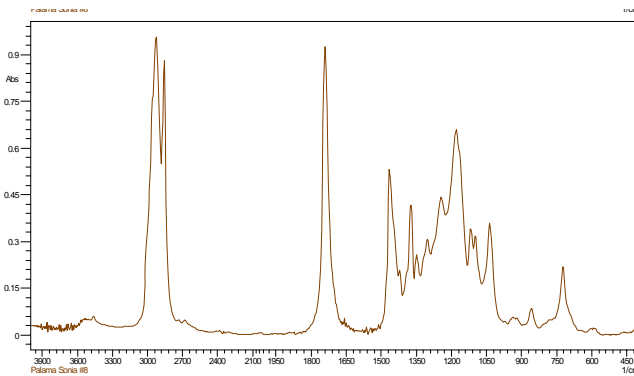
Muestra 6. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 % catalizador)



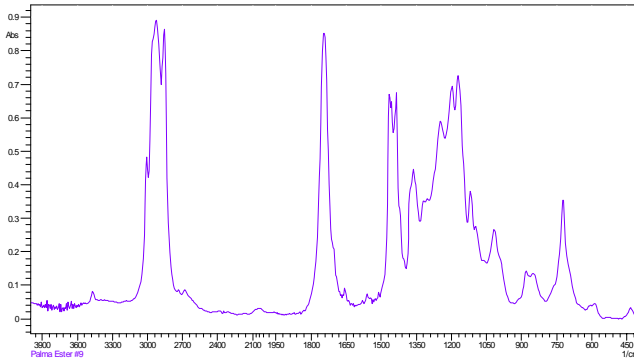
Muestra 7. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 % catalizador)



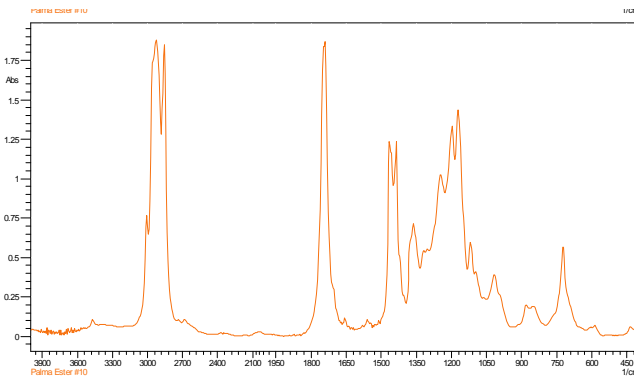
Muestra 8. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 1.5 % catalizador)



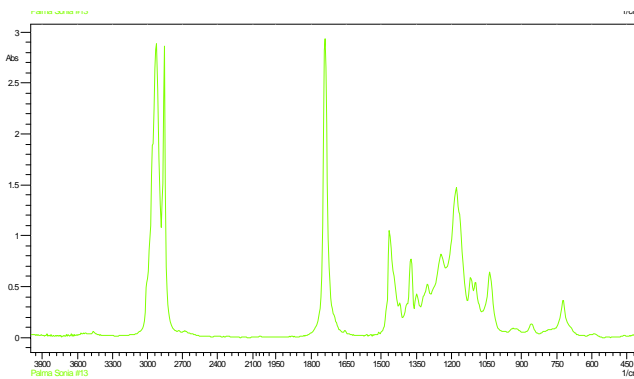
Muestra9. Etil ester después de lavado (9:1 etanol/AVU, 0.5 % catalizador)



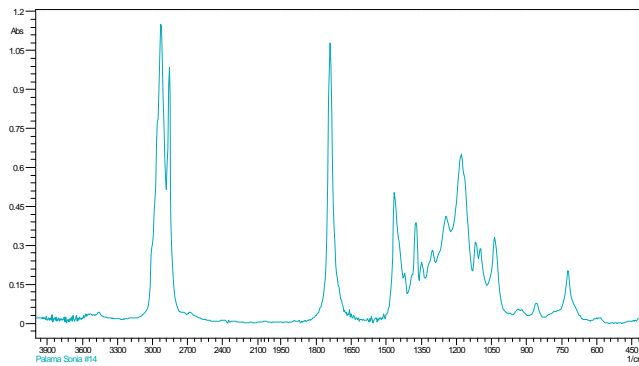
Muestra11. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.2 %catalizador)



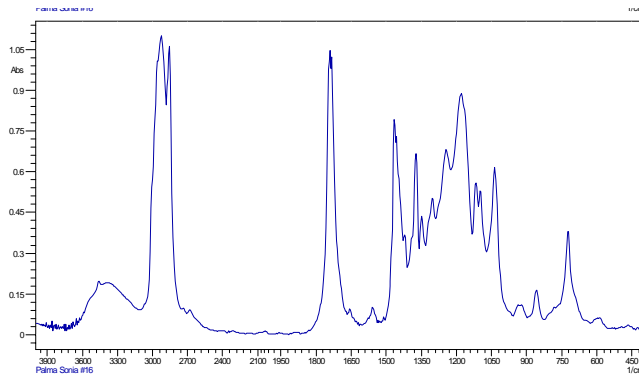
Muestra12. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.8 %catalizador)



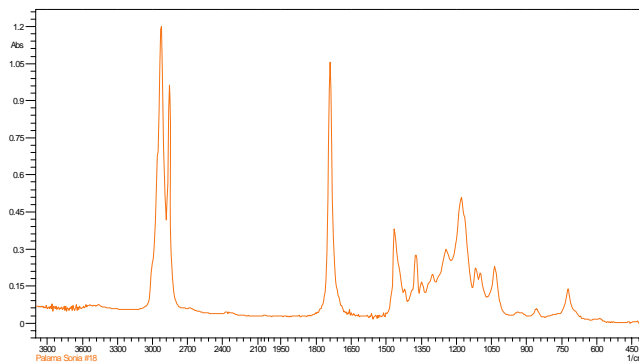
Muestra13. Etil ester después de lavado (9:1 etanol/AVU, 0.8 % catalizador)



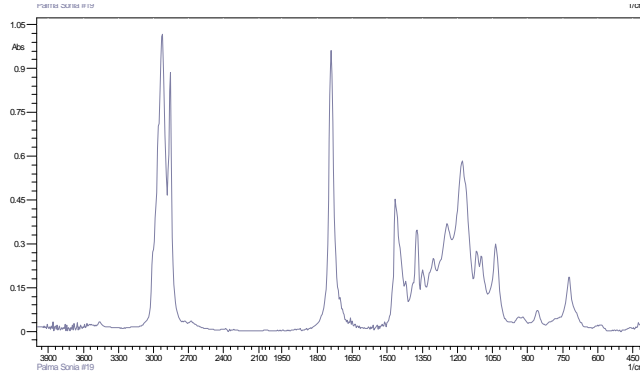
Muestra 14 . Etil ester antes de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.4 % catalizador)



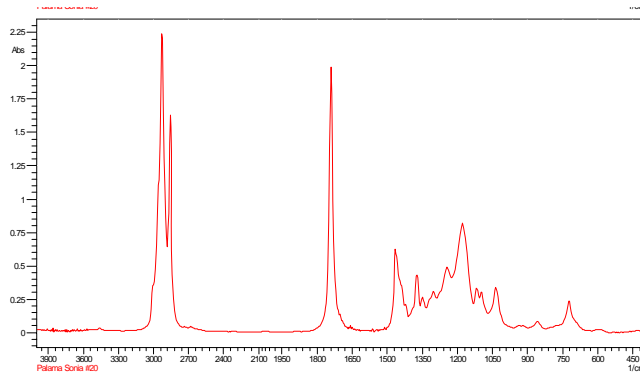
Muestra15. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.6 %catalizador)



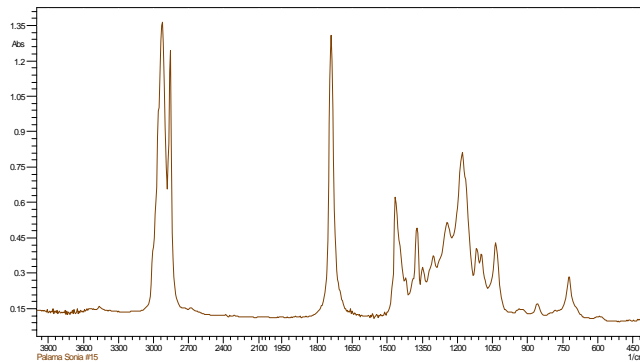
Muestra16. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 %catalizador)



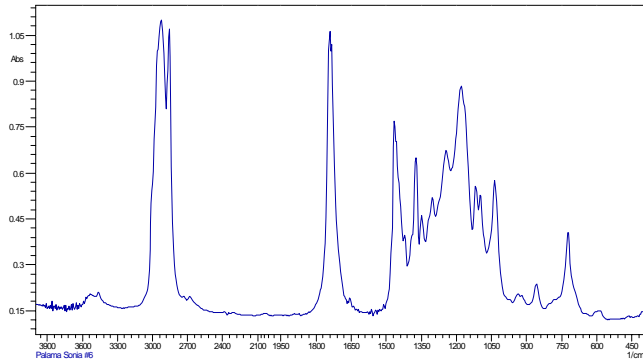
Muestra17. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 %catalizador)



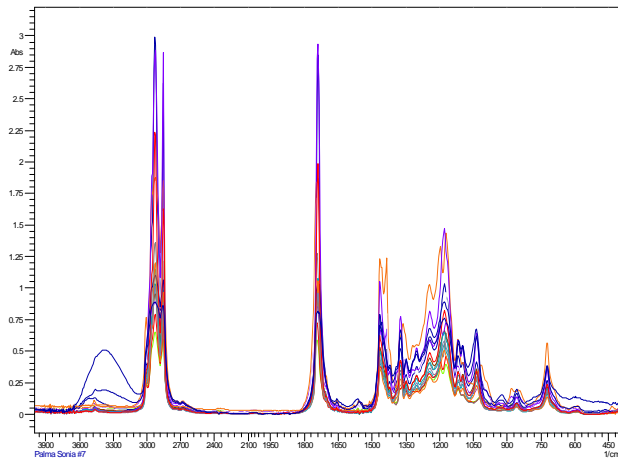
Muestra18. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 %catalizador)



Muestra19. Etil ester después de lavado (6:1 etanol/AVU, 0.5 % catalizador)

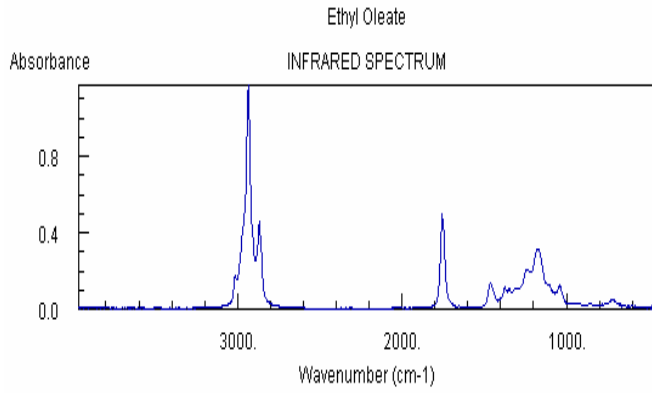


Superposición



ESPECTROS INFRARROJOS COMERCIALES.

Etil oleato



Etil palmitato

