

**APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA EN LA
OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE MICROALGAS MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE
HOMOGÉNEA**

LEYLA PATRICIA LOZANO MARTÍNEZ

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

2010

**APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA EN LA
OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE MICROALGAS MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE
HOMOGÉNEA**

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

LEYLA PATRICIA LOZANO MARTÍNEZ

**Director:
DR. VIATCHESLAV KAFAROV
Ingeniero Químico**

**Codirectores:
Ing. VLADIMIR PLATA**

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

2010

AGRADECIMIENTOS

Mis manifestaciones de Agradecimiento están dirigidas al principal autor de todo, mi Padre del cielo, quien abrió los caminos por medio de personas y hechos concretos para la realización de este trabajo, a mi familia por su constante apoyo, a Mauricio, Gabriela y al Bebé por ser las velas que impulsan este barco.

Al Ingeniero VLADIMIR PLATA por su incondicional apoyo, por su paciencia y su gran espíritu de servicio, su trabajo refleja su vocación para enseñar, Dios te recompense el ciento por uno.

A los docentes, personal administrativo, estudiantes que sirvieron como ejes para el desarrollo exitoso del mismo.

A la DIRECCIÓN DE DESARROLLO TECNOLÓGICO Y PROTECCIÓN SANITARIA del MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL por formular el lenguaje macro de este proyecto y por el apoyo económico brindado.

Al Doctor VIATCHESLAV KAFAROV por sus correcciones y ajustes.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	13
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 MATERIAS PRIMAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	15
2.2 COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE <i>CHLORELLA VULGARIS</i>	15
2.3 TRANSESTERIFICACIÓN	15
2.4 VARIABLES QUE AFECTAN LA TRANSESTERIFICACIÓN	16
2.4.1 Tipo de alcohol y relación molar alcohol a aceite	16
2.4.2 Tipo y cantidad de catalizador	17
2.4.3 Velocidad de agitación	18
2.5 METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	19
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
3.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA DEL PROYECTO	20
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	20
3.3 DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN	21
3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS	24
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
4.1 TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL	25
4.2 RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL.	26
4.2.1 Diseño base	26
4.2.2 Análisis de varianza del modelo	26
4.2.3 Análisis gráfico del modelo	28
4.2.3.1 Efectos de las variables e interacciones en el diseño factorial	28
4.2.4 Modelo ajustado para el diseño central compuesto	30
4.2.5 Optimización de la respuesta	33
5. CONCLUSIONES	36

RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA	38
ANEXOS	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1.1 TRANSESTERIFICACIÓN DE UN TRIGLICÉRIDO CON UN ALCOHOL EN UN MEDIO CATALIZADO PARA LA OBTENCIÓN DE ALQUILESTERES DE ÁCIDOS GRASOS Y GLICERINA.	16
FIGURA 2.3 SEPARACIÓN DE FASES DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	23
FIGURA 3.1 RENDIMIENTO DE LAS REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN	25
FIGURA 3.2 DIAGRAMA DE PARETO ESTANDARIZADO PARA EL (Y)	28
FIGURA 3.3 EFECTOS PRINCIPALES PARA Y	29
FIGURA 3.4 INTERACCIONES PARA Y	30
FIGURA 3.5 VALORES AJUSTADOS POR EL MODELO VS ACTUALES OBSERVADOS	32
FIGURA 3.6 SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA RMA-%C VS Y	28
FIGURA 3.7 SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA RMA-T VS Y	33
FIGURA 3.8 SUPERFICIE DE RESPUESTA ESTIMADA %C-T VS Y	34
FIGURA 3.9. LÍNEAS DE CONTORNO DE LA SUPERFICIE DE RMA - %C (T=55°C)	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.2 Rango Experimental Y Niveles De Los Factores	21
Tabla 1.3 Plan De Experimentación	22
Tabla 2.1 Matriz Del Diseño Central Compuesto Y Respuesta Para La Metanólisis De Aceite Sintético	26
Tabla 2.2 Análisis De Varianza (Anova) Del Diseño Factorial 2	27
Tabla 2.3 Coeficientes De Regresión Para Y	31
Tabla 2.4 Resultados Obtenidos Del DCC Y Predicción Del Modelo Para El porcentaje de Rendimiento De La Reacción De Transesterificación	32
Tabla 2.5 Valores Óptimos Que Maximizan Y	33

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A PREPARACIÓN DE UNA MEZCLA DE ACEITES VEGETALES DE COMPOSICIÓN CONOCIDA, SIMULANDO EL ACEITE DE CHLORELLA VULGARIS	41
ANEXO B RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE LA MEZCLA SINTÉTICA DE ACEITES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES	43
ANEXO C PROTOCOLO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE LA MEZCLA DE ACEITES CON METANOL EN MEDIO BÁSICO.	44
ANEXO D OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CON METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	47

RESUMEN

TITULO: APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA EN LA OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE MICROALGAS MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA *

AUTORES: Leyla Patricia Lozano Martínez **

PALABRAS CLAVE: Transesterificación, Microalga *Chlorella Vulgaris*, Superficie de respuesta, Diseño experimental, Análisis de varianza.

DESCRIPCIÓN:

La actual competencia entre la producción de alimentos y de Biodiesel, la crisis alimentaria mundial y los altos precios del petróleo han puesto la atención en el cultivo de algas para la fabricación de biocombustibles. Entre las características positivas del biodiesel a partir de algas están: que puede ser producido con agua de mar o residual sin afectar los recursos de aguadulce, es biodegradable e inofensivo para el ambiente en caso de un derrame. Este trabajo representa el primer intento de optimizar la producción de biodiesel de tercera generación por transesterificación homogénea. Se utilizó un aceite sintético basado en la composición de ácidos grasos de *Chlorella vulgaris*. El primer paso de esta investigación fue la experimentación basada en un diseño central compuesto 2^3 y la segunda fue la optimización de las condiciones (relación molar metanol / aceite, temperatura y cantidad de catalizador) utilizando la metodología de superficie de respuesta. Se encontró una gran influencia de la relación Molar metanol/aceite y la cantidad de catalizador, obteniéndose un modelo de superficie de respuesta de segundo orden validado estadísticamente mediante análisis de varianza, el cual explica cerca del 92,5379% de la variabilidad del porcentaje de rendimiento. Las Tres variables del proceso fueron evaluados en dos niveles. Se obtuvo Un modelo de segundo orden para predecir el rendimiento de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's) en función de las tres variables evaluadas con alta significación estadística (p -valor = 0,0146). La mejor combinación de variables de proceso son Relación molar metanol/aceite 14:01 ,0,42% en peso de NaOH y 43° C.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ing. Química, Dir. Viatcheslav Kafarov, Universidad Industrial de Santander

ABSTRACT

TITLE: APPLICATION OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY IN THE OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM OIL MICROALGAE BY TRANSESTERIFICATION IN HOMOGENEOUS.*

AUTHORS: Leyla Patricia Lozano Martínez**

KEY WORDS: Biodiesel, Transesterification, Chollera Vulgaris microalgae, response surface, experimental design, analysis of variance

DESCRIPTION:

Competing between foods and biofuels production, the world food crisis and high oil prices have ignited attention in alga culture for making biofuels. Among algae biodiesel positive characteristics are: it can be produced using sea water and wastewater without affecting fresh water resources, is biodegradable and relatively harmless to the environment if spilled. This work represents the first attempt of optimizing third-generation biodiesel production by homogeneous transesterification. It was used a synthetic algae oil based on *Chlorella vulgaris* fatty acid composition. The first step of this research was the experimentation based on a central composite design 2^3 and second was the optimization of process conditions (methanol/oil molar ratio, reaction temperature and amount of catalyst) by using response surface methodology. A response surface analysis using a second order model has shown that the methanol/oil molar ratio and amount of catalyst has a significant influence on the transesterification process. The model has been statistically validated (analysis of variance) and explained 92,5379% of the variability of the percentage of the performance process. Three process variables were evaluated at two levels: A second-order model was obtained to predict yield of fatty acid methyl esters as a function of the three evaluated variables with high statistical significance (p -value=0,0146). The best combination of process variables are 14:1 methanol/oil molar ratio, 0,42 wt% of NaOH and 43 °C.

* Graduation project.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Dir. Viatcheslav Kafarov, Universidad Industrial de Santander

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la mayor parte de la energía consumida en el mundo proviene de recursos no renovables como el gas natural, el petróleo y el carbón; Los problemas ambientales como calentamiento global, cuya causa principal es la emisión de gases de efecto invernadero, han incrementado el interés general hacia el desarrollo de fuentes de energías limpias y renovables. Por lo tanto los biocombustibles como el biodiesel se consideran como una alternativa viable para sustituir el consumo del diesel en el futuro cercano. Sin embargo, los biocombustibles de primera generación han producido polémicas por el efecto sobre los precios de los alimentos asociados con algunos de ellos; esto pronto condujo al desarrollo de los biocombustibles de segunda generación a partir de cultivos no alimentarios como los residuos de biomasa y desechos principalmente agrícolas como el bagazo de la caña de azúcar en el caso del bioetanol.

Actualmente existe un gran interés en el cultivo de diferentes especies de microalgas, cuyo aceite se puede utilizar como materia prima en la producción de biodiesel, conocido como biodiesel de tercera generación. Las microalgas captan y almacenan carbono para su crecimiento del CO_2 atmosférico [1], tienen altas tasas de crecimiento, duplicando su población en 24 horas [2], pueden crecer en agua salada o residual [1] y su producción de aceite por unidad de superficie cultivada puede ser hasta 300 veces mayor que la de plantas oleaginosas [3]. A pesar de estos beneficios, los estudios reportados hasta ahora en la transesterificación de aceite de algas son limitados. La estimación de los efectos principales de los factores en el comportamiento de la variable de respuesta y la interacción de dichos factores se realizan normalmente a través de estudios basados en diseños experimentales. Diseños factoriales 2^k , con k factores (variables) evaluados en dos niveles (máximo y mínimo); obteniendo una ecuación polinómica en términos de los factores de prueba para predecir el valor

de la variable respuesta. Este polinomio puede ser empleado para generar una superficie de respuesta que nos permite movernos en dirección al óptimo y encontrar la mejor combinación de condiciones del proceso.

Este trabajo presenta la evaluación de el proceso de transesterificación en fase homogénea del aceite de microalgas basado en un diseño de experimentos central compuesto 2^3 (DCC) con el fin de establecer las condiciones óptimas del proceso (relación molar metanol / aceite (RMA), temperatura (T) y cantidad de catalizador (%C)) utilizando la metodología de superficie de respuesta.

Patrocinado en el marco de los proyectos apoyados por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, el Instituto Colombiano del Petróleo y el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 MATERIAS PRIMAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Son diversos los aceites que pueden ser utilizados como materia prima en la obtención de biodiesel: aceites vegetales, aceite de fritura y otros que por sus características no pueden ser empleados en la alimentación humana; también grasas animales, aunque con menos frecuencia, ya que por su alto nivel de ácidos grasos saturados son sólidas a temperatura ambiente. Existe en este momento un interés generalizado por el cultivo de diferentes especies de microalgas, cuyo aceite puede ser igualmente empleado como materia prima en la producción de biodiesel [4].

2.2 COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE *Chlorella Vulgaris*

El aceite de la microalga *Chlorella Vulgaris*, al igual que la mayoría de aceites, está compuesto de ácidos grasos de cadena carbonada 14:0, 16:0, 16:1, 18:0, 18:1, 18:2, y α -18:3, pero presenta también ácidos grasos de cadena carbonada 16:2 y 16:3 [5]. Estos ácidos grasos se encuentran ligados a una molécula de glicerina formando un tipo de lípido denominado galactolípido, en el cual una molécula de galactosa está enlazada a la molécula de glicerina. Tales lípidos son característicos del aparato fotosintético de las microalgas, y se hallan en la membrana celular de las mismas.

2.3 TRANSESTERIFICACIÓN

El proceso comúnmente empleado en la obtención de biodiesel es la transesterificación, llamada también alcoholólisis. En ella reaccionan un aceite o

grasa y un alcohol en un medio catalizado, produciéndose una mezcla de alquilésteres de los ácidos grasos constituyentes de los triglicéridos del aceite o la grasa, y glicerina.

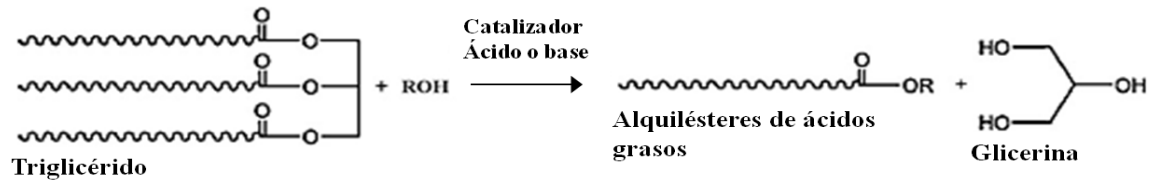


Figura 1.1 Transesterificación de un triglicérido con un alcohol en un medio catalizado para la obtención de alquilésteres de ácidos grasos y glicerina.

2.4 VARIABLES QUE AFECTAN LA TRANSESTERIFICACIÓN

2.4.1 Tipo de alcohol y relación molar alcohol a aceite. Puede ser utilizado indistintamente cualquier alcohol de bajo peso molecular sin que se afecte el rendimiento de la reacción, pero preferiblemente se emplea metanol por su bajo precio. No obstante, su temperatura de ebullición es baja (64,7°C) y la transesterificación se realiza normalmente a temperaturas cercanas a ésta; se deben tomar medidas de seguridad apropiadas ya que los vapores del metanol son extremadamente tóxicos e inflamables.

Paralelamente, el uso de etanol como reactivo ha venido destacándose dada la posibilidad de ser obtenido a partir de biomasa lignocelulósica en procesos que pueden incluir la integración de corrientes residuales de otros procesos como fuente de materia prima. El biodiesel producido de esta forma consiste en un biocombustible 100% renovable. Sin embargo el biodiesel etílico presenta la dificultad de formación de emulsiones muy estables durante la etapa de neutralización y lavado. Adicionalmente, su viscosidad es mayor.

La estequiometría de la transesterificación dicta que por cada mol de triglicérido que reacciona se producen tres de alquilésteres. No obstante, esta reacción es

reversible, por lo que se requiere un exceso de alcohol con el fin de desplazar la reacción hacia la derecha. Si bien la conversión aumenta marcadamente con la relación molar alcohol a aceite, en el caso de la catálisis básica la separación de la glicerina producida se dificulta si la relación molar está por encima de 12:1 debido a la presencia de grupos polares hidroxilos aportados por el alcohol remanente en la mezcla, los cuales pueden actuar como emulsificantes. La glicerina emulsificada desplaza el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión.

El valor óptimo de la relación molar depende del tipo de materia prima y de su acidez [4], por lo que es recurrente el uso de relaciones molares entre 6:1 y 12:1: [8]

2.4.2 Tipo y cantidad de catalizador. Se requiere el uso de un catalizador para mejorar la conversión, el cual puede ser ácido o básico, en fase homogénea o heterogénea. La catálisis en fase homogénea ha sido hasta el momento la más implementada a nivel industrial. El H_2SO_4 suele emplearse con mayor frecuencia en catálisis ácida; no obstante, además de las dificultades surgidas por la corrosión de los equipos implicados en el proceso, se requieren largos tiempos de reacción para alcanzar conversiones significativas [9]

Por consiguiente, se prefiere utilizar catalizadores básicos, cuyos niveles oscilan entre 0,75 a 1,5% p/p, aunque con la limitante que requieren materias primas de alta calidad, puesto que si el contenido de ácidos grasos supera el 0,5% w/w con base en el peso del aceite, es inevitable la formación de jabones. Entre los más usados figuran el NaOH y el KOH, aunque también se han probado sus metóxidos; éstos presentan la ventaja con respecto a los hidróxidos que no forman agua como un subproducto durante la reacción [10].

Sin embargo, en el caso particular de la etanólisis, los niveles recomendados oscilan entre 0,4 y 0,8% p/p, de esta manera se minimiza la posibilidad de formación de emulsiones durante el lavado [6].

El uso de catalizadores sólidos elimina las dificultades asociadas con el hecho que el catalizador en un sistema homogéneo no puede ser recuperado al final de la reacción y debe ser neutralizado y eliminado mediante lavado, lo cual requiere una alta cantidad de agua por volumen de biodiesel producido: 20 litros de agua por cada 100 litros de biodiesel, provocando por tanto un fuerte impacto ambiental.

Diversos catalizadores sólidos han sido utilizados en la transesterificación de aceites, principalmente óxidos de metales alcalinotérreos y compuestos de metales alcalinos soportados en alúmina y zeolitas; uno de los más empleados es el CaO dada su alta actividad y prolongada vida catalítica, su bajo costo y su desempeño en condiciones de reacción moderadas. Así mismo el MgO, cuya eficiencia en la producción de biodiesel a partir del aceite de la microalga *Nannochloropsis oculata* fue investigada por Umdu et al paralelamente con la del CaO [11]. Este último fue probado conjuntamente con otros de su tipo en la transesterificación de triacetina con etanol, ofreciendo los mejores resultados en términos de actividad catalítica y estabilidad, sin embargo, requirió un tiempo de reacción de 5 horas para alcanzar conversiones superiores al 90% al ser utilizado en la metanólisis del aceite de palma, valor que supera considerablemente el tiempo empleado en sistemas de reacción homogéneos

2.4.3 Velocidad de agitación. La velocidad de agitación también es una variable que influye positivamente sobre la transesterificación. La agitación incrementa el contacto entre los triglicéridos y el alcohol, mutuamente inmiscibles, mejorando la transferencia de masa dentro del sistema de dos capas inicialmente conformado por estos reactivos. Un aumento en la velocidad de agitación disminuye por su parte el tiempo de reacción requerido [8].

2.5 METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

La metodología de superficie de respuesta es una herramienta poderosa en la optimización de un proceso. Las principales ventajas que ofrece son la comprensión de cómo diferentes factores, denominados variables de proceso, influyen sobre una respuesta determinada, el establecimiento de cualquier posible correlación entre estos factores, y la caracterización del efecto combinado que tales factores pueden tener sobre la respuesta. Los diseños factoriales 2^k , con k factores evaluados en dos niveles (máximo y mínimo), han sido los más frecuentemente empleados en la estimación de los efectos principales y de interacción. A partir de éstos se puede obtener un polinomio en términos de los factores probados, que predice la variable de respuesta. Este modelo puede ser usado para generar una superficie de respuesta y calcular la combinación óptima de condiciones que produzcan la mejor respuesta. Diferentes autores han hecho uso de la metodología de superficie de respuesta. Vicente et al [12], Domingos et al [10] y Yuan et al [13], evaluaron el efecto de la relación molar, la temperatura y la cantidad de catalizador sobre la conversión en la transesterificación del aceite de girasol, de *Raphanus Sativus* y aceite quemado, respectivamente. Los resultados preliminares por ellos obtenidos mostraron un comportamiento no lineal de la variable de respuesta (porcentaje de rendimiento) dentro del dominio experimental, requiriéndose la realización de experimentos adicionales que tomaran en cuenta lo anterior. De esta forma, en los tres casos, se llevó a cabo un diseño central compuesto.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA DEL PROYECTO



Figura 2.1 Diagrama metodológico del proyecto

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

El rango y los niveles de los factores investigados se muestran en la tabla 1.1. Estudios realizados confirmaron que un modelo lineal no puede describir la relación que existe entre estos factores y el rendimiento (Y) de la capa de éster, que fue escogida como la variable de respuesta, siendo bajo el coeficiente de regresión y estadísticamente inaceptable el valor p del análisis de varianza para el modelo [30]. Un diseño central (CCD), se llevó a cabo con el fin de examinar el comportamiento no lineal de la variable de respuesta en el dominio experimental. El CCD cuenta con un típico diseño factorial 2^3 aumentado con seis puntos axiales y tres puntos centrales, el número de corridas al centro y la distancia de los puntos axiales (α) se escogió para un diseño rotatable donde $\alpha = (F)^{1/4}$, siendo F el número de puntos de la parte factorial es decir 8, $\alpha = (8)^{1/4} = 1.682$ [7]. El Statgraphics Centurion XV fue utilizado para el análisis de regresión de los datos experimentales, la evaluación de la significancia estadística del modelo y la optimización de la transesterificación del aceite sintético algas por RSM.

Tabla 1.1 Rango experimental y niveles de los factores

Variables	Símbolo codificador	Rango y Niveles				
		-1,682	-1	0	1	1,682
Relación molar metanol/aceite	X1	4:1	6:1	9:1	12:1	14:1
Concentración catalizador (%)	X2	0.42	0.7	1.1	1.5	1.77
Temperatura de reacción (°C)	X3	38	45	55	64	72

3.3 DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN

3.3.1 Preparación del aceite sintético de microalgas. La preparación del aceite sintético de la microalga *Chlorella Vulgaris* se presenta en el **ANEXO A** y fue caracterizada mediante métodos instrumentales y fisicoquímicos. El análisis de la composición de ácidos grasos del aceite sintético de algas se llevó a cabo por Cromatografía de Gases (GC), con detector de ionización de llama (FID). La columna empleada fue un DB-23 (50% cianopropilo-polimetilsiloxano, 60mm x 0,25mm x 0,25mm). Se utilizó helio como gas portador a un flujo de 2 μ L/min (**ANEXO B**).

3.3.2 Preparación del Metóxido. Se debe trabajar en la cámara, midiendo un volumen de alcohol y una masa de NaOH, correspondiente para cada ensayo permitiendo la agitación y un leve calentamiento.

3.3.3 Procedimiento de Transesterificación. El Protocolo de transesterificación de la mezcla de aceites con metanol en medio básico se presenta en el **ANEXO C**.

3.3.3.1 Materiales y Reactivos. Vasos de precipitado, Reactor discontinuo de cuatro bocas (2L), Termocupla, Agitador magnético, Embudo de decantación, Condensador en espiral, Termómetro, Metanol (99.9%v/v), Aceite sintético de algas, NaOH (97%v/v)

3.3.3.2 Variables de Proceso. Las variables de mayor incidencia sobre la conversión son: la relación molar de metanol/aceite, RMA, la temperatura de operación T, y la concentración másica del catalizador con respecto al aceite, %Cat w/w. Haciendo variar cada uno de los parámetros anteriores de acuerdo con la matriz de experimentos mostrada en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Plan de experimentación

PLAN DE EXPERIMENTACIÓN			
No Reacción	Relación-Molar metanol/aceite	Concentración catalizador (%)	Temperatura de reacción
1	9:1	1.1	55
2	9:1	1.1	55
3	9:1	1.1	55
4	4:1	1.1	55
5	14:1	1.1	55
6	9:1	0.42	55
7	9:1	1.77	55
8	9:1	1.1	38
9	9:1	1.1	72

3.3.3.3 Descripción y operación del sistema de reacción. Para el desarrollo de los experimentos, se implementó un sistema compuesto por un reactor de vidrio, equipado con el condensador de reflujo, el regulador de temperatura y el agitador magnético, fijado a 600 rpm. El reactor se llenó con 250 g de aceite sintético de algas y se llevo a calentamiento. Cuando el reactor alcanzó la temperatura establecida para cada ensayo se agregó el metóxido al aceite en las cantidades establecidas, durante 90 minutos. Después de enfriarse se produjo la separación en dos capas por sedimentación, la capa superior se purificó por destilación del metanol residual y el catalizador remanente fue retirado por sucesivos lavados con agua destilada, por último, la presencia de agua fue eliminada por el calor.



Figura 2.2 Montaje experimental

3.3.4 Purificación del Biodiesel Obtenido. La cantidad de agua agregada equivale a un 30% en volumen y se debe promover el contacto entre los fluidos mediante un corto tiempo de agitación magnética. Su objetivo es neutralizar y retirar restos de catalizador, glicerina y alcohol, con el fin de cumplir con las normas internacionales.



Figura 2.3 Separación de fases después de la reacción de transesterificación

3.3.5 Análisis del Biodiesel Se usó la cromatografía de permeación de geles (GPC) para la cuantificación de los ésteres de metilo y de glicéridos sin reaccionar. Este análisis se realizó con dos columnas: una PLgel Gel MIXTO (MIXED-E 300x7,5x3 μ m) y TSK-gel (300x7,8x5 μ m G1000HXL) operado a 40°C en combinación con THF (tetrahidrofurano) como fase móvil en 1 mL / min y un

detector de índice de refracción (RID).

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS

Para el tratamiento de los resultados obtenidos del análisis del biodiesel se usó el software estadístico Statgraphics Centurion XV, con el cual se obtiene el análisis de varianza de los datos y un análisis gráfico con el cual se hallan los valores óptimos de las variables en la reacción. La optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta se presenta en el **ANEXO D**.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL

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

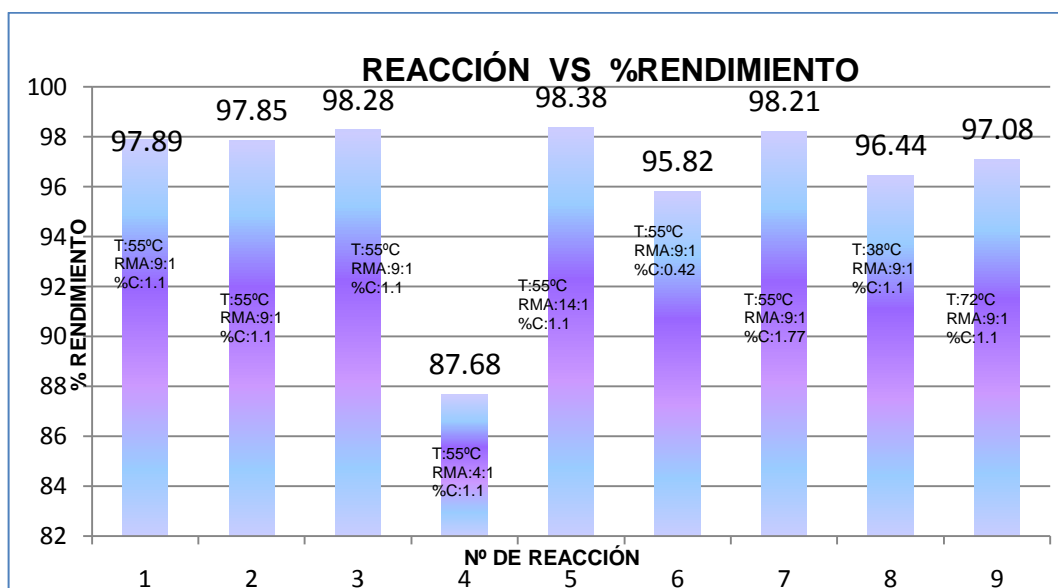


Figura 3.1 Rendimiento de las reacciones de transesterificación

Tal como se muestra en la figura es claro que el mayor rendimiento en metil ésteres se obtiene para las reacciones No 3, 5 y 7, y el mas bajo obtenido por la reacción No 4, lo que muestra que la relación molar influye positivamente en el rendimiento, mientras que la temperatura no.

4.2 RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL.

4.2.1 Diseño Base. Para el planteamiento del diseño de experimentos y el desarrollo de la metodología de superficie de respuesta se utilizó el software Statgraphics Centurion XV, se creó un diseño central compuesto, el cual estudia los efectos de 3 factores experimentales y una respuesta en 17 corridas.

Tabla 2.1 Matriz del Diseño Central compuesto y respuesta para la metanólisis de aceite sintético

Relación Molar metanol/aceite	Concentración de catalizador (% p/p)	T (°C)	X ₁	X ₂	X ₃	(%) Rto (Y)
6:1	0,7	45	-1	-1	-1	77,01
12:1	0,7	45	1	-1	-1	97,88
6:1	1,5	45	-1	1	-1	96,89
12:1	1,5	45	1	1	-1	98,88
6:1	0,7	64	-1	-1	1	88,92
12:1	0,7	64	1	-1	1	98,63
6:1	1,5	64	-1	1	1	95,37
12:1	1,5	64	1	1	1	98,76
9:1	1,1	55	0	0	0	97,89
9:1	1,1	55	0	0	0	97,85
9:1	1,1	55	0	0	0	98,28
4:1	1,1	55	-1,682	0	0	87,68
14:1	1,1	55	1,682	0	0	98,38
9:1	0,42	55	0	-1,682	0	95,82
9:1	1,77	55	0	1,682	0	98,21
9:1	1,1	38	0	0	-1,682	96,44
9:1	1,1	72	0	0	1,682	97,08

El máximo rendimiento experimental (Y) % FAME's corresponde a un valor de 98.88% para unas condiciones de T=45°C, %Catalizador=1.5 y RMA.= 12:1.

4.2.2 Análisis de Varianza del Modelo. Para evaluar la significancia estadística del modelo de regresión, se llevo a cabo el análisis de varianza (ANOVA). Para un modelo dado; un menor valor de P, hace que sea más representativo dicho modelo (Yuan et al, 2008 [13]). La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Y en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del

error experimental. En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Los resultados obtenidos del análisis ANOVA (Tabla 2.2) del diseño factorial 2^3 indicaron que la variable altamente significativa es la relación molar metanol/aceite RMA. (Estadístico de prueba $p < 0,0034$), son significativas la concentración de catalizador %C ($p < 0,0283$), y la interacción [RMA.] - %C ($p < 0,0243$).

El estadístico R^2 o coeficiente de determinación, que puede calcularse mediante la ecuación, 1 mide la proporción de la variabilidad de los datos (Y) que es explicada por el modelo de regresión ($R^2 = \text{variabilidad explicada por el modelo} / \text{variabilidad total}$). El valor obtenido para este estadístico es 92,5379, lo que indica que el modelo, así ajustado, explica este porcentaje de la variabilidad en Y (reducción en la variabilidad de la respuesta que se obtiene al utilizar las variables de regresión en el modelo arrojado); esto confirma que en el modelo solamente el 7,4621% de la varianza total no es atribuida a las variables independientes. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 82,9439%.

Tabla 2.2 Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño factorial 2^3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
MODELO					0.0146
A:RMA	213,337	1	213,337	27,32	0,0034
B:%C	72,7708	1	72,7708	9,32	0,0283
C:T	10,7493	1	10,7493	1,38	0,2935
AA	48,7325	1	48,7325	6,24	0,0546
AB	79,38	1	79,38	10,17	0,0243
AC	11,9072	1	11,9072	1,53	0,2717
BB	4,9875	1	4,9875	0,64	0,4604
BC	25,5612	1	25,5612	3,27	0,1302
CC	6,43672	1	6,43672	0,82	0,4055
Error total	39,0372	5	7,80743		
Total (corr.)	523,142	16			

4.2.3 Análisis Gráfico del Modelo. La influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables puede ser observada de manera estandarizada en el diagrama de Pareto (Fig. 3.2), este muestra cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual es el efecto estimado dividido entre su error estándar. La línea vertical puede utilizarse para juzgar cuales efectos son estadísticamente significativos. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95,0% de nivel de confianza. En este caso, 3 efectos son significativos, la relación Molar Metanol/Aceite (RMA.), seguida por el %C y la interacción entre RMA.-%C (AB) quienes mayor predominio tienen sobre la respuesta. Las variables e interacciones que sobrepasan el límite estadístico del valor P representan un aporte insignificante pero se consideran para un mejor ajuste del modelo. De la tabla 2.2 se concluye que El valor P del modelo muestra alta significancia (Valor P $0,0146 < 0,05$).

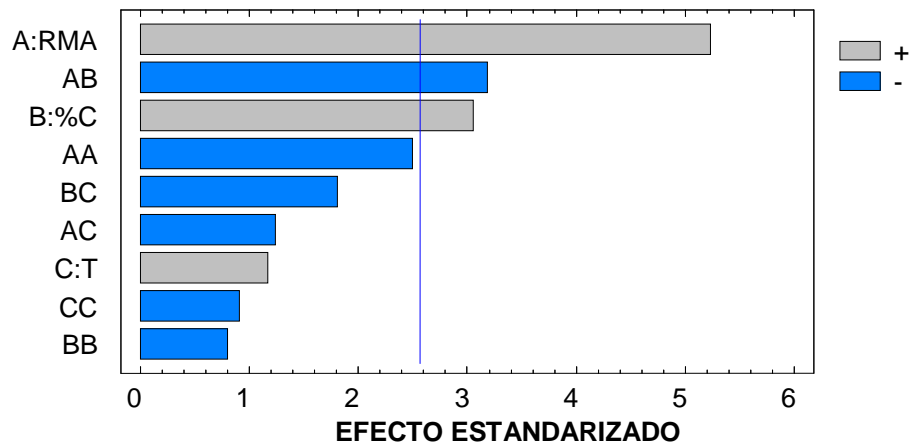


Figura 3.2 Diagrama de Pareto estandarizado para (Y)

4.2.3.1 Efectos de las variables e interacciones en el diseño factorial. Los estimados de Y como una función de cada factor experimental pueden observarse

en la gráfica de efectos principales de las variables independientes sobre la variables de respuesta (Y). En cada gráfica, el factor de interés se varía de su nivel bajo a su nivel alto, mientras que los demás factores se mantienen constantes en sus valores centrales. A medida que la pendiente sea mayor, es decir, que la diferencia entre el nivel bajo y alto es más grande, el efecto sobre la respuesta es más influyente. Esta gráfica confirma que la relación molar metano/aceite (RMA) fue el efecto más influyente sobre la variable de respuesta seguido por la concentración de catalizador, y la temperatura.

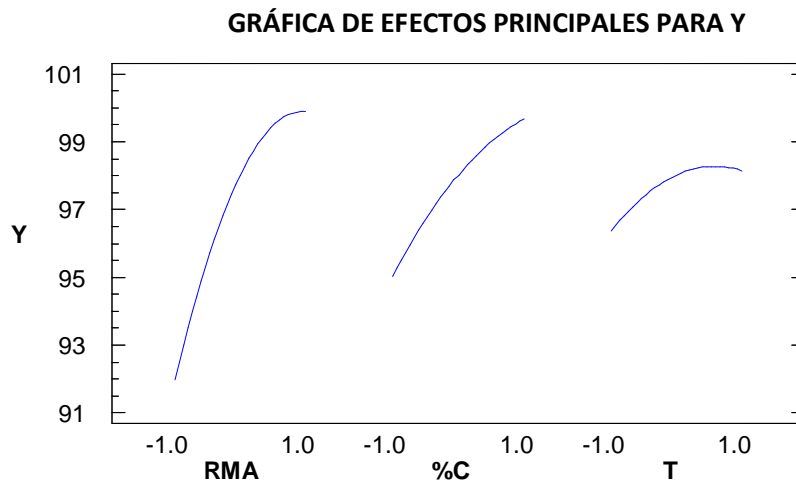


Figura 3.3 Efectos principales para Y

Los estimados de Y en función de pares de factores se observan en la figura 3.4 en cada interacción se varía un factor de su nivel bajo a su nivel alto. En una línea, el segundo factor se mantiene en su nivel bajo. En la otra línea, el segundo factor se mantiene a su nivel alto. Todos los demás factores excepto los involucrados en la interacción se mantienen constantes en sus valores centrales.

Ahora bien, si se observa la interacción de la relación molar metanol/aceite RMA-%C (AB), se puede concluir que el efecto de incrementar la relación molar depende del nivel de concentración del catalizador y viceversa.

El rendimiento es afectado significativamente de manera positiva para una alta concentración de catalizador y una relación molar 6:1 (-1 en valor codificado), considerando que al aumentar la cantidad de catalizador el rendimiento se ve afectado en forma negativa para la relación molar 14:1 (+1 en valor codificado). Por consiguiente, deben evitarse las condiciones de operación de relación molar pequeña.

Es preciso aclarar que estos efectos son representativos para los intervalos establecidos para cada una de las variables en la configuración con la cual se trabajó.

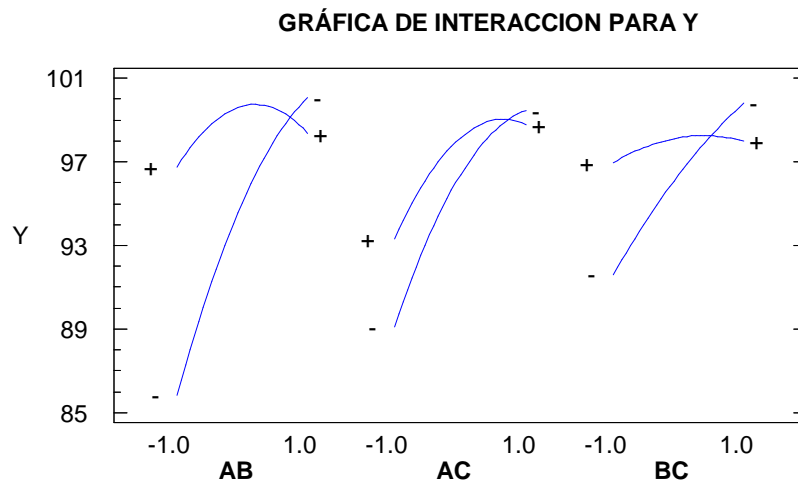


Figura 3.4 Interacciones para Y

4.2.4 Modelo Ajustado Para el Diseño Central Compuesto. El análisis estadístico del modelo de superficie de respuesta, tuvo un ajuste adecuado con una función de tipo cuadrático (los valores de las variables están especificados en sus unidades originales) representado en la siguiente ecuación:

$$Y = 98,0183 + 3,96063 \cdot \text{RMA} + 2,31318 \cdot \%C + 0,889039 \cdot T - 2,09269 \cdot \text{RMA}^2 - 3,15 \cdot \text{RMA} \cdot \%C - 1,22 \cdot \text{RMA} \cdot T - 0,669481 \cdot \%C^2 - 1,7875 \cdot \%C \cdot T - 0,760552 \cdot T^2$$

Ecuación 1 Ecuación de regresión múltiple ajustada a los datos experimentales.

A continuación se presentan los valores de los coeficientes estimados para cada variable y para cada interacción entre ellas.

Tabla 2.3 Coeficientes de regresión para y

Coeficiente	Estimado
constante	98,0183
A:RMA	3,96063
B:%C	2,31318
C:T	0,889039
AA	-2,09269
AB	-3,15
AC	-1,22
BB	-0,669481
BC	-1,7875
CC	-0,760552

A continuación se reescribe la ecuación polinómica de segundo orden para una mayor comprensión:

$\% \text{RENDIMIENTO}(Y)$

$$= \beta_0 + \beta_1 \left(\text{Rel} \frac{M}{A} \right) + \beta_2 (\%C) + \beta_3 (T) - \beta_{11} \left(\text{Rel} \frac{M}{A} \right)^2 - \beta_{22} (\%C)^2 - \beta_{33} (T)^2 - \beta_{12} \left(\text{Rel} \frac{M}{A} \right) (\%C) - \beta_{13} \left(\text{Rel} \frac{M}{A} \right) (T) - \beta_{23} (\%C) (T)$$

Siendo: $\beta_0 = 98.0982, \beta_1 = 3.95078, \beta_2 = 2.30503, \beta_3 = 0.886048,$

$\beta_{11} = 2.07287, \beta_{22} = 0.664306, \beta_{33} = 0.755302, \beta_{12} = 3.15, \beta_{13} =$

$1.22 \beta_{23} = 1.7875$

La figura 3.5 muestra una satisfactoria correlación entre los valores experimentales y los predichos (Tabla 2.4) del % de rendimiento en la reacción, donde, los puntos cercanos alrededor de la diagonal que indica el óptimo del modelo, determinan que la desviación entre dichos valores fue mínima.

Tabla 2.4 Resultados obtenidos del DCC y Predicción del modelo para el porcentaje de Rendimiento de la reacción de transesterificación

Ensayos	VALORES CODIFICADOS			%Rendimiento Observado/ Experimental	(valor predicho de Y usando el modelo ajustado)
	A (RMA.)	B(%C)	C(T)		
1	-1	-1	-1	97,89	96,3742
2	1	-1	-1	98,88	98,0937
3	-1	1	-1	77,01	79,5311
4	1	1	-1	95,37	94,6755
5	-1	-1	1	98,63	99,1054
6	1	-1	1	97,88	98,6964
7	-1	1	1	98,76	96,3608
8	1	1	1	97,85	98,8782
9	0	0	0	88,92	89,8282
10	0	0	0	96,89	96,5365
11	0	0	0	96,44	95,1853
12	-1,682	0	0	98,21	100,799
13	1,682	0	0	98,28	98,8025
14	0	-1,682	0	87,68	86,3155
15	0	1,682	0	98,38	99,5703
16	0	0	-1,682	95,82	93,0572
17	0	0	1,682	97,08	98,1606

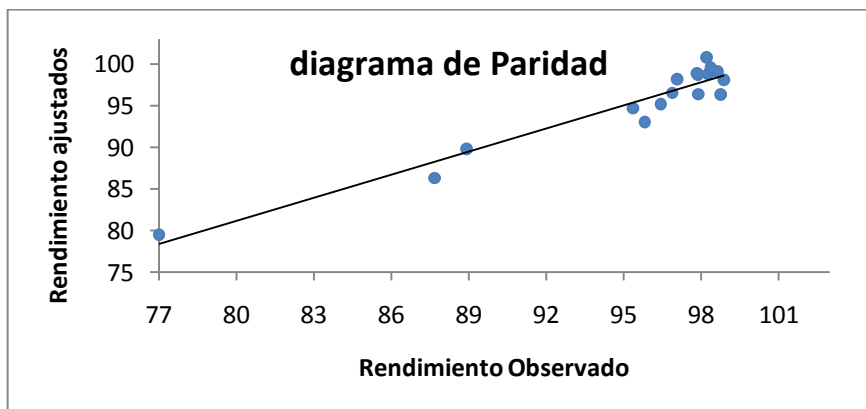
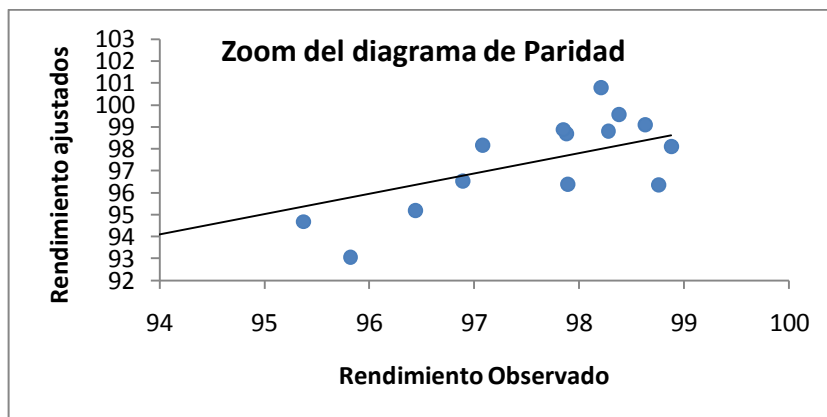


Figura 3.5 Valores Ajustados por el modelo Vs Actuales Observados.



4.2.5 Optimización de la Respuesta

Meta: maximizar Y, Valor óptimo (% Rendimiento) =100%

En la tabla 2.5 se muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Y, sobre la región indicada.

Tabla 2.5 Valores óptimos que maximizan Y

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Valor
Relación metanol/aceite (RMA.)	-1,67332	1,67332	1,67332	14:1
Concentración de Catalizador (%C)	-1,67332	1,67332	-1,67332	0,42
Temperatura (T)	-1,67332	1,67332	1,02664	43°C

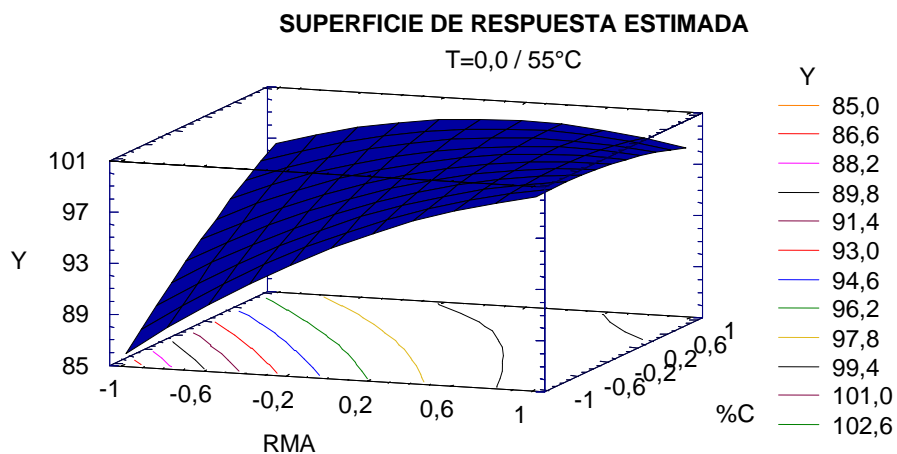


Figura 3.6 Superficie de respuesta estimada RMA.-%C Vs Y

Esta gráfica (fig. 3.6) muestra la estimación de Y en función de RMA. y %C. La altura de la superficie representa los valores de Y. Los otros factores se mantienen constantes. El modelo obtenido del análisis de superficie de respuesta indica el comportamiento de las variables en el proceso, demostrando que la relación molar metanol/aceite posee un efecto positivo imponente sobre el proceso seguida por la concentración de catalizador, mientras la temperatura de reacción no presentó significancia, como se observa en el comportamiento de las superficies Fig. 3.7 – Fig. 3.8, su efecto es poco relevante en toda la región del espacio, es decir, con un cambio en el T, el rendimiento no tiene un aumento significativo en comparación con la RMA. Y el %C.

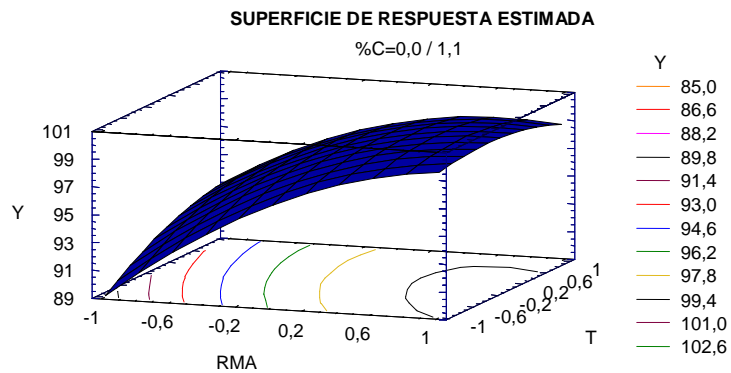


Figura 3.7 Superficie de respuesta estimada RMA.-T Vs Y

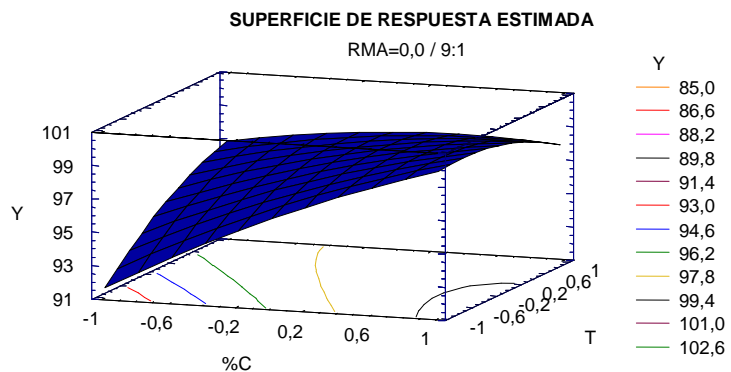


Figura 3.8 Superficie de respuesta estimada %C-T Vs Y

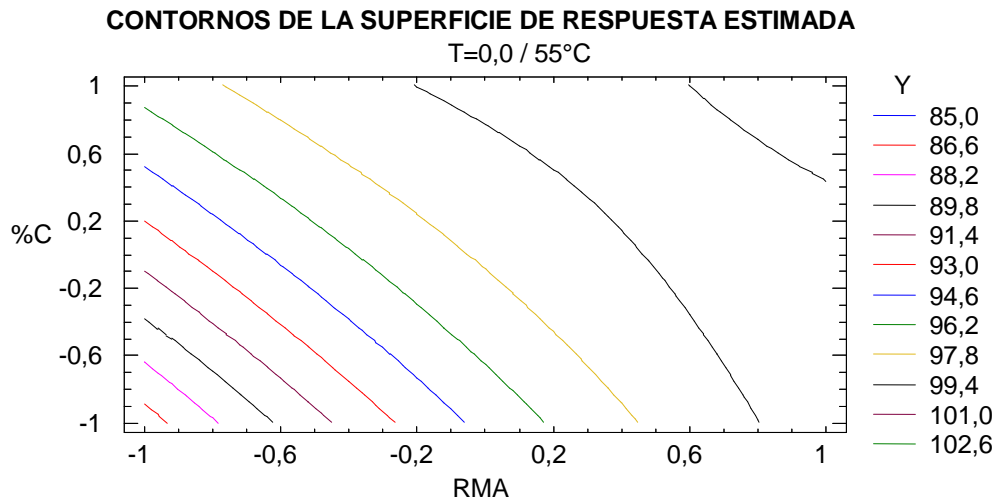


Figura 3.9. Líneas de contorno de la superficie de RMA. - %C (T=55°C)

Esta gráfica muestra los contornos para Y en función de RMA. y %C. Cada línea de contorno representa combinaciones de RMA. y %C las cuales dan el valor seleccionado de Y, Los otros factores se mantienen constantes. Las líneas de contorno de la superficie relación molar metanol/aceite -%C (Fig. 3.9), infieren que la región cercana del óptimo es apreciable en algún tipo de cambio de curvatura en la tendencia creciente que el comportamiento posee, esto se da entre la línea amarilla y gris (cambio de concavidad en la superficie), punto en el cual teóricamente se tendrá la mejor condición de operación del proceso.

Se evidencia que, son estas dos variables, y la interacción entre ellas, las necesarias para realizar el proceso de optimización.

5. CONCLUSIONES

El uso de este aceite sintético de algas da la posibilidad de evaluar el efecto de la relación molar metanol/aceite, la concentración del catalizador y la temperatura de la reacción en la producción de biodiesel de tercera generación.

Las tres variables, envueltas en el desarrollo de los modelos de superficie de respuesta, resultaron tener efectos significativos en el proceso, incluyendo la interacción relación molar[metanol/aceite] - %C, según lo arrojado por el análisis de varianza se utilizó un modelo de segundo orden para predecir el rendimiento de los ésteres metílicos de ácidos grasos en función de las tres variables evaluadas con alta significación estadística (p -valor = 0,0146). El máximo rendimiento experimental (Y) % FAME's corresponde a un valor de 98,88% para unas condiciones de $T=45^{\circ}\text{C}$, %Catalizador=1.5 y RMA.= 12:1.

El estudio realizado, aplicando la metodología de respuesta, es una primera aproximación para la optimización del proceso de transesterificación de aceite de microalgas, para aumentar el rendimiento del mismo. La mejor combinación de condiciones teóricas arrojadas por el estudio fueron RMA=14:1 %Catalizador=0.42 y $T: 43^{\circ}\text{C}$.

RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuras investigaciones el uso del etanol como reactivo en la transesterificación del aceite de microalgas debido a que este puede ser obtenido a partir de biomasa garantizando así que el biodiesel obtenido sea 100% renovable.

Se recomienda evaluar el efecto de la exposición de la mezcla reaccionante a diferentes frecuencias ultrasónicas con el objetivo de encontrar un valor óptimo, dada la mejora en la transferencia de masa, que ofrece la asistencia con ultrasonido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] SCHENK, P. M., THOMAS-HALL, S. R., STEPHENS, E., MARX, U. C., MUSSGUG, J. H., POSTEN, C., KRUSE, O. & HANKAMER, B. (2008). "Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production". *Bioenergy research*, 1: 20-43.
- [2] RITTMANN, B. E. (2008). "Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms". *Biotechnology and bioengineering*, 100: 203-212.
- [3] CHISTI, Y. "BIODIESEL FROM MICROALGAE". *Biotechnology Advances*. 25, 2007, p. 294-306.
- [4] WU, Q; XU, HAN Y MIAO, X. "High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters". *Journal of Biotechnology*. 126, 2006, p 499-507.
- [5] PETKOV, G., Y GARCIA, G. "Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*?". *Biochemical Systematic and Ecology*. 35, 2007, p. 281-285.
- [6] DOMINGOS, A.K., SAAD, E.B., WILHELM, H.M. & RAMOS, L.P. (2008). "Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology". *Bioresource Technology*. 99, 2008, p. 1837-1845.
- [7] GUTIERREZ, H., DE LA VARA, R (2008). "Análisis y diseño de experimentos" Mc Graw Hill Interamericana p, 384-420

[8] LEUNG, D. Y. C. Y GUO, Y. "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production". Fuel Processing Technology. 87, 2006, p. 883-890

[9] CANACKI, M. Y VAN GERPEN, J. "Biodiesel production via acid catalysis". Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. 42, 1999, p. 1203-1210

[10] SHARMA, Y. C. & SINGH, B. (2009). "Development of biodiesel: Current scenario". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13: 1646-1651.

[11] UMDU, E. S., TUNCER, ME & SEKER, E. (2009). "Transesterification of Nannochloropsis oculata microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts". Bioresource Technology, 100: 2828-2831

[12] MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D. Y NAIK, S. N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 10, 2006, p. 248-268.

[13] YUAN, X., LIU, J., ZENG, G., SHI, J., TONG, J. Y HUANG, G. "Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology" Renewable Energy. 33, 2008, p. 1678-1684.

ANEXOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

W representa la masa de aceite, C_{ij} la composición máxica en el aceite i de los ácidos grasos j, A aceite de microalgas, B aceite de linaza, C aceite de girasol, D

aceite de oliva, E superestearina de palma, 1 saturados, 2 mono–insaturados, 3 di–insaturados y 4 tri–insaturados.

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

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

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

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

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

**ANEXO B RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE LA MEZCLA SINTÉTICA DE
ACEITES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES**

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

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

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

ANEXO C PROTOCOLO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE LA MEZCLA DE ACEITES CON METANOL EN MEDIO BÁSICO.

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

Preparación del metóxido.

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

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

Transesterificación de la mezcla

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

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

3. Ubicar el sensor de temperatura y el embudo de decantación con el metóxido previamente preparado, según el esquema representado en la figura 2.2
4. Encender la plancha de calentamiento.
5. Introducir el agitador magnético en el balón.
6. Ajustar la temperatura de reacción de acuerdo al diseño experimental y la velocidad de agitación en 400 rpm.
7. Cuando el sistema alcance la temperatura de reacción, ajustar el temporizador de la plancha a 1 hora y empezar a agregar lentamente el metóxido ($q \sim 3,5 \text{ mL/min}$).
8. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se deja enfriar bajo agitación lenta y luego se transfiere a un embudo de decantación en donde se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Aunque después de 2 horas es posible observar claramente las fases de metil ester (tope), glicerina y metanol (fondo), observar la figura 2.3, es aconsejable permitirle más tiempo a la separación de las mismas.
9. Este proceso finaliza con la separación de las fases y el pesado de las mismas.

Purificación del biodiesel

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

Procedimiento del lavado

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

Fuente: Calderón, K., Fajardo, D., “Evaluación del proceso de transesterificación del aceite de microalgas sintético en medio básico con NaOH y metanol”. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química Universidad Industrial de Santander 2.010”

ANEXO D OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CON METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

La Metodología de superficie de respuesta (MSR) es una estrategia Experimental y de Modelación que permite encontrar condiciones de operación optimas de un proceso, implica 3 Aspectos: DISEÑO, MODELO Y TÉCNICA DE OPTIMIZACIÓN

El Diseño y el modelo dependen del tipo del comportamiento que se espera en la respuesta, el Modelo Puede ser de primero o de segundo Orden (plano o con curvatura); por ello el tipo de diseño utilizado y el método de optimización se clasifican según como sea el caso: como de primero o de segundo orden .

El aspecto del diseño. Implica que para optimizar un proceso se debe aplicar el diseño de experimentos que sirva para ajustar un *modelo de regresión lineal múltiple*, conocidos genéricamente como *diseños de superficie de respuesta*.

El aspecto del modelo. Utiliza el análisis de regresión múltiple, junto con sus elementos básicos que son: parámetros del modelo, modelo ajustado, significancia del modelo, pruebas de falta de ajuste, residuos, predichos, intervalos de confianza, y coeficiente de determinación.

El aspecto de la Optimización. Esta formado por algunas técnicas matemáticas que sirven para que dado un modelo ajustado, explorarlo a fin de obtener información sobre el punto óptimo

USO DE SOFTWARE ESTADÍSTICO

Los diseños de superficie de respuesta se construyen en STATGRAPHICS siguiendo la secuencia *DDE – Crear Diseño – Diseño Nuevo*.- Superficie de respuesta, se declaran los factores y las respuestas y se elige un diseño del menú típicamente un CENTRAL COMPUESTO. Una vez seleccionado un modelo de regresión de segundo orden que describe adecuadamente el comportamiento de la respuesta (Y) , la optimización de esta se lleva a cabo en la opción tabular de

Optimización . Una vez ahí con las opciones del panel se elige el tipo de optimización deseada *máximo, mínimo o un valor objetivo*, Se indica el rango de búsqueda para cada factor, típicamente el rango utilizado en la región experimental. Entonces se corre el procedimiento y este reporta las coordenadas del punto óptimo.

ANÁLISIS DE DATOS

1. Resumen del Análisis: enlista los efectos principales estimados y las interacciones.
2. Tabla ANOVA: contiene los valores-P que pueden usarse después para probar la significancia estadística de cada efecto.
3. Gráfico de Pareto Estandarizado: muestra los efectos en orden de significancia decreciente, con una línea para determinar que efectos son estadísticamente significativos.
4. Gráfico de Efectos Principales: grafica el cambio estimado en la respuesta cuando cada uno de los factores es movido desde su nivel inferior hasta su nivel superior.

Fuente: Gutiérrez, H, De la Vara, R. "Análisis y Diseño de Experimentos" 2ª Edición, Mc Graw Hill ;