

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICACIÓN *IN SITU* A
PARTIR DE SEMILLAS DE HIGUERILLA**

NADIA MARCELA BARBOSA BUSTAMANTE

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

2012

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICACIÓN *IN SITU* A
PARTIR DE SEMILLAS DE HIGUERILLA**

NADIA MARCELA BARBOSA BUSTAMANTE

Trabajo de Grado para optar al título de: INGENIERA QUÍMICA

Director

**FREDY AVELLANEDA VARGAS
Doctor en Ingeniería Química**

Codirector

**DÉBORA ALCIDA NABARLATZ
Doctora en Ingeniería Química**

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

2012

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso por haberme dado vida, salud, sabiduría, fortaleza y perseverancia para terminar este trabajo. A mi Padre inmensas gracias porque me llenó de su Espíritu en inteligencia, conocimiento y ciencia durante estos cinco años de formación como ingeniera química.

A mi familia, especialmente a mis padres, Nelly Bustamante y Omar Barbosa, por brindarme su apoyo moral y económico incondicional a lo largo de estos cinco años de sacrificios.

A mi novio y mejor amigo, Gerson Salazar, por su valiosa amistad, ayuda, apoyo, comprensión y compañía brindada en todo momento a lo largo de estos años de alegrías y tristezas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarme profesores de alta calidad, laboratorios, equipos y materiales para mi formación académica y tesis de grado.

Al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CICTA) de la Universidad Industrial de Santander, por los servicios prestados para la caracterización de la materia prima y del biodiesel obtenido.

A la Universidad de Pamplona, por ser parte de la financiación de este proyecto con la convocatoria 50 años realizada en agosto de 2010.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1. MATERIA PRIMA	18
1.2. TRANSESTERIFICACIÓN CONVENCIONAL	19
1.3. TRANSESTERIFICACIÓN IN SITU	21
1.4. CALIDAD DEL BIODIESEL – EN 14214.....	23
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	24
2.1. ETAPAS DE INVESTIGACIÓN	24
2.2. PRUEBAS PRELIMINARES.....	25
2.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	25
2.4. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....	28
2.4.1. Análisis de la materia prima	28
2.4.2. Transesterificación in situ a partir de semillas de higuera.....	28
2.5. ANÁLISIS DE CALIDAD DEL BIODIESEL - MÉTODOS ANALÍTICOS	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	31
3.2. PRUEBAS PRELIMINARES.....	31
3.3. ANÁLISIS DEL BIODIESEL OBTENIDO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN IN SITU	33
3.4. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS DE INTERACCIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO BIODIESEL/ACEITE Y EL CONTENIDO DE METILÉSTERES EN EL BIODIESEL	39

3.4.1. Efecto de la interacción entre la temperatura de reacción y la concentración de catalizador.....	39
3.4.2. Efecto de la interacción entre la temperatura de reacción y la relación molar metanol: aceite	41
3.4.3. Efecto de la interacción entre la concentración de catalizador y relación molar metanol: aceite	44
3.2. ACIDEZ DEL BIODIESEL - EN 14104.....	45
3.3. COMPARACIÓN DEL PUNTO ÓPTIMO DE REACCIÓN OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE Y AJUSTADO	46
CONCLUSIONES.....	48
RECOMENDACIONES.....	49
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	50
ANEXOS	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Reacción de transesterificación	20
Figura 2 Etapas en la reacción de transesterificación [11].	21
Figura 4. Ilustración del diseño central compuesto con tres factores [33].	26
Figura 5. Reactores en serie equipados con reflujo y agitación magnética.	29
Figura 6. Etapas secuenciales de los experimentos.	30
Figura 7. Rendimiento del biodiesel en función de la temperatura de reacción (T_i), concentración de catalizador (CC_i) y relación molar metanol: aceite (R_m).....	37
Figura 8. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel obtenidos en función de la temperatura de reacción (T_i), concentración de catalizador (CC_i) y relación molar metanol: aceite (R_m).....	38
Figura 9. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la concentración de catalizador (CC_i) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y relación molar metanol: aceite de 85:1.....	39
Figura 10. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la concentración de catalizador (CC_i) sobre el contenido en FAME del biodiesel a una velocidad de agitación de 500 rpm y relación molar metanol: aceite de 85:1.....	40
Figura 11. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y 1% p/p de concentración de catalizador.....	42
Figura 12. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el contenido en FAME a una velocidad de agitación de 500 rpm y 1% p/p de concentración de catalizador.....	42
Figura 13. Efecto combinado de la concentración de catalizador (CC_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y temperatura de reacción de 45 °C.....	44

Figura 14. Efecto combinado de la concentración de catalizador (CCi) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el contenido de FAME a una velocidad de agitación de 500 rpm y temperatura de reacción de 45 °C.....44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Composición de ácidos grasos del aceite de Ricino.....	19
Tabla 2. Puntos centrales, máximos, mínimos y axiales de cada parámetro de reacción.	26
Tabla 3. Condiciones de reacción y resultados obtenidos de las pruebas preliminares de transesterificación In situ.	31
Tabla 4. Condiciones de reacción y resultados obtenidos de transesterificación In situ del diseño experimental. (Anexo A.8).....	35
Tabla 5. Índice de acidez de dos muestras de biodiesel obtenidas.....	45
Tabla 6. Comparación entre las condiciones óptimas de reacción.....	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Tabla A-1. Especificaciones estándar del comité europeo de normalización en 14214 para el combustible biodiesel	57
ANEXO B. ESPECIFICACIONES EXTRACCIÓN SOXHLET	59
ANEXO C. ÍNDICE DE ACIDEZ DEL ACEITE – EN ISO 660	60
ANEXO D. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS INSTRUMENTALES USADOS EN LA INVESTIGACIÓN	61
ANEXO E. CONTENIDO DE METILÉSTERES – EN 14103	62
ANEXO F. ÍNDICE DE ACIDEZ DEL BIODIESEL – EN 14104	63
ANEXO G. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS.....	64
ANEXO H. Tabla H-1. Diseño experimental y resultados:	68
ANEXO I. CONTENIDO DE METILÉSTERES – EN 14103	70
ANEXO J ANÁLISIS DE VARIANZA.....	71

RESUMEN

TÍTULO: Producción de biodiesel por Transesterificación *in situ* a partir de semillas de higuierilla*.

AUTOR: Nadia Marcela Barbosa Bustamante**.

Palabras claves: Biodiesel, Semillas de higuierilla, Transesterificación, Transesterificación *In situ*, Catalizador, Diseño Central Compuesto.

Descripción:

Se llevó a cabo una investigación experimental con el fin de producir biodiesel por transesterificación *In Situ* (extracción reactiva - ER) de las semillas de Higuierilla (*Ricinus communis*) para reducir el costo y el tiempo de reacción asociado con la transesterificación convencional. El objetivo de este estudio es determinar y relacionar los parámetros importantes del proceso que maximicen el porcentaje de FAME y rendimiento de la reacción. Se realizó un diseño experimental central compuesto (DCC) para analizar los efectos de la temperatura de reacción, concentración de catalizador y relación molar metanol/aceite sobre el porcentaje de FAME. La investigación se llevó a cabo en cuatro etapas: experimentación preliminar, desarrollo del diseño experimental, proceso de transesterificación *In situ* y caracterización del biodiesel. Los resultados del análisis indican que la concentración de catalizador y relación molar alcohol/aceite tienen un efecto significativo; aún la relación entre estos dos parámetros tiene influencia en el rendimiento de la reacción y porcentaje de FAME. La condición óptima para esta reacción se encontró para una relación molar alcohol/aceite de 75:1, concentración de catalizador 1,3 % p/p de aceite y temperatura de reacción de 36 °C; la velocidad de agitación se mantuvo en un valor constante de 450 rpm, obteniéndose un rendimiento máximo de 85,71 % y 85,80 % de FAME.

* Proyecto de Grado.

** Facultad: Ingenierías Físicoquímicas. Escuela: Ingeniería Química. Director: Fredy Augusto Avellaneda Vargas. Codirector: Débora Alcida Nabarlatz

ABSTRACT

TITLE: Biodiesel production by transesterification in situ of castor seeds*.

AUTOR: Nadia Marcela Barbosa Bustamante**.

Keywords: Biodiesel, Castor seed, Transesterification, *In situ* Transesterification, Catalyst, Central Composite Design (CCD).

Abstract:

Was carried out experimental research to produce biodiesel transesterification *In Situ* (reactive extraction - RE) of castor seeds (*Ricinus Com munis*) to reduce the cost and time associated with the transesterification reaction conventional. The objective of this study is to determine and relationship between various important parameters of the RE process to obtain a high percentage of FAME and reaction yield. A central composite design (CCD) was performed to analyze effects of reaction temperature, catalyst concentration and methanol to oil molar ratio on percentage of FAME. The study was carried out in four stages: preliminary experimentation, development of experimental design, *In Situ* transesterification process, and characterization of biodiesel. The results of analysis indicate that catalyst concentration and methanol to oil molar ratio have most significant effect on the yield of FAME, yet the relationship between these two parameters have influence on the reaction yield and percentage of FAME. The optimum condition for this reaction was found to be methanol to oil molar ratio of 75:1, catalyst concentration 1,3 wt% of oil, reaction temperature 36 °C and, the stirring speed was maintained at a constant value of 450 rpm, with a maximum yield of 85.71% and 85.80% of FAME.

* Project Grade

** Faculty: Engineering Physicochemical. School: Chemical Engineering. Director: Fredy Augusto Avellaneda Vargas. Codirector: Débora Alcida Nabarlatz

NOMENCLATURA

ER	Extracción Reactiva
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Ésteres metílicos de los ácidos grasos)
RSM	Response Surface Methodology (Metodología de superficie de Respuesta)
FID	Flame Ionization Detecor (Detector de ionización de llama)
AGL	Ácidos Grasos Libres
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
n_o	Número de réplicas en el punto central
K	Número de parámetros
N	Número de experimentos
T_i	Temperatura de reacción [°C]
CC_i	Concentración de catalizador [g de NaOH / g de aceite]
R_m	Relación molar metanol:aceite [mol de metanol: mol de aceite]
Rend.	Rendimiento Biodiesel/Aceite [g de biodiesel / g de aceite]
	Contenido en metilésteres [g de FAME / g de muestra]
I_A	Índice de acidez [mg de KOH / g de muestra]
A	Acidez [g de AGL / g de muestra]
M	Muestra, M1: Muestra 1
P	Prueba, P1: Prueba 1
MIX	Mezcla biodiesel – glicerina

INTRODUCCIÓN

El esfuerzo continuo de las naciones por el desarrollo económico y social en bases ambientalmente sostenibles, el combate al cambio climático, la independencia energética entre países consumidores y los mandatos gubernamentales para el uso de biocombustibles ha creado un renovado interés en la producción de combustibles alternativos, biodegradables, renovables, no tóxicos y derivados de aceites vegetales y grasas animales, como lo es el biodiesel [1, 2, 3].

Tradicionalmente el biodiesel es obtenido de la reacción de un aceite vegetal o grasa animal con un alcohol de cadena corta (usualmente metanol o etanol) en presencia de un catalizador (usualmente NaOH o KOH), a través de un proceso denominado transesterificación que da como resultado el biodiesel y un subproducto que es la glicerina [4, 5].

El principal problema del biodiesel es su precio, debido a los altos costos que se atribuyen a la extracción y pretratamiento del aceite utilizado como materia prima; estas etapas de procesamiento constituyen más del 75% de los costos totales de producción de biodiesel. Además otro factor importante en los costos es la disponibilidad de materia prima [6, 7, 8].

El reto para los países consiste en la implementación de procesos basados en materias primas propias de la región, los cuales se deben optimizar para obtener un biodiesel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo y a su vez cumpla con las especificaciones internacionales de calidad para su uso como combustible [1, 5].

En general, las limitaciones en el desarrollo de tecnologías para la producción de biodiesel radican en la obtención de catalizadores adecuados, ya sean biológicos o químicos, determinación de condiciones óptimas de reacción tomando en cuenta la eficiencia, selectividad y selección de materias primas que le den viabilidad económica a la tecnología [4, 9, 10].

Un aceite para producir biodiesel de calidad debe ser purificado, lo cual implica la eliminación de gomas, neutralización para eliminar ácidos grasos responsables de su acidez, blanqueado con el objetivo de decolorar el aceite, descomponer peróxidos, eliminar compuestos oxidantes, demás gomas y jabones, hidrogenación y eliminación de compuestos que le confieren olor y sabor al aceite mediante la desodorización [11, 12].

Adicional a esto se presenta el problema de que la calidad de un aceite se deteriora con el tiempo debido al manejo inadecuado y las condiciones de almacenamiento [7]. La manipulación incorrecta del aceite puede causar aumento del contenido de agua y la exposición al aire y luz durante mucho tiempo aumenta la concentración de ácidos grasos libres, lo que puede favorecer la formación de jabones, dificultar la separación de los productos del aceite y por consiguiente obtener bajo rendimiento de biodiesel y disminución de calidad [6, 8, 9].

En consideración al reto que enfrenta Colombia en el desarrollo de procesos tecnológicos que maximicen la eficiencia de producción de biodiesel, el objetivo principal de la presente tesis es producir biodiesel directamente de las semillas de *Ricinus communis* (especie vegetal alternativa y promisoría) mediante transesterificación *In situ*, sin necesidad de extraer el aceite, a su vez seleccionando las condiciones que maximicen su contenido de metilésteres (FAME) y la cantidad de producto obtenido.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. MATERIA PRIMA

Ricinus communis, más conocida como planta de ricino, higuera y castor, tiene diversas variedades disponibles en todo el mundo. Crece silvestre en grandes cantidades en la mayoría de los países tropicales y subtropicales.

Se cultiva desde los 500 hasta los 1800 msnm, puede llegar hasta los 10 m de altura y tiene tiempos cortos de cosecha. La planta es conocida por tolerar condiciones meteorológicas adversas, requiere una temperatura entre 15°C y 38°C con baja humedad. Por otra parte, la higuera no compite con el mercado alimentario [5].

La higuera es cultivada en diversos países del mundo, entre ellos los tres mayores productores son: India con más de 300 kt/año, China con más de 200 kt/año y Brasil que supera 50 kt/año. Actualmente la higuera ha ganado terreno en Colombia y en el mundo, como una alternativa productiva, energética y agroindustrial [11, 12, 13].

Una de las variedades que se cultiva en Colombia es la mamona blanca, que sobresale por su gran tamaño. La semilla contiene entre un 45% - 55% p/p de aceite, con una productividad de 470 kg de aceite por hectárea [14, 15].

Tabla 1 Composición de ácidos grasos del aceite de Ricino

Ácido graso	Composición (% p/p)
Ácido Ricinoléico	80 - 90
Ácido Rinoléico	3 - 6
Ácido Oléico	2 - 4
Ácido Palmítico	1 – 1,5
Ácido Esteárico	0,5 – 1,5
Ácido Linoléico	0,2 – 0,8

Fuente: COLBIO, Colombiana de Biocombustibles, precios de semillas de higuera. 2012. CANOIRA L., GALEAN JG., ALCANTARA R., LAPUERTA M., GARCÍA R

El aceite de higuera pertenece al grupo de materias primas consideradas estratégicas para la producción de biodiesel en el país, de acuerdo con el Proyecto Transición de la Agricultura (PTA) del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia [18, 21].

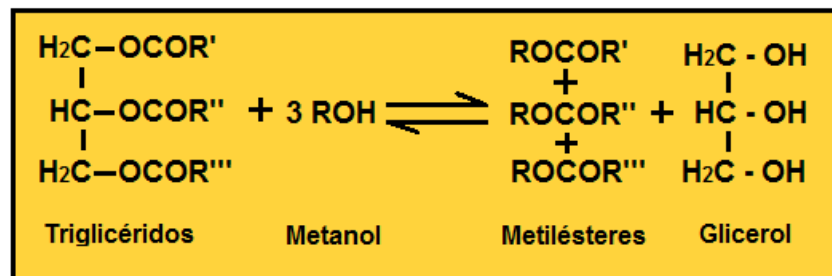
Sin embargo, el aceite de ricino tiene una gran desventaja para su uso como materia prima para producir biodiesel; la alta viscosidad del aceite, debida a la presencia del ácido ricinoléico (ver tabla 1), no permite que el biodiesel obtenido se utilice puro como biocombustible, sino mezclado con biodiesel producido a partir de aceite mineral u otros aceites. También puede usarse como aditivo para el diesel o como biolubricante [19, 20].

1.2. TRANSESTERIFICACIÓN CONVENCIONAL

El biodiesel es producido por una reacción de transesterificación entre el triglicérido y el alcohol en presencia de un catalizador. Se compone de una secuencia de tres reacciones consecutivas reversibles donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos y los diglicéridos se convierten en monoglicéridos

seguido por la conversión de monoglicéridos a glicerol. En cada paso se produce un éster, por lo tanto tres moléculas de éster se producen a partir de una molécula de triglicérido [11, 12].

Figura 1 Reacción de transesterificación



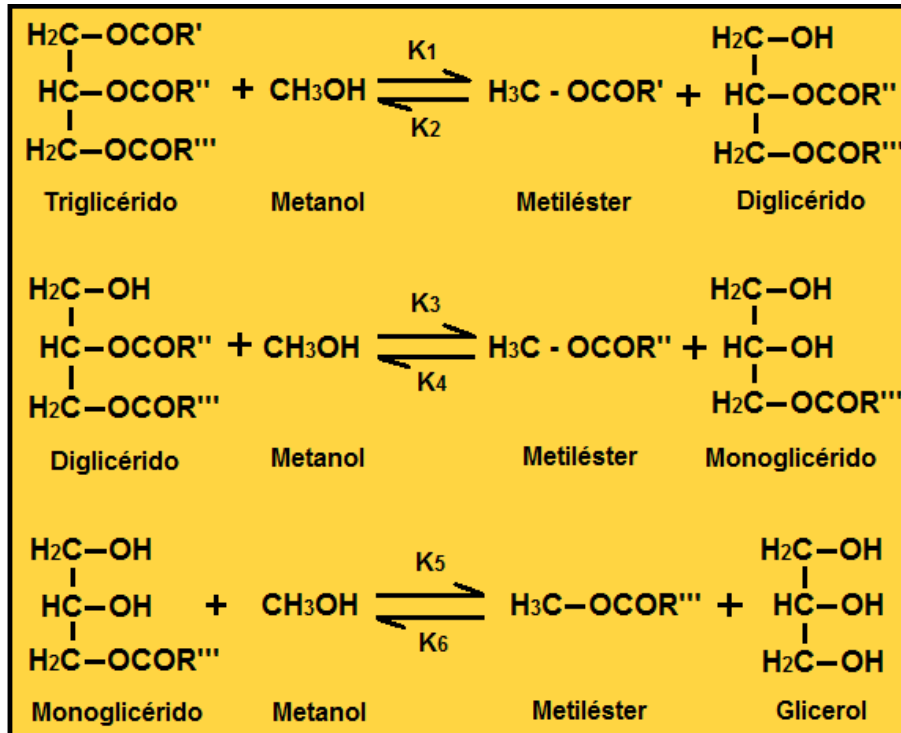
Fuente: Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Taragona: Universitat rovira i virgili. Departament d'Enginyeria Química. 2010

La relación estequiométrica para la reacción de transesterificación implica 3 moles de alcohol y 1 mol de triglicérido para producir 3 moles de éster de ácido graso y 1 mol de glicerol. Sin embargo, se utiliza exceso de alcohol durante la transesterificación para asegurar que el aceite se convierta completamente a éster y se reduzca el tiempo de reacción. Otros factores que influyen en la producción de ésteres son la calidad de materia prima, tipo y cantidad de catalizador. A medida que aumenta la concentración de catalizador, la conversión de los triglicéridos y el rendimiento de biodiesel también aumenta. Además la conversión aumenta con el tiempo de reacción, la reacción es rápida hasta que alcanza el rendimiento máximo. También aumenta la conversión con la intensidad de agitación y temperatura, una alta temperatura de reacción puede disminuir la viscosidad de los aceites [13].

El uso de un catalizador homogéneo tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio ha sido exitoso a nivel industrial para la producción de biodiesel. Sin embargo, el biodiesel y la glicerina producidos tienen que ser separados del

catalizador básico, por lo que se hacen necesarios entre dos y cuatro lavados con agua acidulada caliente para su eliminación [11].

Figura 2 Etapas en la reacción de transesterificación [11].



Fuente: Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Taragona: Universitat rovera i virgili. Departament d'Enginyeria Química. 2010

1.3. TRANSESTERIFICACIÓN IN SITU

En la transesterificación *In situ*, conocida también como extracción reactiva (ER) el objetivo principal es la síntesis de productos químicos, es decir se agrega el reactivo, el cual para este caso es el alcohol y al mismo tiempo el reactivo actúa como agente extractor del aceite de la semilla. Por lo tanto se combina la extracción del aceite y reacción de transesterificación en una sola unidad [25, 26].

Entre las principales ventajas de la ER se tienen: Menor gasto energético, disminución de la inhibición, aumento de la conversión y equipos más compactos. Debido a que la reacción química y la formación de las fases líquidas deben presentarse simultáneamente, es necesario lograr una óptima relación tanto del solvente como de la velocidad de agitación, requiriéndose periodos de tiempo prolongados para lograr la reacción [27, 28].

En busca de materias primas alternativas, varios investigadores han realizado el proceso de transesterificación *In situ* a nivel de laboratorio de diversas semillas.

Quian, J. informó de transesterificación *In situ* de semillas de algodón usando un catalizador de tipo alcalino y encontró que al disminuir el contenido de humedad de las semillas y aumentar la concentración de catalizador, la conversión a metiléster aumenta [29].

Georgogianni, KG., aplicó transesterificación *In situ* a partir de semillas de girasol, usando metanol y etanol como reactivos y NaOH como catalizador. La reacción la llevó a cabo con reflujo, calentamiento, usando agitación magnética y ultrasonido. Reportó alto rendimiento de FAME usando metanol y demostró que la agitación con ultrasonido conduce a rendimientos similares al usar agitación magnética [30].

Los primeros resultados de transesterificación *In situ* a partir de semillas de higuera, los reportó Hincapié, G. En su trabajo realizó una comparación entre la producción de biodiesel por el método convencional utilizando aceite de ricino y por ER de las semillas, con el cual concluyó que la conversión por el método tradicional es más alta que por el proceso *In situ* [31].

Subhalaxmi, P., realizó el proceso por ER de las semillas de ricino e implementó el método de superficie de respuesta (RSM) para optimizar las condiciones de reacción. Encontró que los parámetros más significativos en la reacción de

transesterificación *In situ* son la relación molar alcohol: aceite, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción, mientras que la velocidad de agitación tenía un efecto despreciable. Reportó también un rendimiento máximo de FAME que cumple con la norma EN 14103. Por tanto concluyó que la producción de éster metílico de aceite de ricino por ER de semilla de ricino es un proceso factible a nivel de laboratorio [32].

1.4. CALIDAD DEL BIODIESEL – EN 14214

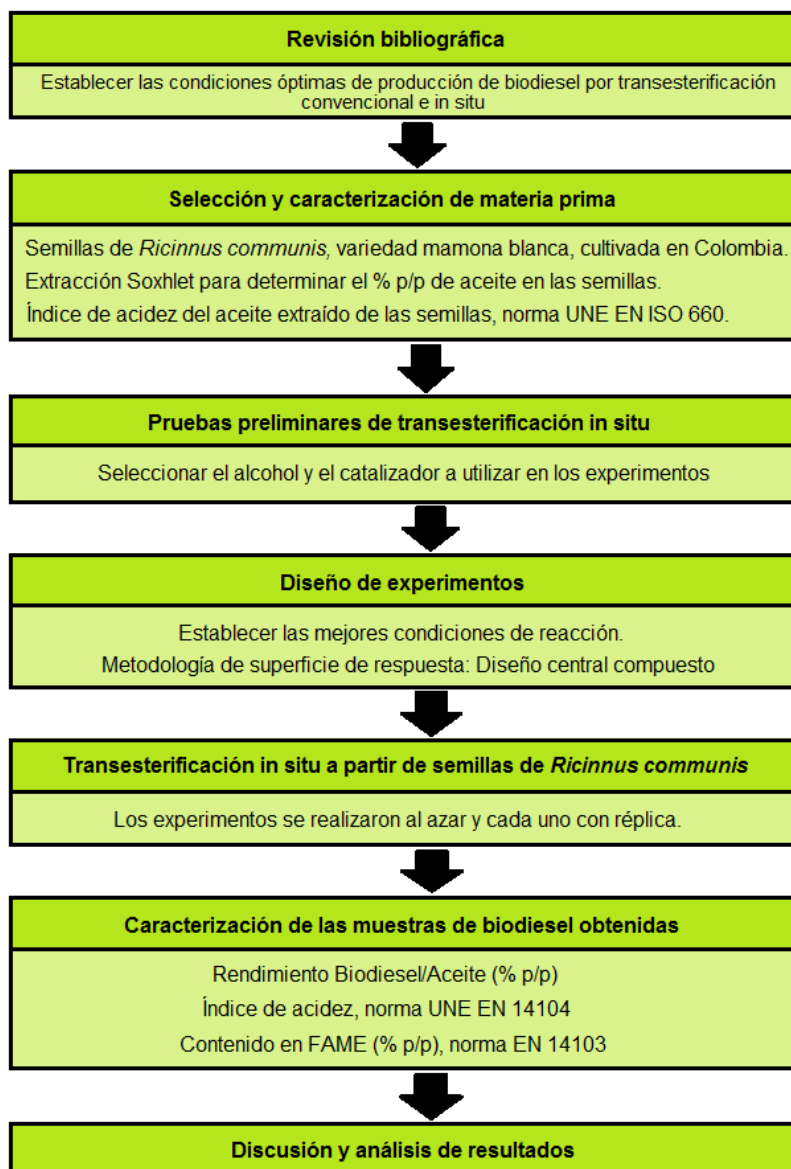
La norma europea EN 14214 para el biodiesel utilizado como combustible de automoción establece los estándares y especificaciones técnicas de calidad basadas en las del diesel convencional, los tipos de motores diesel, los límites establecidos por la regulación de la protección al medio ambiente y las emisiones en el sector del transporte [14, 22]. (Ver Anexo A.1)

Igualmente existe la norma técnica colombiana NTC 5444, en la que se definen los parámetros técnicos de calidad que debe cumplir el biocombustible para su uso en motores diesel como biocombustible puro o componente de mezclas con combustible diesel.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

2.1. ETAPAS DE INVESTIGACIÓN

Figura 3. Etapas de investigación.



Fuente:

2.2. PRUEBAS PRELIMINARES

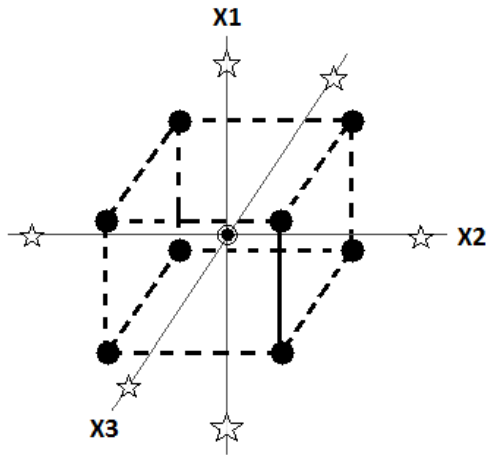
Se realizaron pruebas preliminares de transesterificación *In situ* a diferentes temperaturas de reacción, concentración de catalizador (NaOH y KOH) y relaciones molares metanol: aceite (MeOH y EtOH) para establecer las condiciones que presentaran simultáneamente mayor rendimiento de Biodiesel/Aceite y contenido en FAME. Las condiciones de temperatura de reacción y concentración de catalizador se consultaron de la literatura [23 - 41].

2.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se adoptó la metodología de superficie de respuesta, que comprende un diseño central compuesto para estudiar los efectos de la temperatura de reacción, concentración de catalizador y relación molar metanol: aceite sobre el rendimiento del biodiesel y el contenido de FAME [22, 23].

Se empieza con un diseño factorial a dos niveles, 2^k (k =Número de parámetros), n_0 Número de réplicas en el punto central (que sirven para examinar la presencia de curvatura, efectos cuadráticos y estimar la magnitud del error) y $2k$ puntos axiales la distancia de los puntos axiales al origen se denota α , donde $\alpha = 2^{k-1/4}$. Se tendrá por lo tanto $N = 2^k + 2k + n_0$ experimentos [24, 25, 26, 33].

Figura 4. Ilustración del diseño central compuesto con tres factores [33].



Donde X1, X2 y X3 corresponden a los factores: Temperatura, Concentración de catalizador y relación molar alcohol: aceite respectivamente. Los puntos estrella corresponden a los puntos axiales.

$$N = 2^3 + 2 * 3 + 3 = 17$$

$$\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,6$$

Quedando el diseño experimental de la siguiente manera:

Tabla 2. Puntos centrales, máximos, mínimos y axiales de cada parámetro de reacción.

Temperatura de reacción, T_i (°C)	Concentración de catalizador, CC_i (% p/p aceite)	Relación molar metanol: aceite, R_m (moles)
$T_{\alpha-} = 30$	$CC_{\alpha-} = 0,5$	$R_{\alpha+} = 68:1$
$T_{-1} = 36$	$CC_{-1} = 0,7$	$R_{-1} = 75:1$
$T_0 = 45$	$CC_0 = 1$	$R_0 = 85:1$
$T_1 = 54$	$CC_1 = 1,3$	$R_1 = 95:1$
$T_{\alpha+} = 60$	$CC_{\alpha+} = 1,5$	$R_{\alpha+} = 102:1$

Los valores de cada parámetro se determinaron de la literatura revisada y de los resultados de pruebas preliminares realizadas [27, 28].

A continuación se muestra el diseño experimental completo:

Tabla 3. Diseño experimental.

PUNTOS FACTORIALES			PUNTOS CENTRALES			PUNTOS AXIALES		
T_i	CC_i	R_m	T	CC_i	R_m	T_i	CC_i	R_m
60	1,3	95:1	45	1	85:1	30	1	85:1
30	1,3	95:1	45	1	85:1	60	1	85:1
60	0,7	95:1	45	1	85:1	45	0,5	85:1
30	0,7	95:1				45	1,5	85:1
60	1,3	75:1				45	1	68:1
30	1,3	75:1				45	1	102:1
60	0,7	75:1						
30	0,7	75:1						

Como se observa se deben realizar 17 experimentos. Para asegurar la reproducibilidad se realizó réplica a cada experimento; quedando entonces en total 31 experimentos, dado que al punto central ya se le han considerado las respectivas réplicas. Los experimentos se realizaron al azar para darle objetividad al diseño experimental [34, 35].

2.4. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

2.4.1. Análisis de la materia prima

A la semilla seleccionada se le analizó el contenido de aceite por extracción Soxhlet con hexano (Ver Anexo A.2) y el índice de acidez de acuerdo a la norma ISO 660. (Ver Anexo A.3)

2.4.2. Transesterificación *in situ* a partir de semillas de higuera

La extracción reactiva (extracción del aceite y reacción de transesterificación) de las semillas de ricino se llevó a cabo en un reactor discontinuo (Balón de vidrio) de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y una plancha de calentamiento y agitación magnética.

En cada experimento, aproximadamente 25 g de semillas de las semillas de ricino maceradas y previamente secadas a 105 °C, se mezclaron con metanol en el cual se había disuelto la cantidad establecida de NaOH (solución alcalina-alcohol) en un balón de 250 ml. La relación molar alcohol: aceite, concentración de catalizador y temperatura de reacción se especifica para cada reacción en el diseño de experimentos (Ver Tabla 2-2). El reactor fue introducido en un baño de agua a la temperatura del experimento sobre una placa calentadora a reflujo durante 2 horas a una velocidad de mezclado de 500 rpm aproximadamente.

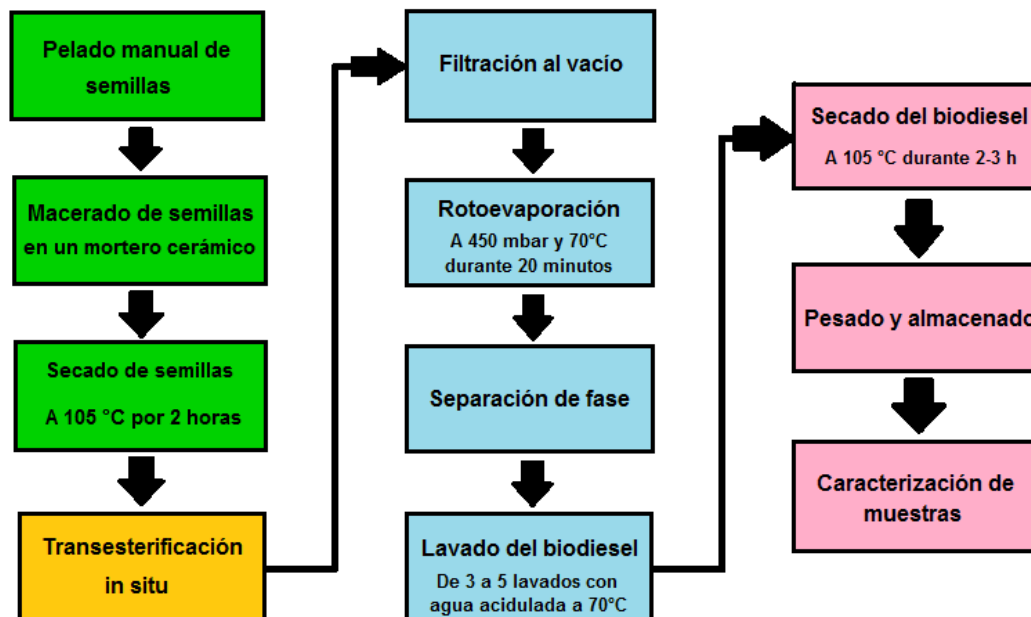
Figura 5. Reactores en serie equipados con reflujo y agitación magnética.



Al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla se dejó decantar durante 12 horas (para garantizar la separación de fases). Al día siguiente se filtró con bomba de vacío utilizando un embudo Buchner para separar la torta de las semillas de higuierilla de la mezcla líquida (Biodiesel, glicerina, catalizador y alcohol). Se registró el peso residual de la torta. Seguidamente la mezcla líquida se rotoevaporó a 450 mbar y 70 °C para recuperar el metanol que no reaccionó. Se pesó la mezcla biodiesel y glicerina, para separar la glicerina (fase inferior) del biodiesel (fase superior) se usó un embudo de decantación y se pesó la glicerina obtenida. Se lavó el biodiesel con agua acidulada (agua destilada y HCl) a 70 °C, para retirar el catalizador y demás impurezas, para ello se aplicaron de cuatro a cinco lavados. Finalmente el biodiesel se secó en un horno a 105 °C durante 3 horas para luego enfriarlo a temperatura ambiente en un desecador y pesarlo. Se almacenó en frascos de vidrio color ámbar para su posterior análisis y determinación del % de metilésteres (g de FAME/g de Biodiesel). (Ver Anexo A.4)

Todos los experimentos y análisis fueron hechos por duplicado.

Figura 6. Etapas secuenciales de los experimentos.



2.5. ANÁLISIS DE CALIDAD DEL BODIESEL - MÉTODOS ANALÍTICOS

Se determinó el contenido de metilésteres de las muestras obtenidas de biodiesel de acuerdo a la norma europea EN 14103. (Ver Anexos A.5 y A.7)

Adicionalmente se calculó el índice de acidez según la norma europea EN 14104 de dos muestras de biodiesel (Ver Anexo A.6)

Debido a que se observaron en todas las muestras la formación de sedimentos (haze) determinados por las condiciones presión, temperatura y el tiempo de almacenamiento del producto. Se decidió reportar cualitativamente la presencia de agregados sólidos (haze) en todas las muestras de biodiesel para encontrar alguna relación entre los parámetros de reacción y la formación de haze.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Se eligió la variedad *mamona blanca*, por su disponibilidad en la región de Norte de Santander y mayor contenido de aceite respecto a la variedad silvestre. Se obtuvo un 41% p/p de aceite en la semilla. Este valor es inferior al reportado por Amado, E., (48% p/p) debido al tiempo (aproximadamente 2 años) y condiciones de almacenamiento de las semillas [14].

El índice de acidez del aceite obtenido fue 2,0 mg de KOH/g aceite, lo cual es equivalente a una acidez de 1,1 g AGL/g muestra. Este parámetro también varía con el tiempo.

3.2. PRUEBAS PRELIMINARES

Tabla 3. Condiciones de reacción y resultados obtenidos de las pruebas preliminares de transesterificación In situ.

N°	CONDICIONES $t_{\text{Reacción}} = 2 \text{ h}$			RESULTADOS		
	Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm alcohol:aceite	FAMES(% p/p)	REND (% p/p)	(HAZE)
P1	50	1,2 (KOH)	85 (EtOH)	79,86	79,66	0
P2	50	1,2 (KOH)	85 (EtOH)	81,15	83,88	1
P3	50	1,2 (KOH)	85 (MeOH)	71,88	66,38	0
P4	50	1,2 (KOH)	85 (MeOH)	71,98	63,27	2
P5	50	1,2 (NaOH)	85 (MeOH)	86,25	90,43	3
P6	50	1,2 (NaOH)	85 (EtOH)	86,25	66,93	0
P7	50	0,8 (NaOH)	85 (MeOH)	43,68	62,48	0

N°	CONDICIONES $t_{\text{Reacción}} = 2 \text{ h}$			RESULTADOS		
	Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm alcohol:aceite	FAMES(% p/p)	REND (% p/p)	(HAZE)
P8	50	0,8 (NaOH)	85 (MeOH)	27,46	63,62	2
P9	60	1,2 (NaOH)	68 (MeOH)	74,42	61,26	2
P10	60	0,6 (NaOH)	68 (MeOH)	33,64	48,21	2
P11	60	1,3 (NaOH)	102 (MeOH)	87,54	83,14	2
P12	60	0,6 (NaOH)	68 (MeOH)	37,23	78,98	1
P13	60	0,6 (NaOH)	102 (MeOH)	60,25	82,29	2
P14	60	1,5 (NaOH)	68 (MeOH)	76,9	48,83	3

El tiempo de reacción para las pruebas preliminares fue de dos horas (tiempo promedio de reacción encontrado en artículos), se usaron catalizadores alcalinos (NaOH y KOH) debido a que se encontró de la literatura que proporcionan altas conversiones en tiempos de reacción cortos, para el aceite de ricino [39].

Como se observa en la tabla 3-1, se obtuvieron altos contenidos en FAME (79% - 87% p/p) al usar metanol y etanol con altas concentraciones de catalizador NaOH (1,2% y 1,3% p/p). Sin embargo, al usar etanol no se reportaron rendimientos de biodiesel tan altos como con metanol.

Georgiomani, reportó un contenido máximo en FAME de 90% p/p usando etanol y 96% con metanol al realizar ER a partir de semillas de girasol. También observó que al aumentar la concentración de catalizador aumentaba también el contenido en FAME [30].

Debido a que en las pruebas P5 y P11 se registraron simultáneamente mayor rendimiento de biodiesel y contenido en FAME, se seleccionó NaOH como catalizador y metanol para realizar la investigación. También puede observarse de P14 y P11 que la relación molar metanol: aceite influye significativamente en la

síntesis del biodiesel. Jeong, informó que el aceite de ricino forma una mezcla uniforme con el metanol, lo que favorece la transesterificación [35].

Se clasificó de manera cualitativa la formación de sólidos agregados, que aparecieron después de un tiempo de almacenamiento en cada muestra de biodiesel con números 0, 1, 2 y 3. Cero (0), cuando no se observó haze, uno (1), poca formación de haze, dos (2), mediana formación de haze y tres (3), cuando la muestra tenía gran cantidad de haze.

Puede observarse en las pruebas P5 y P14 que la formación de sólidos agregados (haze) se intensifica con el aumento de concentración de catalizador (0,6% - 1,5% p/p), por lo tanto no se debe exceder demasiado la concentración de catalizador. También se observa de P1, P2 y P6 que llevar a cabo la reacción con etanol puede impedir o retardar la formación de sólidos agregados.

3.3. ANÁLISIS DEL BODIESEL OBTENIDO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN *IN SITU*

Para cada una de las muestras obtenidas de biodiesel los parámetros analizados fueron el rendimiento Biodiesel/Aceite (g de Biodiesel/g de aceite) y contenido en FAME (g de FAME/g de biodiesel).

En la tabla 3-2 puede observarse que el rendimiento de biodiesel depende principalmente de la concentración de catalizador y relación molar metanol: aceite.

Cavalcante, concluyó que la concentración de catalizador es la variable más significativa en el rendimiento de la reacción.

Leung, informó que en la ER el aumento de la relación molar metanol: aceite proporciona una mayor conversión de los ácidos grasos del aceite de ricino en metilésteres [41].

Jeong y Park, observaron en su investigación que la viscosidad del aceite de ricino se redujo fuertemente por el aumento de la proporción metanol: aceite [37].

Los factores más significantes en el contenido en FAME son la concentración de catalizador y la temperatura de reacción. Da Silva, realizó transesterificación convencional e informó que el contenido de FAME se favorece a bajas temperaturas, debido a que el aceite de ricino contiene aproximadamente 90% de ácido ricinoléico que le aporta solubilidad en alcohol a 30 ° C [40].

En conclusión, la alta solubilidad del aceite de ricino en el metanol puede ser la razón de que se haya obtenido altos rendimientos (82% - 87% p/p) y altos contenidos en FAME (84% - 86% p/p) a baja temperatura (30°C - 36 °C).

Se puede observar de M18 y M21 que la formación de sólidos agregados depende principalmente de la proporción entre la concentración de catalizador y relación molar metanol: aceite. Exceder demasiado la concentración de catalizador, puede formar jabones, lo que a su vez favorece la agregación de sólidos y disminuir demasiado la concentración de catalizador también puede favorecer la formación de haze, debido a la presencia de monoglicéridos (reacción incompleta) [13].

La variación observada en la tabla 5 entre el contenido en FAME y rendimiento Biodiesel/Aceite para una misma reacción se debe a las variaciones en las condiciones (presión, temperatura y tiempo) a las que se realizaron los métodos de separación de los productos (filtración al vacío y rotoevaporación).

Experimentalmente la reacción seleccionada como óptima fue M30, se realizó a $T_i = 36\text{ }^\circ\text{C}$, $CC_i = 1,3\text{ \% p/p}$ y $R_m = 75:1$, obteniendo un contenido en FAME de $85,8\text{ \% p/p}$ y rendimiento Biodiesel/Aceite de $93,36\text{ \% p/p}$. Además llevar a cabo la reacción a $36\text{ }^\circ\text{C}$ y con una relación molar metanol: aceite de $75:1$ reduce los costos considerablemente. (Ver Anexo A.9) Sin embargo, no se alcanzó el contenido de metilésteres mínimo establecido por la norma EN 14214 ($96,5\text{ \% p/p}$).

El máximo contenido en FAME obtenido por Subhalaxmi fue $98,6\text{ \% p/p}$ (no comprobó la reproducibilidad del experimento). Esto puede ser debido a que usó una relación molar metanol: aceite de $350:1$, alta en comparación con la que se usó en esta investigación ($75:1$) [32].

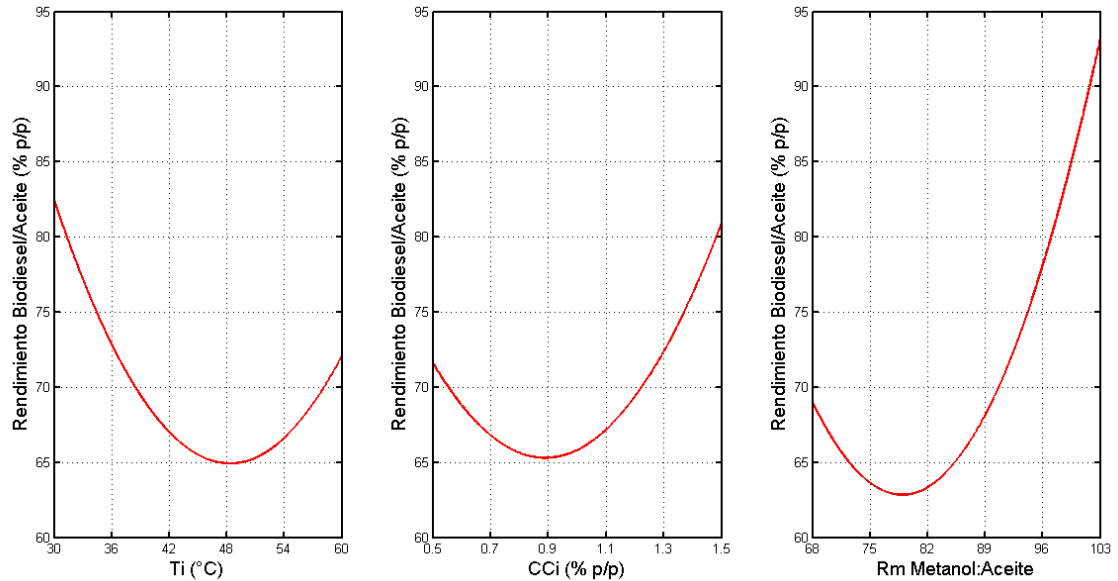
Las figuras 3-1 a la 3-8 se graficaron en **MATLAB 7.12**, con modelos ajustados por el análisis del diseño experimental en **STATGRAPHICS CENTURION**. (Anexo A.10)

Tabla 4. Condiciones de reacción y resultados obtenidos de transesterificación *In situ* del diseño experimental. (Anexo A.8)

N°	CONDICIONES $t_{\text{reacción}} = 2\text{ h}$			RESULTADOS				
	Ti ($^\circ\text{C}$)	Cci (% p/p)	Rm metanol:aceite	(Haze)	FAME (% p/p)	Prom. FAME (% p/p)	Rend. (% p/p)	Prom. Rend. (% p/p)
M3	45	1	85	2	75,22	76,02	56,30	57,51
M7	45	1	85	1	69,37		56,50	
M14	45	1	85	1	83,48		59,71	
M4	36	0,7	75	2	68,21	67,19	69,26	70,27
M19	36	0,7	75	2	66,17		71,27	
M5	36	1,3	75	2	82,29	84,05	70,18	81,77
M30	36	1,3	75	2	85,8		93,36	
M6	45	0,5	85	2	18,98	32,00	70,64	65,73
M1	45	0,5	85	2	45,02		60,81	

N°	CONDICIONES $t_{\text{reacción}} = 2 \text{ h}$			RESULTADOS				
	Ti (°C)	Cci (% p/p)	Rm metanol:aceite	(Haze)	FAME (% p/p)	Prom. FAME (% p/p)	Rend. (% p/p)	Prom. Rend. (% p/p)
M8	54	0,7	95	3	51,78	54,29	78,65	78,88
M29	54	0,7	95	2	56,8		79,11	
M9	30	1	85	1	81,93	80,75	68,91	70,87
M26	30	1	85	1	79,57		72,83	
M10	45	1,5	85	2	84,54	84,82	65,99	72,41
M2	45	1,5	85	3	85,09		78,83	
M11	45	1	102	1	78,27	75,60	89,70	85,01
M21	45	1	102	0	72,92		80,32	
M12	45	1	68	1	69,19	68,16	64,55	61,94
M17	45	1	68	1	67,13		59,34	
M18	54	1,3	95	0	79,35	81,20	72,76	77,25
M24	54	1,3	95	1	83,04		81,73	
M13	60	1	85	1	50,9	62,37	71,62	69,73
M28	60	1	85	2	73,84		67,84	
M15	36	0,7	95	1	51,06	60,84	75,29	79,64
M31	36	0,7	95	1	70,61		83,99	
M16	36	1,3	95	1	83,6	84,13	94,24	86,90
M20	36	1,3	95	2	84,66		79,55	
M22	54	1,3	75	2	79,95	74,76	58,39	65,95
M24	54	1,3	75	1	69,56		73,51	
M25	54	0,7	75	2	52,82	40,30	54,89	56,16
M27	54	0,7	75	1	27,77		57,44	

Figura 7. Rendimiento del biodiesel en función de la temperatura de reacción (T_i), concentración de catalizador (CC_i) y relación molar metanol: aceite (R_m).

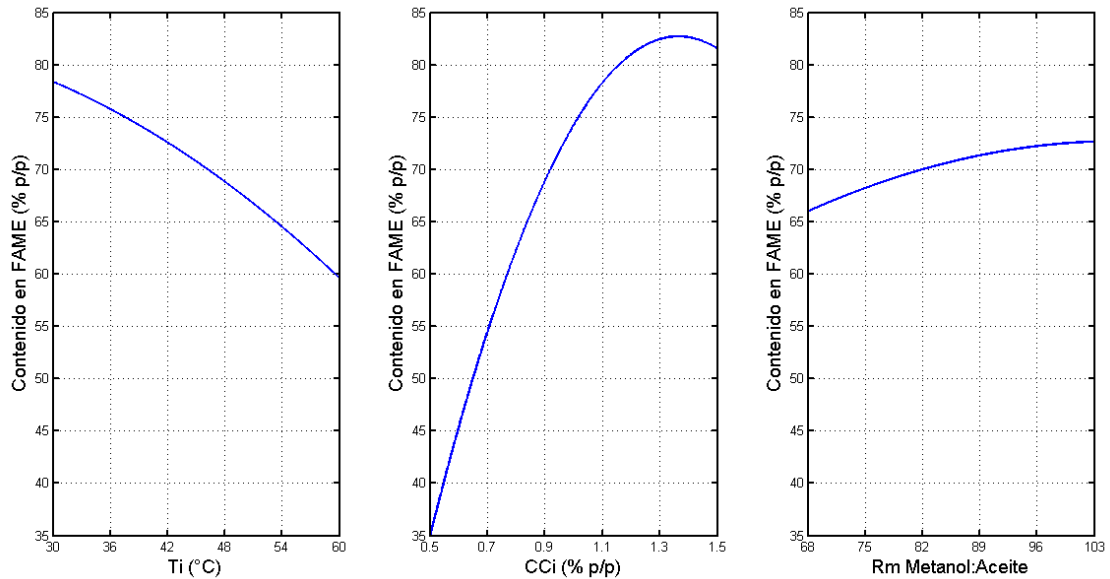


En la figura 3-1 puede observarse que el rendimiento se favorece a bajas temperaturas, altas concentraciones de catalizador y que el parámetro más significativo es la relación molar metanol: aceite.

En la figura 3-2 se observa que el contenido de metilésteres se maximiza con la disminución de la temperatura, depende principalmente de la concentración de catalizador y la relación molar no tiene significancia.

Al sobrepasar el valor máximo de CC_i (1,4% p/p), el contenido de FAME comienza a disminuir. Esta reducción se debe a que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador básico formando jabones, los cuales disminuyen la actividad catalítica, desfavorecen la reacción y reducen el rendimiento de la reacción.

Figura 8. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel obtenidos en función de la temperatura de reacción (T_i), concentración de catalizador (CC_i) y relación molar metanol: aceite (R_m).



Leung, observó que por lo general el contenido en FAME alcanza un valor óptimo cuando el catalizador (NaOH) alcanza un valor de 1,5 % p/p, y luego disminuye con un incremento adicional en la concentración de catalizador [37].

Da Silva, encontró que el mayor contenido en FAME (96 % p/p) se obtiene a 30°C, con un contenido de catalizador de 1,3% en peso y relación molar metanol: aceite 120:1, para la transesterificación convencional a partir de aceite de ricino [40].

3.4. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS DE INTERACCIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO BODIESEL/ACEITE Y EL CONTENIDO DE METILÉSTERES EN EL BODIESEL

3.4.1. Efecto de la interacción entre la temperatura de reacción y la concentración de catalizador

Los contornos ilustrados debajo de cada superficie indican los cambios de la variable de respuesta (rendimiento Biodiesel/Aceite y contenido en FAME). De manera que los colores rojos representan los máximos de la variable dependiente.

Figura 9. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la concentración de catalizador (CC_i) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y relación molar metanol: aceite de 85:1.

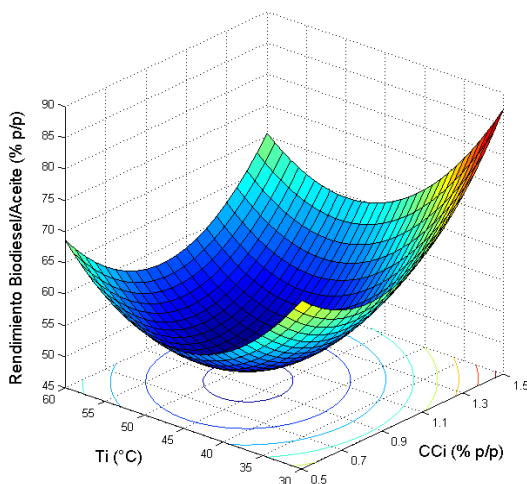
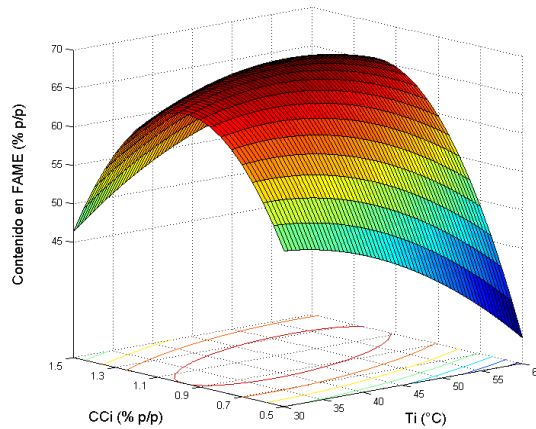


Figura 10. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la concentración de catalizador (CC_i) sobre el contenido en FAME del biodiesel a una velocidad de agitación de 500 rpm y relación molar metanol: aceite de 85:1.



De la figura 3-3 se observa que a baja temperatura (30°C – 36°C) y alta concentración de catalizador (1,1% - 1,5% p/p) el % de rendimiento aumenta.

De la figura 3-4 puede concluirse que a medida que disminuye la temperatura aumenta el contenido en FAME. Sin embargo, a una temperatura por encima de 40 °C, el contenido en FAME se reduce drásticamente debido a que el metanol comenzaría a evaporarse y la reacción sería difícil de completar.

Kasim y Harvey, reportaron que la velocidad de reacción de saponificación de triglicéridos se incrementa con el aumento de la temperatura, debido a los efectos del catalizador alcalino [34].

El valor máximo de FAME (86% p/p) se alcanza a una concentración de catalizador cercana al 1% p/p, después de este valor límite de concentración de catalizador el contenido en FAME comienza a disminuir, debido a la formación de

jabones. Por lo tanto la concentración de catalizador es un factor importante durante la transesterificación *In situ*.

Resultados similares obtuvo Da Silva, alcanzó un valor máximo de contenido de metilésteres de 89% p/p en transesterificación convencional a partir de aceite de ricino con alta concentración de catalizador (1% - 1,5% p/p).

Subhalaxmi, reportó un valor máximo contenido en FAME (98,6% p/p) a una concentración de catalizador 1% y a temperatura alrededor de 55 °C, con una relación molar de 350:1, para transesterificación *In situ* [40].

3.4.2. Efecto de la interacción entre la temperatura de reacción y la relación molar metanol: aceite

En la figura 3-5 se observa que el rendimiento Biodiesel/Aceite máximo (92% p/p) se alcanza con altas temperaturas y altas relaciones molares metanol: aceite. Sin embargo, el efecto positivo más significativo es la relación molar metanol: aceite.

Figura 11. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y 1% p/p de concentración de catalizador.

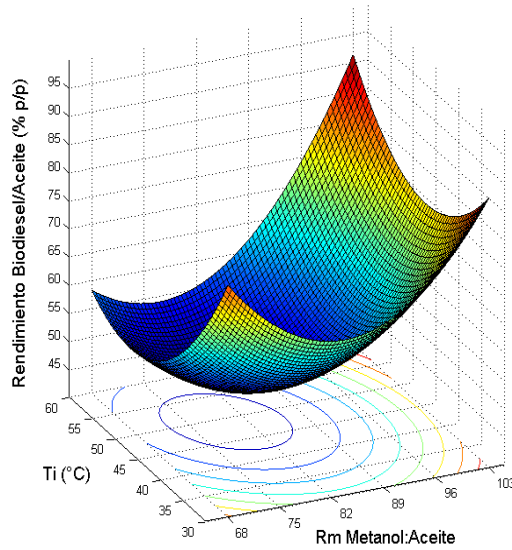
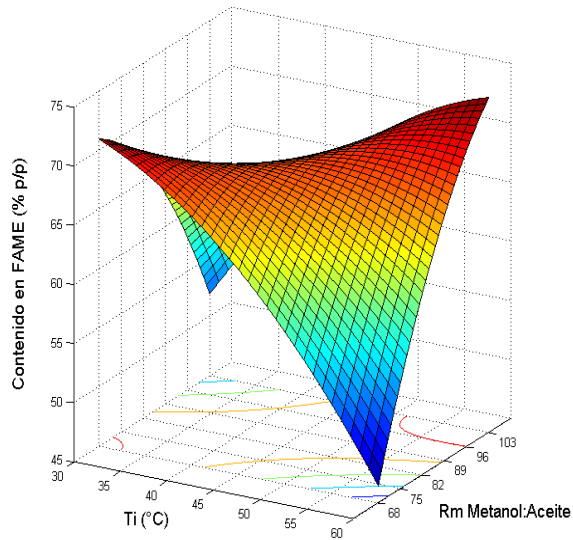


Figura 12. Efecto combinado de la temperatura de reacción (T_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el contenido en FAME a una velocidad de agitación de 500 rpm y 1% p/p de concentración de catalizador.



Se puede observar en la figura 3-6 que el contenido en FAME aumenta con la disminución de la temperatura de reacción y el aumento de la relación molar metanol: aceite, debido a que el aceite de ricino necesita un exceso de metanol grande para la metanólisis alcalina con el fin de lograr una buena conversión.

Se observan dos máximos de contenido en FAME, sin embargo se prefiere llevar la reacción a baja temperatura (30°C – 36 °C) y baja relación molar (68:1 – 89:1) con el fin de reducir costos. Este es un resultado prometedor, en comparación con Subhalaxmi e Hincapié, que logran máximos contenidos en FAME (>89% p/p), con relaciones molares altas (>225:1) [31, 32].

Da Silva, obtuvo un máximo contenido en FAME de 96% p/p para una relación molar etanol: aceite de 20:1 con transesterificación convencional a partir de aceite de ricino. Sin embargo, no alcanzó rendimientos Biodiesel/Aceite superiores a los reportados por transesterificación *In situ* en esta investigación (> 90% p/p) [40].

3.4.3. Efecto de la interacción entre la concentración de catalizador y relación molar metanol: aceite

Figura 13. Efecto combinado de la concentración de catalizador (CC_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite a una velocidad de agitación de 500 rpm y temperatura de reacción de 45 °C.

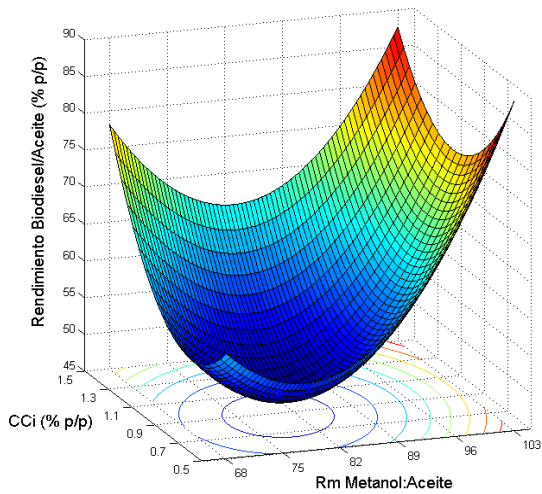
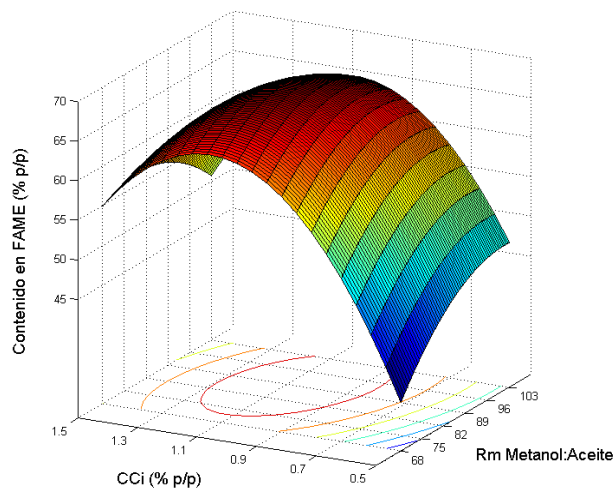


Figura 14. Efecto combinado de la concentración de catalizador (CC_i) y la relación molar metanol: aceite (R_m) sobre el contenido de FAME a una velocidad de agitación de 500 rpm y temperatura de reacción de 45 °C.



En la figura 3-7 se observa que el rendimiento Biodiesel/Aceite aumenta drásticamente con el incremento de la relación molar, mientras que al aumentar la concentración de catalizador el incremento del rendimiento es moderado, por lo tanto la relación molar es el parámetro más significativo.

Se observa en la figura 3-8 que el contenido en FAME depende significativamente de la concentración de catalizador, aumentar la concentración de catalizador tiene un efecto positivo mayor que incrementar la relación molar.

Cuando aumenta la concentración de catalizador de 0,8% a 1,0%, el contenido de FAME aumenta gradualmente. Al aumentar a más de 1,0 % p/p, se observa una disminución en el contenido de FAME, debido a la reacción de saponificación que ocurre a una concentración de catalizador superior a 1% p/p.

Kasim y Harvey, informaron que una mayor concentración catalítica disminuye el rendimiento de los ésteres metílicos en RE de semillas de *Jatropha curcas* [34].

3.2. ACIDEZ DEL BIODIESEL - EN 14104

Tabla 5. Índice de acidez de dos muestras de biodiesel obtenidas.

N° Muestra	Condiciones de reacción			FAME (% p/p)	Rend. (% p/p)	Índice de acidez (mg KOH/g muestra)
	Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm Metanol: aceite			
M30	36	1,3	75: 1	85,8	93,36	0,7
M7	45	1	85: 1	69,37	56,5	1,6

Se observa en la tabla 3-3 que ninguna de las dos muestras de biodiesel analizadas cumplió la norma EN 14214, que establece un índice máximo de acidez de 0,50 mg KOH/ g muestra.

El índice de acidez de las muestras fue tan alto respecto al exigido por la norma debido al tiempo que llevaban almacenadas (66 días para M7 y 30 días para M30), a la presencia de aire en el frasco en el que estaban contenidas y a que el aceite de partida pudo estar degradado, por el tiempo que tenían las semillas almacenadas (aproximadamente 2 años).

El índice de acidez calculado al biodiesel obtenido por Subhalaxmi fue de 0,52 mg KOH/ g muestra. Sin embargo, los investigadores no mencionan el tiempo en que realizaron la prueba de acidez [32].

Anguaya [37], informó que el biodiesel de higuera a condiciones adecuadas de almacenamiento presentó una vida útil de 45 días, después de este tiempo el índice de acidez del biodiesel superó el límite exigido por la norma EN 14214.

3.3. COMPARACIÓN DEL PUNTO ÓPTIMO DE REACCIÓN OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE Y AJUSTADO

Tabla 6. Comparación entre las condiciones óptimas de reacción.

Experimentalmente					Ajustado por Múltiple Sup. De Respuesta				
Condiciones $t_R = 2 h$			Resultados		Condiciones $t_R = 2 h$			Resultados	
Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm (moles)	FAME (% p/p)	Rend (% p/p)	Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm (moles)	FAME (% p/p)	Rend (% /p)
36	1,3	75:1	84,05	81,77	30	1,3	88:1	84,08	86,41

Como se observa en la tabla 3-4, la metodología de superficie de respuesta generó un modelo que se ajustó muy bien a los datos obtenidos experimentalmente.

CONCLUSIONES

- El parámetro más significativo en el contenido de FAME del biodiesel producido por transesterificación *In situ* a partir de semillas de higuera es la concentración de catalizador, mientras que el parámetro más significativo en el rendimiento Biodiesel/Aceite es la relación molar metanol: aceite.
- Las condiciones óptimas encontradas experimentalmente para producir biodiesel por transesterificación *In situ* a partir de semillas de higuera son: $T_i = 36\text{ °C}$, $CC_i = 1,3\text{ \% p/p}$, $R_m = 75:1$ y una velocidad de mezcla de aproximadamente 500 rpm, para obtener un rendimiento Biodiesel/Aceite máximo de 81,77 % p/p con un contenido de metilésteres de 84,05 % p/p.
- El aceite de higuera, debido a su alta viscosidad, alta concentración de ácidos grasos libres (AGL) y rápida oxidación a condiciones ambientales no es buena materia prima para producir biodiesel de alta calidad. Sin embargo, la producción de biodiesel por transesterificación *In situ* es un proceso factible, ya que se obtienen rendimientos Biodiesel/Aceite hasta del 94 % p/p, la reacción puede realizarse a bajas temperaturas (30°C – 36°C) y bajas relaciones molares metanol: aceite (68:1 – 85:1) reduciendo altamente los costos de producción de biodiesel.

RECOMENDACIONES

- Probar el metóxido de sodio como catalizador.
- Probar el método de transesterificación *In situ* con otras materias primas.
- Establecer condiciones estrictas de presión, temperatura y tiempo para estandarizar los métodos de separación de los productos (filtración al vacío, rotoevaporación y separación de fases).
- Realizar mediciones periódicas de la acidez del biodiesel, así como una primera caracterización inmediatamente después de que se produce. Teniendo en cuenta que las condiciones de almacenamiento sean adecuadas: sin exposición a la luz, sin contacto con el aire (envases llenos y sellados), sin contacto con la humedad y a temperaturas no superiores a 20°C.
- Evaluar antioxidantes que prolonguen la estabilidad (6 meses) en almacenamiento del biodiesel, como BHA (Butil-hidroxianisol), TBHQ (Tert-butil-hidroquinona) y antioxidantes naturales, que han sido específicamente desarrollados para prolongar la resistencia oxidativa, retrasar la rancidez, evitar el deterioro en el color y alargar la vida útil del producto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Colombia. Departamento Nacional de Planeación (marzo 31 de 2008) CONPES, Consejo Nacional de Política Económica y Social, Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. Bogotá D.C. Ministerio de Minas y Energía. <http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Biocombustible/Conpes203510.pdf>
- [2] ANP, Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles, Brasil. <http://www.anp.gov.br/>. Consultado en septiembre de 2012.
- [3] SHARMA, Y., SINGH, B., UPADHYAY, S. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. En: Fuel. 2008. no. 87, p. 2355-2373.
- [4] GONZÁLEZ, Andrés., JIMÉNEZ, Isabel., RODRÍGUEZ, Manuel. Second generation biofuels and biodiesel: A brief review of The Universidad de Los Andes contribution. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bogotá: Universidad de los Andes. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Departamento de Ingeniería Química. 2008. 225 p.
- [5] HAAS, M.J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. En: Fuel Processing Technology. 2005. no. 86, p. 1087-1096.
- [6] BORUGADDA, V., GOUD, V. Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. En: Renewable & sustainable energy review. 2012. no. 16, p. 4763-4784.

- [7] BENJUMEA, P., AGUDELO, J., AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. En: Fuel. 2008. no. 87, p. 2069-2075.
- [8] PINZI, S., GARCIA, I.L., LOPEZ, F.J., DE CASTRO, M.D.L., DORADO, G., DORADO, M.P. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. En: Energy & Fuels. 2009. no. 23, p. 2325-2341.
- [9] MOSER, B. Biodiesel production, properties and feedstocks. En: In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant. 2009. no. 45, p. 229-266.
- [10] RESTREPO, J., Director ejecutivo de CORPOICA, Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria. 2011. <http://www.corpoica.org.co/SitioWeb/Productos>
- [11] AVELLANEDA, Fredy. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Taragona: Universitat rovir i virgili. Departament d'Enginyeria Química. 2010. 170 p.
- [12] KOH, M., MOHD, T. A review of biodiesel production from *Jatropha Curcas L.* oil. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. no. 15, p. 2240-51.
- [13] FEDEBIOCOMBUSTIBLES, Federación nacional de biocombustibles de Colombia. Precio del biodiesel, <http://www.fedebiocombustibles.com/v2/main-index.htm>. Consultado en septiembre de 2012.

- [14] AMADO, E., PEREA, J., LÓPEZ, A. Caracterización termoanalítica de semillas de *Ricinus communis*, variedades mamona blanca, mamona negra y silvestre: Análisis de las propiedades reológicas del biodiesel. En: Bistua. 2006. no. 4, p. 15-20.
- [15] SCHOLZ, V., DA SILVA, J. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. En: Biomass and Bioenergy. 2008. no. 32, p. 95-100.
- [16] COLBIO, Colombiana de Biocombustibles, precios de semillas de higuierilla. 2012. <http://www.colbio.com/semillas/higuierilla-o-ricino/>. Consultado en septiembre de 2012.
- [17] CANOIRA L., GALEAN JG., ALCANTARA R., LAPUERTA M., GARCÍA R. Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: production process assessment and synergistic effects in its properties. En: Renewable Energy. 2010. no. 35, p. 208-217.
- [18] BENAVIDES, Alirio., BENJUMEA, Pedro., PASHOVA, Veselina. Castor oil biodiesel as an alternative fuel for diesel engines. Trabajo de grado de Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. 2007. 123 p.
- [19] BIOCMBUSTIBLES: Requiem por el biodiesel de ricino. Ecologismo sostenible, ingeniería, medio ambiente, desarrollo sostenible y ecologismo desde la Costa del Sol Malagueña. 2011. <http://ecologismosostenible.blogspot.com/2011/04/biocombustibles-requiem-por-el.html>

- [20] MEJÍA, J., SALGADO, N., ORREGO, C. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. En: Industrial Crops and Products. 2012. no. 43, p. 791-797
- [21] URIBE, C., FONSECA, S., BERNAL, G., Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Proyecto de Transición de la Agricultura – PTA, Sembrando Innovación para La Competitividad del Sector Agropecuario Colombiano. 2011. Universidad Nacional de Colombia.
http://www.minagricultura.gov.co/archivos/agenda_sembrando_innovacion_para_la_competitividad_del_sector_agropecuario_colombiano.pdf
- [22] ARDILA, Jorge., LEÓN, Adriana. Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuera y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina. Trabajo de grado de Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2010. 95 p.
- [23] MEHER, L., VIDYA-SAGAR, D., NAIK, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia Pinnata* oil for production of biodiesel. En: Bioresource Technology. 2006. no. 97, p. 1392-1397
- [24] BENJUMEA, P., AGUDELO, J., CANO, G. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. En: Scientia et Technica. 2004. no. 10, p. 169-174.
- [25] SHUIT, SH., LEE, KT., KAMARUDDIN, AH., YUSUP, S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas L.* seeds for the production of biodiesel. En: Environmental Science & Technology. 2010. no. 2, p. 4361-4367.

- [26] CARDONA, Carlos., CERÓN, Alexandra. Evaluación experimental de la producción de biodiesel por destilación reactiva. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. 2010. 82 p.
<http://www.bdigital.unal.edu.co/1892/1/anniealexandraceronsanchez.2010.pdf>
- [27] KAUL, S., PORWAL J., GARG, MO. Parametric study of *Jatropha* seeds for biodiesel production by reactive extraction. En: Journal of the American Oil Chemists' Society. 2010. no. 87, p. 903-8.
- [28] MONTOYA, M., CARDONA, Carlos., ORREGO, C., GUTIÉRREZ, L. Obtención de biodiesel por reacción extractiva. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. 2006. 105 p.
http://www.bdigital.unal.edu.co/3546/1/luisfernandogutierrezmosquera.2008_Parte1.pdf
- [29] QIAN, J., WANG, F., LIU, S., YUN, Z. *In situ* alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. En: Bioresource Technology. 2010. no. 18, p. 9009-9012.
- [30] GEORGOGIANNI, KG., KONTOMINAS, MG., POMONIS, PJ., AVLONITIS, D., GERGIS, V. Conventional and *In situ* transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. En: Fuel Processing Technology. 2008. no. 89, p. 503-509.
- [31] HINCAPIÉ, G., MONDRAGÓN, F., LÓPEZ, D. (2011), Conventional and *In situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production. En: Fuel. 2011. no. 90, p. 1618-1623

- [32] SUBHALAXMI, P., MADANKAR, C.S., PRAVAKAR, M., NAIK, S.N. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. En: Industrial Crops and Products. 2012. No. 43, p. 283-290.
- [33] GUTIERREZ, H., DE LA VARA, R. Análisis y diseño de experimentos. En: Metodología de Superficie de Respuesta: Diseño Central Compuesto. 2 ed. México. Mc. Graw-Hill, 2008. p. 57-65.
- [34] KASIM, FH., HARVEY, AP. Influence of parameters on reactive extraction of *Jatropha Curcas L.* for biodiesel production. En: Chemical Engineering Journal. 2011. no. 171, p. 1373-8.
- [35] JEONG GT., PARK DH. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. En: Applied Biochemistry and Biotechnology. 2011. no. 156, p. 1-11.
- [36] ANGUAYA, César. Estudio de estabilidad en almacén del biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz (*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y piñón (*Jatropha curcas*). Trabajo de grado Ingeniero en la Agroindustria Alimentaria químico. Departamento de Agroindustria Alimentaria. Zamorano: Universidad de Zamorano. Departamento de Agroindustrial Alimentaria. 2007. 150 p.
<http://www.corpoica.org.co/SitioWeb/Documento/JatrophaContrataciones/CALIDADACEITE-ALMACNAMIENTO.pdf>
- [37] LEUNG, D., WU, X., LEUNG, M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. En: Applied Energy. 2010. no. 87, p. 1083-1085.

- [38]** BARNES, D., BALDWIN, B., BRAASCH, D. Degradation of ricin in castor seed meal by temperature and chemical treatment. En: Industrial Crops and Products. 2008. no. 29, p. 509-515.
- [39]** DE OLIVEIRA, D., DI LUCCIO, M., FACCIO, C. Optimization of Alkaline Transesterification of Soybean Oil and Castor Oil for Biodiesel Production. En: Applied Biochemistry and Biotechnology. 2005. no. 121, p. 553-560.
- [40]** DA SILVA, N., MACIEL, M., BATISTELLA, C. Optimization of biodiesel production from Castor oil. En: Applied Biochemistry and Biotechnology. 2006. no. 129, p. 1-10
- [41]** CAVALCANTE, K., PENHA, M., MENDONÇA, K. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). En: Fuel. 2009. no. 89, p. 1172-1176.

ANEXOS

ANEXO A. Tabla A-1. Especificaciones estándar del comité europeo de normalización en 14214 para el combustible biodiesel

PROPIEDAD	NORMAS DE ENSAYO	LÍMITES	UNIDADES
Contenido de éster	EN 14103	96,5 min	% (mol/mol)
Densidad, 15°C	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900	Kg/m ³
Viscosidad cinemática, 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3,5-5,0	mm ² /s
Punto de inflamación	EN ISO 3679	120 min	°C
Contenido de azufre	EN ISO 20846 EN ISO 20884	10,0 max	mg/kg
Residuo carbonoso	EN ISO 10370	0,30 max	% (mol/mol)
Índice de cetano	EN ISO 5165	51 min	
Contenido de agua	EN ISO 12973	500 max	mg/kg
Contaminación total	EN 12662	24 max	mg/kg
Corrosión en lámina de cobre (3 h, 50°C)	EN ISO 2160	1	Grado de corrosión
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	EN 14112	6,0 min	h
Valor ácido	EN 14104	0,50 max	mg KOH/g
Índice de yodo	EN 14111	120 max	g I ₂ /100 g
Metiléster Linoléico	EN 14103	12,0 max	%(mol/mol)
Metiléster insaturado	EN 14103	1 max	%(mol/mol)
Contenido de metanol	EN 14110	0,20 max	%(mol/mol)

Contenido de Monoglicéridos	EN 14105	0,80 max	%(mol/mol)
Contenido de Diglicéridos	EN 14105	0,20 max	%(mol/mol)
Contenido de Triglicéridos	EN 14105	0,20 max	%(mol/mol)
Glicerina libre	EN 14105 EN 14106	0,20 max	%(mol/mol)
Glicerina total	EN 14105	0,25 max	%(mol/mol)
Metales grupo I (Na, K)	EN 14108 EN 14109	5,0 max	mg/kg
Metales grupo II (Ca, Mg)	EN 14538	5,0 max	mg/kg
Contenido de fósforo	EN 14107	10,0 max	mg/kg

ANEXO B. ESPECIFICACIONES EXTRACCIÓN SOXHLET

Para la determinación del contenido de aceite, se extrajo el aceite de las semillas de ricino maceradas y secas en un equipo extractor Soxhlet usando hexano. El extracto se concentró en un evaporador rotatorio y el aceite residual se enfrió y se pesó.

- **Secado de semillas:** a 60 °C durante 12 horas
- **Volumen de hexano:** 175 mL
- **Tiempo total de Soxhlet:** 6 horas
- **Contenido de aceite en las semillas:** 41% p/p

ANEXO C. ÍNDICE DE ACIDEZ DEL ACEITE – EN ISO 660

El índice de acidez del aceite extraído de las semillas se determinó mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal. El experimento consistió en una titulación ácido-base, en la cual el índice se expresa en mg de KOH necesarios para neutralizar un gramo de aceite.

ANEXO D. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS INSTRUMENTALES USADOS EN LA INVESTIGACIÓN

- **REACTIVOS:**

Metanol anhidro (99,9 %, Merck)

Pellets de NaOH (99%)

Semillas de Higuera, traídas de Toledo – Norte de Santander.

Etanol (99,9 %, Merck)

Metilheptadecanoato (95 %)

Heptano (99,3 %, Merck)

Pellets de KOH (85 %)

- **MATERIALES:**

Balones de 250 mL

Plancha de calentamiento y agitación Scott-Instruments

Condensadores

Balanza analítica, Precisa Gravimetrics AG, series 320 XB

Embudo Buchner

Kitasato de 100 mL

Rotoevaporador Buchi R-200, Buchi Vacuum Controller V-800, Heating Bath B-490.

Embudo de decantación de 100 mL

Horno

Cromatógrafo de gas

Difractómetro de RX

ANEXO E. CONTENIDO DE METILÉSTERES – EN 14103

El contenido en metilésteres fue analizado a todas las muestras obtenidas de biodiesel incluyendo las muestras preliminares. Este procedimiento se realizó por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14103) que considera los ésteres contenidos entre el miristato (C14:0) y el metil éster del ácido nervónico (C24:1). Se utilizó metilheptadecanoato (99,5% de pureza) como patrón interno.

ANEXO F. ÍNDICE DE ACIDEZ DEL BIODIESEL – EN 14104

El índice de acidez es la medida de la cantidad de KOH que se necesita para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) y los ácidos minerales presentes en un gramo de biodiesel, y es indicado como mg KOH/g muestra. Para determinar el índice de acidez la muestra a analizar se pesó y se diluyó en un solvente orgánico (isopropanol o una mezcla de tolueno y etanol), luego se tituló con una solución de KOH en etanol estandarizada.

ANEXO G. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

- **EQUIPO:** Cromatógrafo Agilent 7890A con detector FID y autoinyector Agilent 64513A.
- **GAS PORTADOR:** Hidrógeno, H_2 , 99,999%
- **GAS AUXILIAR (make up):** Nitrógeno, N_2 , 99,999%
- **INYECTOR:** Temperatura 250 °C
Modo de inyección: Splitless.
Relación Split: 10
Modo de control de flujo: Velocidad lineal.
Presión: 13,45 psi.
Flujo total: 14 mL/min.
Flujo de purga septum: 3 mL/min.
- **HORNO:** 50 °C (0 min) a 15 °C/min hasta 132 °C a 5 °C/min hasta 250 °C (5min).
- **COLUMNA:** HP-88 (88 % - Cianopropil)-aril-polisiloxano
Longitud: 60 cm
Diámetro interno: 0,25 mm
Espesor de película: 0,20 μ m
Flujo: 1 mL/min
- **DETECTOR:** FID (Ionización en llama)
Temperatura: 250 °C

Flujo H_2 : 30 mL/min

Flujo N_2 : 25 mL/min

Fuente de la señal (signal source) 20 Hz/0,1 min

- **AUTOINYECTOR:** Volumen de inyección: 1,0 μ L

Número de prelavados con solvente: 4

Número de lavados con solvente: 4

Número de lavados con muestra: 2

Pumps de la muestra: 6

Tiempo total: 34,067 min

ANEXO H. Tabla H-1. Diseño experimental y resultados:

N°	CONDICIONES				RESULTADOS								
	Ti (°C)	CCi (%p/p)	Rm (mol:mol)	Semilla (g)	Torta (g)	Mix (g)	Glicerina (g)	Biodiesel (g)	Residuo (g)	Residuo (%p/p)	Ricino (%p/p)	FAME (%p/p)	Rend. (%p/p)
M3	45	1	85:1	25,3240	23,2725	10,7518	1,9686	5,8279	4,9239	45,80	84,74	75,22	56,30
M7	45	1	85:1	25,0156	24,6280	8,8692	1,0132	5,8486	3,0206	34,06	85,83	69,37	56,50
M14	45	1	85:1	25,0808	24,7357	11,5695	2,4028	6,1805	5,3890	46,58	86,77	83,48	59,71
M4	36	0,7	75:1	25,1292	24,7527	22,6340		7,1691	15,4649	68,33	84,87	68,21	69,26
M19	36	0,7	75:1	25,0079	18,6874	12,0812	2,1204	7,3772	4,7040	38,94	87,27	66,17	71,27
M5	36	1,3	75:1	25,0153	24,0547	19,9024		7,2638	12,6386	63,50	86,62	82,29	70,18
M30	36	1,3	75:1	25,0560	15,9877	14,4761	2,9484	9,6639	4,8122	33,24	87,49	85,8	93,36
M6	45	0,5	85:1	25,0156	18,7323	23,3082		7,3115	15,9967	68,63	78,42	18,98	70,64
M1	45	0,5	85:1	25,0213	20,3926	11,0337	1,2282	6,2946	4,7391	42,95	76,13	45,02	60,81
M8	54	0,7	95:1	25,2240	20,7370	11,3846	1,0274	8,1410	3,2436	28,49	83,95	51,78	78,65
M29	54	0,7	95:1	25,0199	19,5943	12,8832	2,0617	8,1888	4,6944	36,44	86,56	56,8	79,11
M9	30	1	85:1	25,0361	20,5433	10,7105	1,3347	7,1327	3,5778	33,40	86,59	81,93	68,91
M26	30	1	85:1	25,0613	19,1391	10,6845	1,8777	7,5387	3,1458	29,44	87,19	79,57	72,83
M10	45	1,5	85:1	25,0151	22,0618	10,7614	1,3088	6,8301	3,9313	36,53	86,55	84,54	65,99
M2	45	1,5	85:1	25,0384	18,3100	13,4187	3,0516	8,1600	5,2587	39,19	83,34	85,09	78,83
M11	45	1	102:1	25,1715	19,9302	12,3851	1,3132	9,2845	3,1006	25,03	86,16	78,27	89,70
M21	45	1	102:1	25,0087	18,8234	12,0401	1,5418	8,3135	3,7266	30,95	87,65	72,92	80,32
M12	45	1	68:1	25,0264	22,0483	9,7026	0,7454	6,6813	3,0213	31,14	85,35	69,19	64,55
M17	45	1	68:1	25,0536	22,0051	9,8342	1,7062	6,1420	3,6922	37,54	86,18	67,13	59,34
M18	54	1,3	95:1	25,1522	23,6945	12,0980	1,7395	7,5313	4,5667	37,75	87,37	79,35	72,76

N°	CONDICIONES				RESULTADOS								
	Ti (°C)	CCi (%p/p)	Rm (mol:mol)	Semilla (g)	Torta (g)	Mix (g)	Glicerina (g)	Biodiesel (g)	Residuo (g)	Residuo (%p/p)	Ricino (%p/p)	FAME (%p/p)	Rend. (%p/p)
M24	54	1,3	95:1	25,0055	20,3210	12,9109	2,0699	8,4600	4,4509	34,47	87,55	83,04	81,73
M13	60	1	85:1	25,0203	20,7224	11,0586	1,6172	7,4127	3,6459	32,97	84,54	50,9	71,62
M28	60	1	85:1	25,0253	21,3625	12,1685	2,8839	7,0217	5,1468	42,30	86,82	73,84	67,84
M15	36	0,7	95:1	25,1658	20,7613	12,0753	1,7314	7,7934	4,2819	35,46	85,15	51,06	75,29
M31	36	0,7	95:1	25,0439	15,5491	14,4777	1,6058	8,6935	5,7842	39,95	87,49	70,61	83,99
M16	36	1,3	95:1	25,0485	18,3282	11,4416	1,5943	9,7546	1,6870	14,74	87	83,6	94,24
M2O	36	1,3	95:1	25,1021	18,9367	13,5961	2,9750	8,2342	5,3619	39,44	87,17	84,66	79,55
M22	54	1,3	75:1	25,0227	21,2305	9,4495		6,0441	3,4054	36,04	87,48	79,95	58,39
M24	54	1,3	75:1	25,0036	20,2557	11,7263	1,8867	7,6085	4,1178	35,12	86,87	69,56	73,51
M25	54	0,7	75:1	25,0108	17,6523	12,2529	2,2920	5,6814	6,5715	53,63	85,78	52,82	54,89
M27	54	0,7	75:1	25,0135	18,1968	10,4321	2,0198	5,9450	4,4871	43,01	84,36	27,77	57,44

ANEXO I. CONTENIDO DE METILÉSTERES – EN 14103

En la siguiente tabla se especifica el contenido de metilésteres de la muestra de biodiesel M30 de acuerdo a la norma UNE 14103.

Tabla I-1. Condiciones de reacción, porcentaje en FAME y rendimiento Biodiesel/Aceite de la muestra M30.

Condiciones de reacción $t_{\text{Reacción}} = 2 \text{ h}$			Resultados	
Ti (°C)	CCi (% p/p)	Rm metanol: aceite (moles)	FAME (% p/p)	Rend. (% p/p)
36	1,3	75:1	84,05	81,77

Tabla I-2. Contenido de metilésteres en la muestra de biodiesel M30 de acuerdo a la norma UNE 14103.

MUESTRA	M30	TIHT36ME75NA1,3
Masa (mg de muestra)	221,5	
Concentración HM (mg/ml)	9,822	
Volumen HM (ml)	5	
ESTER	TIEMPO (min)	ÁREA
Metilheptadecanoato	17,778	12142,3398
Metil Oleato	19,471	1519,4431
Metil Linoleato	20,43	1836,8771
Metil Ricinoleato	28,667	41112,3086
Otros (Palmitato, estearato, linoleanato)		2519,7038
TOTAL		59130,6724
% Ricino	87,49	
% FAME (g de FAME/100g de biodiesel)	85,80	

ANEXO J ANÁLISIS DE VARIANZA

Se usó el software STATGRAPHICS CENTURION como herramienta estadística para el diseño de experimentos y su respectivo análisis (modelo de ajuste, ANOVA, optimización de los parámetros de reacción y optimización de múltiple respuesta).

- **Significancia estadística de cada factor de reacción sobre el rendimiento Biodiesel/Aceite**

La evaluación estadística para la significancia de cada parámetro de reacción se hizo mediante la comparación de la media de los cuadrados frente a la estimación del error experimental.

Tabla J-1. Análisis de varianza para el rendimiento Biodiesel/Aceite.

Factores	Sum. De los cuadrados	Grados de libertad	Cuadros medios	F-Valor	P-Valor
A:T _i	131,623	1	131,623	10,87	0,0093
B:CC _i	106,824	1	106,824	8,82	0,0157
C:R _m	558,645	1	558,645	46,13	0,0001
AA	366,825	1	366,825	30,29	0,0004
AB	14,045	1	14,045	1,16	0,3095
AC	47,6288	1	47,6288	3,93	0,0787
BB	306,264	1	306,264	25,29	0,0007
BC	30,6544	1	30,6544	2,53	0,1461
CC	540,131	1	540,131	44,60	0,0001

Factores	Sum. De los cuadrados	Grados de libertad	Cuadros medios	F-Valor	P-Valor
Blocks	17,2595	1	17,2595	1,43	0,2631
Total error	108,995	9	12,1105		
Total (corr.)	2070,58	19			

R-cuadrado = 94,736 %

R-squared (ajustado) = 89,9984 %

Error estándar de estimación = 3,48

Se observa en la tabla A.10-1 que seis efectos tienen valores P inferiores a 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero a un nivel de confianza del 95,0%. Y puede concluirse que todos los factores son significantes, pero el más representativo es la relación molar metanol: aceite.

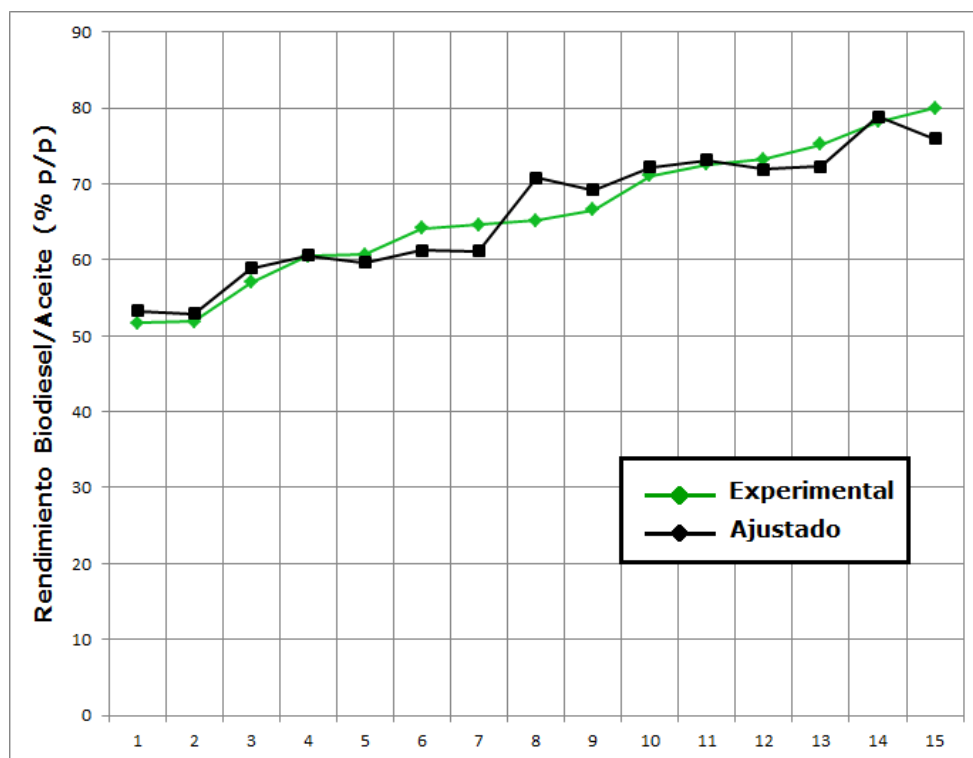
El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica 94.736% de la variabilidad en el rendimiento Biodiesel/Aceite. Este valor indica que el 94% de los datos experimentales confirman la compatibilidad con los datos predichos por el modelo.

Para realizar las gráficas y predecir el comportamiento del rendimiento Biodiesel/Aceite con la variación de los factores de reacción se usó un modelo de regresión múltiple. Se obtuvo una ecuación polinómica de segundo grado a partir de los datos del diseño experimental.

$$\begin{aligned} \% \text{ Rend.} = & 599,167 - 7,232T_i - 15,817CC_i - 9,357R_m + 0,058T_i^2 - 0,451T_iCC_i \\ & + 0,025T_iR_m + 47,921CC_i^2 - 0,601CC_iR_m + 0,055R_m^2 \end{aligned}$$

Ecuación 1

Figura J-1. Comparación gráfica entre el rendimiento Biodiesel/Aceite experimental y el ajustado por el modelo.



En la figura A.10-1 se puede observar que los valores ajustados por el modelo empírico se aproximan a los valores observados en el rango seleccionado de las variables de operación con un coeficiente de determinación ($R^2=0,9474\%$).

- **Significancia estadística de cada factor de reacción sobre el contenido en FAME**

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de superficie de respuesta de segundo orden se resumen en la siguiente tabla.

Tabla J-2. Análisis de varianza para el contenido en FAME.

Factores	Sum. De los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-Valor	P-Valor
A: T_i	429,394	1	429,394	14,77	0,0039
B: CC_i	2650,61	1	2650,61	91,17	0,0000
C: R_m	52,153	1	52,153	1,79	0,2133
AA	23,0665	1	23,0665	0,79	0,3963
AB	56,2861	1	56,2861	1,94	0,1975
AC	89,1112	1	89,1112	3,07	0,1139
BB	504,783	1	504,783	17,36	0,0024
BC	0,1568	1	0,1568	0,01	0,9431
CC	19,0103	1	19,0103	0,65	0,4396
Blocks	6,37594	1	6,37594	0,22	0,6507
Total error	261,65	9	29,0722		
Total (corr.)	4054,54	19			

R-cuadrado = 93,55 %

R-cuadrado (ajustado) = 87,74 %

Error estándar de estimación = 5,39

En la tabla A.10-2 puede observarse que el valor F más alto es de 91,17 cuando el valor P es 0,00, esto indica que el factor más influyente en la producción de un biodiesel de alto contenido de FAME es la concentración de catalizador (CC_i).

Se observa también que el siguiente factor determinante en la transesterificación *In situ* es la temperatura de reacción (T_i).

La calidad del ajuste se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R-cuadrado), este valor indica que el 93% de los datos experimentales confirman la compatibilidad con los datos predichos por el modelo.

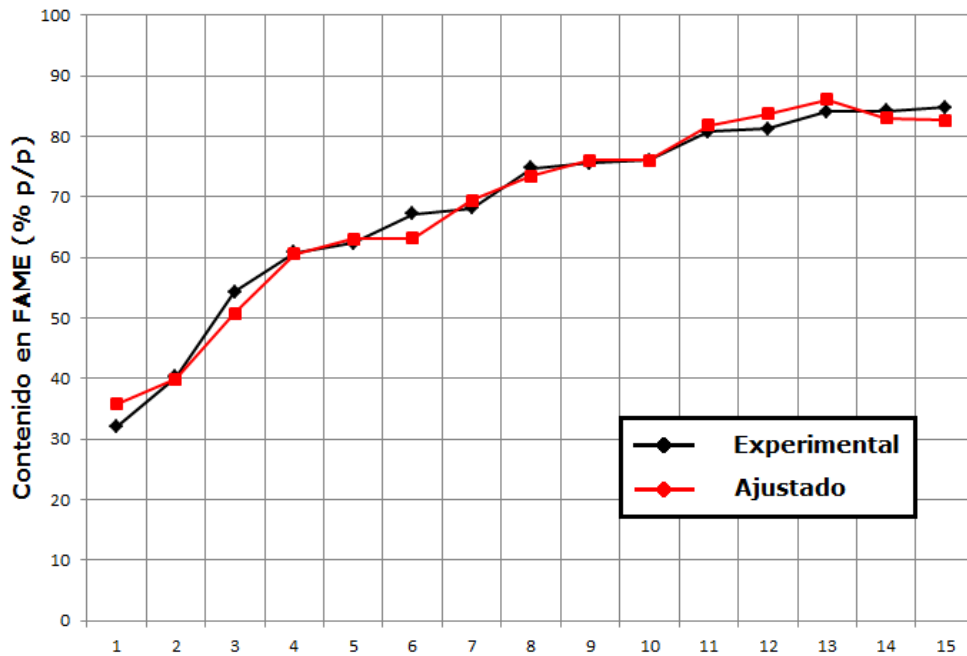
La siguiente ecuación polinómica de segundo orden se generó a partir de los datos del diseño experimental para predecir el contenido en FAME:

$$\begin{aligned} \% \text{ FAME} = & 42,333 - 3,330T_i + 140,172CC_i + 0,494R_m - 0,016T_i^2 + 0,982T_iCC_i \\ & + 0,0437R_m - 66,901CC_i^2 - 0,467CC_iR_m - 0,011R_m^2 \end{aligned}$$

Ecuación 2

En la figura siguiente se puede observar que los valores ajustados por el modelo empírico concuerdan con los valores observados en el rango seleccionado de las variables de operación.

Figura A.10-2. Comparación gráfica entre el contenido en FAME experimental y el ajustado por el modelo.



Los modelos descritos por las ecuaciones 1 y 2 proveen en general una buena aproximación a las condiciones experimentales y por tanto se usaron para encontrar los valores de los parámetros de reacción que permiten obtener

simultáneamente el máximo rendimiento Biodiesel/Aceite y el contenido de metilésteres posible.