

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE BIODIESEL A PARTIR DE
ACEITE CRUDO DE PALMA AFRICANA**

KAREN JULIETH AMADO REINA

DANIELA PALOMO CÉSPEDES

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

2018

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE BIODIESEL A PARTIR DE
ACEITE CRUDO DE PALMA AFRICANA**

KAREN JULIETH AMADO REINA

DANIELA PALOMO CÉSPEDES

Trabajo de grado para optar al título de: INGENIERA QUÍMICA

Director

FREDY AVELLANEDA VARGAS

Doctor en Ingeniería Química Ambiental y Procesos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Dedico este logro a Dios por guiar mi camino, ser mi protector, mi luz y fuente de vida.

A mi madre por ser el ejemplo de una mujer íntegra y valiente, por brindarme siempre su amor, sabiduría y apoyo incondicional para cumplir este sueño.

A mi hermano, sobrina y familia por ser parte de mi motivación.

A mi querido novio, amigo y confidente por su compañía, amor y respaldo.

Y a mis amigos por acompañarme durante este proceso y compartir conmigo esfuerzos, alegrías y logros; Especialmente a Daniela por ser parte de este proyecto.

Karen Amado Reina

Quiero dedicar este triunfo principalmente a mi familia quien siempre me ha apoyado, gracias por estar de manera incondicional durante esta importante etapa de mi vida.

A mi madre por cuidarme y ser mi guía durante estos pequeños 23 años de vida, siendo una mujer llena de paciencia, fortaleza y mucha alegría.

A Jaime por creer en mí y ser mi mayor apoyo, motivándome cada día a convertirme en una mejor profesional.

A mi nona por cuidarme cuando le fue posible como si fuese mi segunda madre.

A mi hermano por ser mi mayor inspiración.

A mi novio por ser un apoyo importante durante gran parte de esta aventura.

A mis amigos y colegas por la amistad, el apoyo, las risas, las peleas y por todo lo que aprendí de cada uno, gracias por estos cinco años lleno de cosas lindas y no tan lindas.

Y finalmente le dedico este trabajo a la persona con la que lo desarrollé, gracias sobre todo por aguantarme y ser mi confidente.

Daniela Palomo Céspedes.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de ingeniería química, al personal administrativo y al personal docente por brindarnos todos sus conocimientos para formar profesionales íntegros.

Al grupo de investigación INTERFASE por recibirnos y facilitarnos las herramientas, reactivos y equipos necesarios para llevar a cabo el desarrollo de este trabajo.

Al docente Fredy Avellaneda Vargas por su orientación y apoyo durante todo este arduo proceso.

Al químico Joaquín, al Ingeniero Guillermo, a Don Eduardo y Don Wilson por su conocimiento, colaboración y gran paciencia brindada.

Al grupo de investigación en polímeros PIB por facilitarnos el análisis de algunas muestras, al docente Gustavo Ramírez y a Karen Patiño por su colaboración.

A Sergio Pico y al grupo de investigación CICTA por permitirnos el desarrollo de algunas pruebas.

A la empresa PALMERAS DE PUERTO WILCHES S.A por el suministro de la materia prima y a la empresa ECODISEL COLOMBIA S.A. por facilitarnos el análisis de algunas muestras.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1 ACEITE DE PALMA AFRICANA	20
1.2 BIODIESEL	21
1.2.1 Biodiesel a partir de aceite de palma.....	21
1.2.2 Control de calidad del biodiesel.....	23
2. METODOLOGÍA	24
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	24
2.2 PRETRATAMIENTO DEL ACEITE: PRE-ESTERIFICACIÓN ACIDA.....	25
2.2.1 Pruebas preliminares.....	26
2.2.2 Diseño experimental.....	26
2.2.3 Montaje Experimental.....	27
2.2.4 Caracterización del aceite pre-esterificado.....	27
2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	28
2.3.1 Pruebas preliminares.....	28
2.3.2 Diseño experimental.....	28
2.3.3 Montaje Experimental.....	29
2.3.4 Caracterización del biodiesel.....	29
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	31
3.2 PRETRATAMIENTO DEL ACEITE: PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA.....	33
3.2.1 Pruebas preliminares.....	33

3.2.2 Análisis del aceite pre-esterificado	34
3.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	38
3.3.1 Pruebas preliminares.....	38
3.3.2 Análisis del biodiesel obtenido	39
3.3.3 Caracterización del biodiesel.....	41
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES.....	48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución histórica de la producción y exportación de aceite crudo de palma en Colombia.	20
Figura 2. Producción anual de Biodiesel en Colombia y su respectivo precio en comparación al diésel y mezcla diésel-biodiesel.....	22
Figura 3. Diagrama metodológico.	24
Figura 4. Resultados del índice de acidez y el rendimiento másico obtenidos en los experimentos de la reacción de pre-esterificación.	34
Figura 5. Efectos principales en el IA y el rendimiento másico del APP.	36
Figura 6. Resultados del % FAME y el rendimiento másico obtenidos en los experimentos de la reacción de transesterificación.	39
Figura 7. Efectos principales en el % FAME y el rendimiento másico del BP.	40
Figura 8. Perfiles termogavimétricos del ACP, APP y BP.	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Medición de propiedades fisicoquímicas.	25
Tabla 2. Niveles para cada factor del diseño experimental de la reacción de pre-esterificación.	27
Tabla 3. Niveles para cada factor del diseño experimental de la reacción de transesterificación.	29
Tabla 4. Medición de algunas propiedades del biodiesel.	30
Tabla 5. Composición de ácidos grasos del ACP.	31
Tabla 6. Comparación de algunas propiedades del ACP con aceites empleados en la producción de biodiesel.	32
Tabla 7. Resultados de las pruebas preliminares de la reacción de pre-esterificación.	33
Tabla 8. Resultados de las pruebas preliminares de la reacción de transesterificación.	38
Tabla 9. Comparación de ACP, APP, BP y otros biodiesel de aceite de palma. ...	42
Tabla 10. Comparación de TGA del ACP, APP y BP.	45

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 5444	63
ANEXO B. REACCIÓN DE PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA	64
ANEXO C. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ÁCIDA.....	64
ANEXO D. NORMA UNE EN ISO 660: MEDICIÓN DE ÍNDICE DE ACIDEZ.....	66
ANEXO E. NORMA NTC 335	67
ANEXO F. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA REACCIÓN DE PRE- ESTERIFICACIÓN	68
ANEXO G. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	68
ANEXO H. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	71
ANEXO I. NORMA UNE EN 14103	72
ANEXO J. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE PRE-ESTERIFICACIÓN	73
ANEXO K. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	76
ANEXO L. CROMATOGRAMA DE LA PRUEBA SELECCIONADA DE BIODIESEL DE PALMA.....	79
ANEXO M. ESPECTRO FTIR DEL BIODIESEL DE PALMA.....	79
ANEXO N. EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS.....	80

ABREVIATURAS

FAME	(Fatty Acids Methyl Ester) Metilésteres de ácidos grasos
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potasio
NTC	Norma Técnica Colombiana
IA	Índice de acidez
UNE	Una Norma Española
EN	Norma europea
AGL	Ácidos Grasos Libres
TAG	Triacilgliceroles
NaOH	Hidróxido de sodio
GL	Glicerol libre
GT	Glicerol total
ACP	Aceite crudo de palma
ISO	International Organization for Standardization
IS	Índice de saponificación
TGA	Análisis Termogavimétrico
RM:ACP	Relación molar de metanol: aceite crudo de palma
pH₂SO₄/pACP	Cantidad de ácido sulfúrico con respecto al aceite crudo de palma
APP	Aceite pre-esterificado de palma
mAPP/mACP	Rendimiento másico del aceite pre-esterificado de palma

BP	Biodiesel de palma
pNaOH/pAPP	Cantidad de hidróxido de sodio con respecto al aceite pre-esterificado de palma
pKOH/pAPP	Cantidad de hidróxido de potasio con respecto al aceite pre-esterificado de palma
RM:APP	Relación molar de metanol: aceite pre-esterificado de palma
mBP/mAPP	Rendimiento másico del biodiesel de palma
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
CSTF	Cold Soak Filtration Test
ASTM	American Society of Testing Materials
SO_x	Óxidos de Azufre
T	Temperatura de reacción
t	Tiempo de reacción
pCat/pAPP	Cantidad de catalizador con respecto al aceite pre-esterificado de palma

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE BIODIESEL
A PARTIR DE ACEITE CRUDO DE PALMA AFRICANA

AUTOR: KAREN JULIETH AMADO REINA
DANIELA PALOMO CÉSPEDES

PALABRAS CLAVE: Aceite crudo de palma, esterificación acida, índice de acidez, transesterificación alcalina, FAME.

DESCRIPCIÓN:

Colombia es un productor sobresaliente de aceite de palma en el mundo, sin embargo, gran porcentaje de la producción nacional es vendida para exportación sin ningún tipo de tratamiento debido al alto costo de manufactura de productos elaborados como el biodiesel, el cual se obtiene aplicando un conjunto de pretratamientos a la materia prima, diseñados y orientados hacia la calidad de la industria alimenticia dando como resultado un alto costo de producción y por consiguiente un precio elevado en el mercado. Es por ello que ésta investigación estudió mediante un diseño central compuesto la reacción de pre-esterificación como un pretratamiento viable y sencillo para el acondicionamiento de la materia prima y la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel. La pre-esterificación del aceite crudo de palma se realizó por variación de la relación molar de metanol (3.5:1 a 6.5:1) y cantidad de H_2SO_4 (0.3 a 0.7% p/p) a $60^\circ C$ durante 45min y velocidad de agitación de 500 rpm. La transesterificación también se llevó a cabo por variación de la relación molar de metanol (4.5:1 a 7.5:1) y cantidad de KOH (0.45 a 0.75% p/p) a $60^\circ C$ y velocidad de agitación de 500 rpm durante 1h. La relación molar adecuada de metanol a aceite crudo de palma en la pre-esterificación fue 6:1 y 0.5% de H_2SO_4 , mientras que para la transesterificación fue 6:1 y 0.45% de KOH. El rendimiento total de la producción de biodiesel fue de 80.2%, la densidad, viscosidad cinemática e índice de acidez fueron de 878.6 kg/m^3 , $4.55 \text{ mm}^2/\text{s}$ y $0.08 \text{ mgKOH/gAceite}$, respectivamente. El análisis por cromatografía de gases mostró que el producto de biodiesel contiene 98.60% FAME y la existencia de compuestos éster en el producto se demostró mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, cumpliendo con los requerimientos exigidos por la norma NTC 5444.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Fredy A. Avellaneda Vargas.

***Karen Julieth Amado Reina. Correo: kaju.reina09@gmail.com. Daniela Palomo Céspedes. Correo: dani.palomo08@gmail.com.

ABSTRAC

TITLE: OBTAINING, CHARACTERIZING AND ANALYSIS OF BIODIESEL FROM CRUDE OIL OF AFRICAN PALM.

AUTHOR: KAREN JULIETH AMADO REINA
DANIELA PALOMO CÉSPEDES

KEYWORDS: Crude palm oil, acid esterification, Acidity index, alkaline transesterification, FAME.

DESCRIPCIÓN:

Colombia is an outstanding producer of palm oil in the world, however, a large percentage of the national production is sold for export without any treatment due to the high cost of manufacturing elaborated products such as biodiesel, which is obtained by applying a set of pretreatments to the raw material, designed and oriented towards the quality of the food industry resulting in a high cost of production and therefore a high price in the market. That is why this research studied through a central design composed the pre-esterification reaction as a viable and simple pretreatment for the conditioning of the raw material and the transesterification reaction for the production of biodiesel. The pre-esterification of the crude palm oil was performed by varying the molar ratio of methanol (3.5:1 to 6.5:1) and amount of H_2SO_4 (0.3 to 0.7% w / w) at 60 ° C for 45 minutes and stirring speed of 500 rpm. Transesterification was also carried out by varying the molar ratio of methanol (4.5:1 to 7.5:1) and amount of KOH (0.45 to 0.75% w / w) at 60 ° C and stirring speed of 500 rpm for 1 hour. The adequate molar ratio of methanol to crude palm oil in the pre-esterification was 6:1 and 0.5% H_2SO_4 , while for transesterification was 6:1 and 0.45% KOH. The total yield of biodiesel production was 80.2%, the density, kinematic viscosity and acid number were 878.6 kg / m³, 4.55 mm² / s and 0.08 mgKOH/gAceite, respectively. The analysis by gas chromatography showed that the biodiesel product contains 98.60% FAME and the existence of ester compounds in the product was demonstrated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), fulfilling the requirements demanded by the NTC 5444 standard.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Fredy A. Avellaneda Vargas.

***Karen Julieth Amado Reina. E-mail: kaju.reina09@gmail.com. Daniela Palomo Céspedes. E-mail: dani.palomo08@gmail.com.

INTRODUCCIÓN

A raíz de la creciente crisis energética asociada a problemas ambientales, surge la necesidad de desarrollar energía renovable y más limpia, es por ello que los biocombustibles son una alternativa que ha atraído una atención significativa como combustibles prometedores debido a sus notables méritos. El biodiesel, es un biocombustible con bajos contenidos de azufre, renovable, no tóxico y biodegradable. En comparación con los combustibles fósiles, se ha demostrado que el biodiesel es más limpio y puede reducir emisiones especialmente de partículas, gases de efecto invernadero, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre [1].

Actualmente, se han utilizado diferentes fuentes de aceite vegetal como aceites de canola, palma, *Jatropha*, girasol y colza como materia prima atractiva para la producción de biodiesel [2], pero particularmente la palma de aceite es la oleaginosa más productiva a nivel mundial y una materia prima agroindustrial con gran interés en el mercado de los biocombustibles [3].

Durante los últimos años la producción de aceite de palma en Colombia ha tenido un incremento sobresaliente, lo cual lo ha posesionado en el cuarto productor de aceite de palma en el mundo y el primero en América, contribuyendo de esta manera al desarrollo económico y social del país [4]. En el año 2017 la producción nacional de aceite crudo de palma fue 1'632,667 toneladas, sin embargo, aproximadamente el 31% de ésta fue vendida para exportación sin ningún tipo de tratamiento [3], lo cual se puede atribuir a los costosos métodos de obtención de productos elaborados como el biodiesel.

En la industria colombiana, el biodiesel a partir de aceite de palma se produce aplicando un conjunto de pretratamientos y refinamientos rigurosos a la materia prima (desgomado, blanqueo, neutralización, esterificación y desodorización), debido a que los aceites vegetales de éste tipo generalmente se procesan basados en procedimientos que están bien establecidos pero diseñados y orientados hacia la calidad de la industria alimenticia, y en consecuencia utilizan tecnologías que

pueden resultar innecesarias y excesivas para fines energéticos [5], dando como resultado un alto costo de producción y por consiguiente un precio elevado del biodiesel en el mercado. Por lo tanto, este proyecto tiene como objetivo la producción y caracterización de biodiesel a partir de aceite de palma africana, con el fin de generar un valor agregado al aceite crudo de palma en Colombia y aportar en el desarrollo de un método de producción alternativo más sencillo, menos costoso y con mayor aprovechamiento de materia prima, dado que ésta representa alrededor del 75% del costo total en el proceso de producción de biodiesel [1]. Para ello, se estudian las condiciones apropiadas y la influencia de algunos parámetros en dicho proceso, el cual se basa principalmente en una reacción de pre-esterificación ácida, con el fin de disminuir su acidez a valores menores a 1.0 mgKOH/gAceite, debido a que la utilización de materias primas con alto índice de acidez (IA) provoca la formación de jabones en la reacción de transesterificación con alcohol en presencia de un catalizador básico para la obtención de biodiesel [6,7,8]. Además, se realiza la caracterización y el análisis de algunas propiedades establecidas según la normativa colombiana NTC 5444 (UNE EN 14214) que determina los requisitos que debe cumplir el biodiesel en Colombia y especifica las propiedades de calidad para que pueda ser utilizado como componente en la mezcla con el combustible diésel.

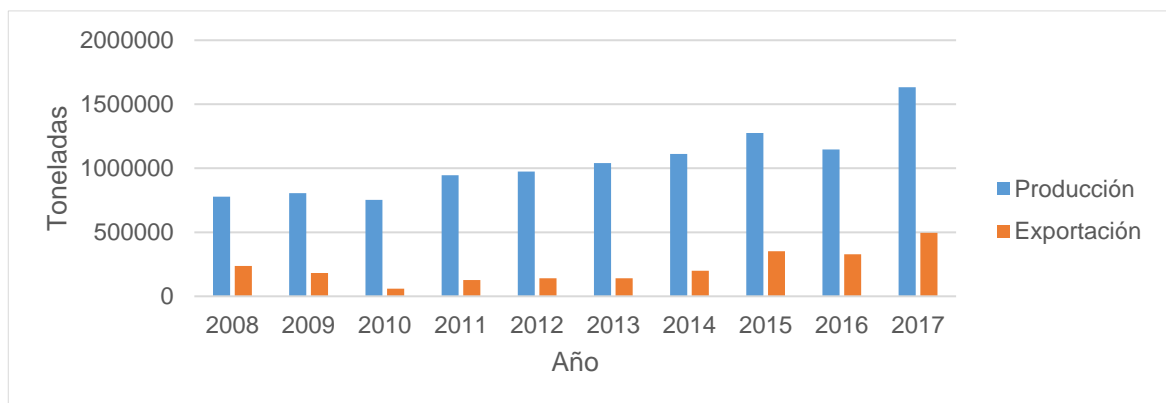
1. MARCO TEÓRICO

1.1 ACEITE DE PALMA AFRICANA

El aceite crudo de palma se extrae del mesocarpio del fruto de la semilla de la palma africana *Elaeis guineensis* a través de procedimientos mecánicos y está constituido por una mezcla de ésteres de glicerol (triglicéridos). Debido a su versatilidad, dada por su composición de ácidos grasos saturados e insaturados y su aporte nutricional, el aceite de palma es empleado en la elaboración de mezclas de aceites, biodiesel, margarinas y productos industriales de pastelería, confitería, panadería, heladería, etc [9].

Según la Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite FEDEPALMA, la producción de aceite crudo de palma en Colombia en el año 2017 fue de 1'632,667 toneladas, evidenciando un aumentado significativamente alto en los últimos años como se presenta en la figura 1. Sin embargo, el 31% de éste fue exportado sin ningún tratamiento principalmente para Holanda, Brasil y México, entre otros países [3]. Dicho comportamiento creciente de exportación hasta el año 2017 responde al incremento en la producción de aceite crudo de palma [10].

Figura 1. Evolución histórica de la producción y exportación de aceite crudo de palma en Colombia.



Fuente: Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. La palma de aceite en Colombia. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018). Disponible en <http://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>

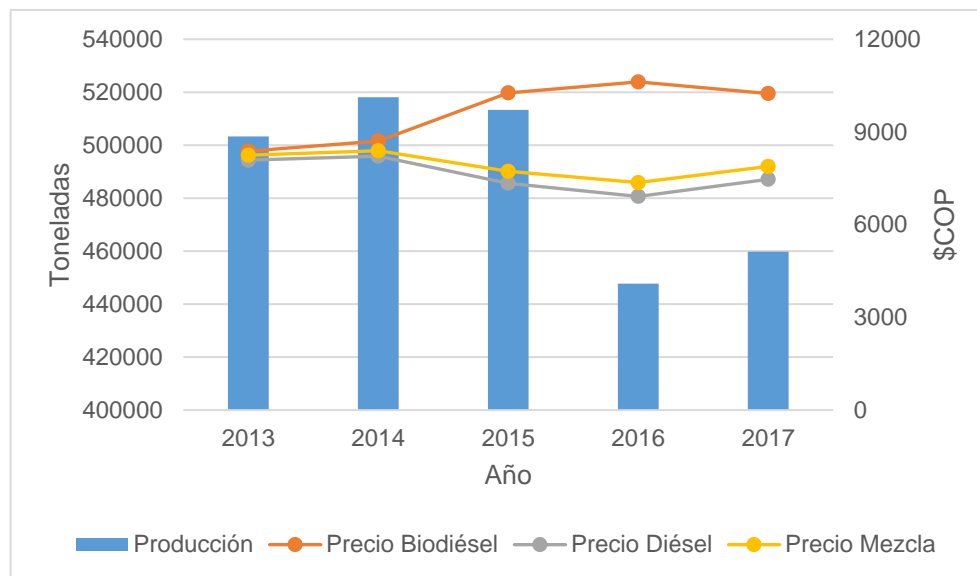
1.2 BIODIESEL

El biodiesel es un combustible prometedor, renovable y de combustión limpia que puede ser adecuado para reemplazar total o parcialmente el diésel convencional en calderas y motores de combustión interna, sin realizar modificaciones estructurales del motor y proporcionando un rendimiento similar al de un combustible fósil [11]. El biodiesel se define como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga biodegradable y se puede producir a partir de aceite vegetal o grasa animal mediante una reacción de transesterificación con alcohol y en presencia de un catalizador ácido o básico [12].

1.2.1 Biodiesel a partir de aceite de palma Actualmente los aceites vegetales comestibles representan aproximadamente el 95% de las materias primas del biodiesel. Sin embargo, entre todos los aceites comestibles ampliamente utilizados, el aceite de palma muestra grandes ventajas en la producción de biodiesel debido al mayor rendimiento por unidad y menor costo [13]. Comparado con otros aceites vegetales y combustibles diésel de petróleo, las propiedades del biodiesel de aceite de palma, es decir, la alta estabilidad de oxidación, el índice de cetano y una mayor viscosidad, lo convierten en un sustituto prometedor del diésel. Además, la alta viscosidad del aceite de palma mejora sus propiedades lubricantes y características antidesgaste, que son favorables para varios componentes del motor [14].

Actualmente en Colombia hay en funcionamiento 12 plantas de biodiesel distribuidas por todo el país con una capacidad total de 986,000 toneladas por año, las cuales emplean aceite de palma como materia prima [4], en la figura 2 es posible observar el comportamiento de la producción nacional en los últimos 5 años.

Figura 2. Producción anual de Biodiesel en Colombia y su respectivo precio en comparación al diésel y mezcla diésel-biodiesel.



Fuente: Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. Información Estadística Sector Biocombustibles. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018) Disponible en http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm

Respecto al precio del biodiesel este presenta un comportamiento un poco variable durante los últimos 5 años y es aproximadamente 1,4 veces mayor al del diésel debido al alto costo de producción el cual es su principal problema [4] (Figura 2). Sin embargo, en febrero del 2018 el gobierno nacional, a través del ministerio de minas y energías y mediante la resolución 40185 decidió mezclar los combustibles fósiles con un 10% de biocombustibles en todo el territorio nacional, lo cual quiere decir, que en el sector de transporte se consumirán en el 2018 alrededor de 23,000 barriles diarios de biocombustible [15].

Esterificación ácida La esterificación usando un catalizador ácido es una práctica común y económicamente adecuada en la disminución de los niveles de Ácidos Grasos Libres (AGL) en las materias primas, lo cual está relacionado con una disminución del IA y se emplea como una etapa previa a la transesterificación alcalina. En este proceso, los AGL reaccionan con alcohol en presencia de un

catalizador ácido, formando metilésteres de ácidos grasos (FAME) y agua (Anexo B) [16]. Generalmente en la esterificación se utiliza como catalizador ácido sulfúrico, cuya cantidad varía de 0.5-5.0% p/p y la relación molar de metanol en el rango de 4:1-9:1 según estudios reportados [6,7,16,17,18,19].

Transesterificación alcalina La transesterificación alcalina es el proceso más utilizado industrialmente en la producción de biodiesel y consiste en hacer reaccionar los triacilgliceroles (TAG) con un alcohol de bajo peso molecular como metanol o etanol en presencia de un catalizador comúnmente alcalino y de bajo calentamiento [20,21,22]. Generalmente en la transesterificación se utiliza como catalizador KOH o NaOH, cuya cantidad varía de 0.5-1.5% p/p y la relación molar de metanol en el rango de 6:1-15:1 según estudios reportados [12,23,24,25,26,27,28].

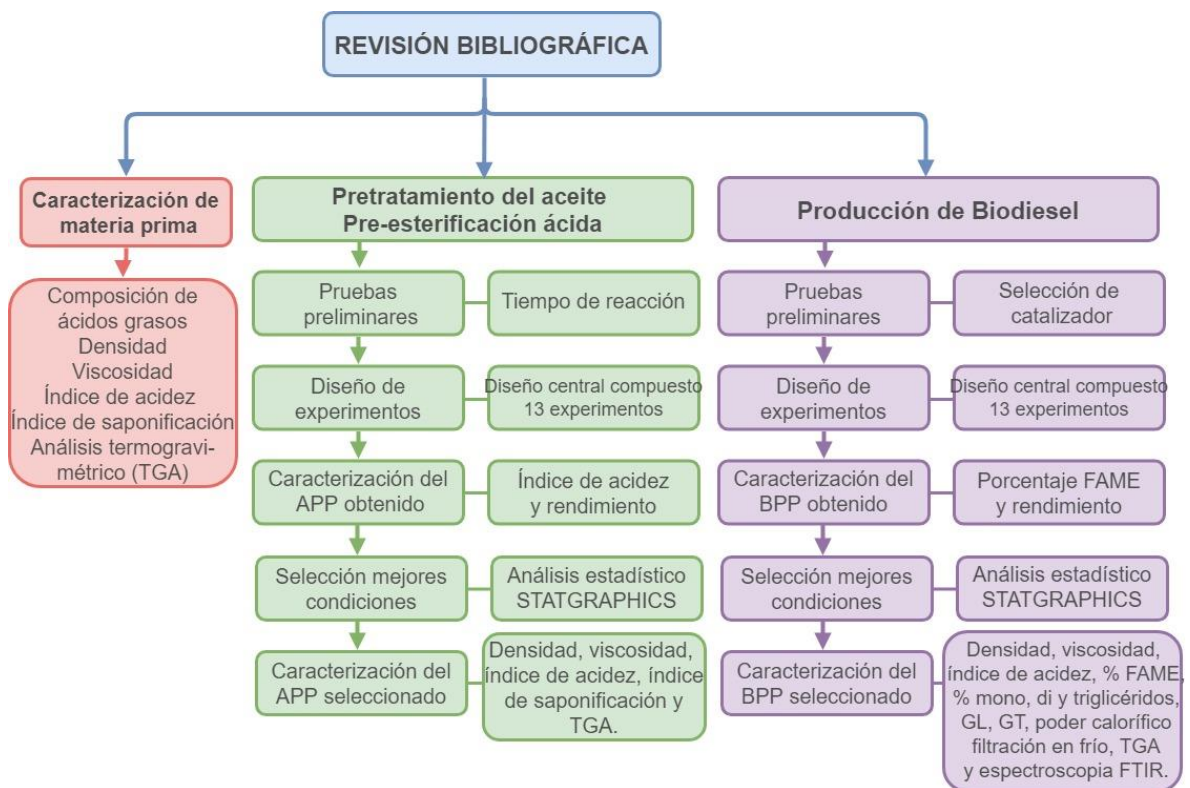
1.2.2 Control de calidad del biodiesel La calidad del biodiesel determina el funcionamiento y la vida útil de los equipos de inyección de combustible en los motores diésel, a su vez determina el éxito en el mercado y la satisfacción o el rechazo de sus consumidores [6]. Los diferentes ésteres que componen el biodiesel poseen diferentes propiedades y por ello las propiedades combustibles del biodiesel difieren. Algunas propiedades combustibles importantes que están contenidas en las normas de biodiesel son en gran parte determinadas por la naturaleza y cantidad de metilésteres de ácidos grasos [26].

Las normas estandarizadas son documentos aprobados por expertos de cada país para asegurar la alta calidad del biodiesel. La norma colombiana NTC 5444 (UNE EN 14214) cubre las especificaciones para los metilésteres de ácidos grasos para su uso como combustible o como componente de mezclas con combustible diésel. Entre los requisitos generales se encuentra que el biodiesel debe aparecer visualmente libre de sedimentos, partículas suspendidas y agua separada, los requisitos específicos se muestran en el Anexo A.

2. METODOLOGÍA

El presente estudio se divide en 3 etapas fundamentales para la obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de palma, las cuales incluyen determinadas actividades que se encuentran sintetizadas en la figura 3.

Figura 3. Diagrama metodológico.



2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El aceite crudo de palma africana fue suministrado por la empresa PALMERAS DE PUERTO WILCHES S.A, el cual fue almacenado en un recipiente sellado y oscuro con el fin de evitar su degradación y oxidación.

Posteriormente se procedió a medir algunas propiedades fisicoquímicas del aceite crudo de palma (ACP), las cuales se mencionan a continuación:

Tabla 1. Medición de propiedades fisicoquímicas.

Composición de Ácidos Grasos	Se determinó por medio de cromatografía de gases utilizando el equipo AGILENT TECHNOLOGIES 7890A GC SYSTEM.
Densidad	Se midió por duplicado a temperatura ambiente por medio de la técnica del picnómetro.
Viscosidad	Se determinó a una temperatura de 40°C utilizando un reómetro BROOKFIELD PROGRAMMABLE DV-III+RHOMETER con el objetivo de conocer su variación con respecto al aceite pre-esterificado y el biodiesel.
Índice de acidez	Se determinó por duplicado mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal, en la cual el IA se expresa como los mg de KOH necesarios para neutralizar un gramo de la sustancia (Anexo D).
Índice de saponificación (IS)	Se determinó por duplicado aplicando la norma NTC 335 para grasas y aceites animales y vegetales (Anexo E).
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Esta técnica permite determinar la estabilidad térmica de la sustancia y mide la variación de su peso en función de la temperatura en una atmósfera controlada [29]. Se realizó utilizando una balanza TGA 5500 DISCOVERY TA INSTRUMENTS utilizando nitrógeno como fluido inerte.

2.2 PRETRATAMIENTO DEL ACEITE: PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA

Para el pretratamiento del ACP se realizó la reacción de pre-esterificación ácida aplicando el método descrito por Avellaneda [6], utilizando metanol y ácido sulfúrico como catalizador.

2.2.1 Pruebas preliminares Se realizaron dos pruebas preliminares con las condiciones reportadas por Avellaneda (relación molar de metanol: aceite crudo de palma RM:ACP 6:1 y cantidad de ácido sulfúrico con respecto al aceite crudo de palma 0.6% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$) a 30 minutos y a 45 minutos con su respectiva réplica, con el fin de disminuir el tiempo de reacción con respecto al tiempo registrado en bibliografía (60 minutos) [6,7] y además para establecer la formulación más adecuada en el lavado y secado de la muestra. Para ello se tomó como variables de respuesta el IA del aceite pre-esterificado de palma (APP), el cual debe ser menor a 1.0 mgKOH/gAPP y el rendimiento másico (% mAPP/mACP). Los cálculos estequiométricos correspondientes a la reacción de pre-esterificación se encuentran en el Anexo F.

2.2.2 Diseño experimental Se seleccionó el diseño central compuesto (DCC), el cual se emplea en la etapa de búsqueda de segundo orden y se puede construir a partir de un diseño factorial 2^k agregando puntos sobre los ejes y al centro del diseño [30], estableciendo como factores de estudio la RM:ACP y el % $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$. Con el fin de disminuir las cantidades usadas para ambos factores y dejando como variables fijas las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y agitación), los niveles seleccionados para la porción factorial se tomaron de acuerdo a las pruebas preliminares y los valores reportados en bibliografía [6,7,16,17,18,19]. Para la RM:ACP se utilizó 6:1 como nivel alto y 4:1 como nivel bajo, mientras que para el % $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$ se utilizó 0.6% y 0.4% como nivel alto y bajo, respectivamente. La distancia de los puntos axiales al origen (α) es de 1.4142, obteniendo en total trece experimentos, de los cuales cuatro pertenecen al diseño factorial, cuatro a la porción axial y cinco a las réplicas del punto central. La información completa y cálculos correspondientes a este diseño experimental se presentan en el Anexo G. A continuación, se presentan los niveles para cada factor del diseño.

Tabla 2. Niveles para cada factor del diseño experimental de la reacción de pre-esterificación.

Factor	(-)α	-1	0	1	(+)α
RM:ACP	3.5	4	5	6	6.5
% pH ₂ SO ₄ /pACP	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7

2.2.3 Montaje Experimental Las trece pruebas de la reacción de pre-esterificación se realizaron según lo descrito a continuación: Se pesan 50g de aceite crudo de palma y se precalientan en un balón de fondo plano de 250ml a baño maría y bajo agitación constante (500 rpm). Una vez la muestra de aceite llega a la temperatura de 60°C se agrega muy lentamente la mezcla de metanol y ácido sulfúrico, en este momento se adecua el condensador de reflujo y se deja reaccionar durante 45 minutos. Posteriormente se cumple el tiempo de reacción, se vierte la muestra en un embudo de decantación y se deja reposar durante 3 horas para después separar el aceite pre-esterificado (fase inferior) de las impurezas (fase superior) y realizar cinco lavados con agua destilada a 90°C. Se mide el pH al último lavado con el fin de verificar si éste es neutral y luego se realiza el secado del aceite en un horno durante 1 hora a 90°C con el fin de eliminar el agua presente. Finalmente, el aceite pre-esterificado se pesa y se almacena en un frasco ámbar de 60ml (Anexo N).

2.2.4 Caracterización del aceite pre-esterificado Se midió el IA (mgKOH/gAPP) y el rendimiento másico (% mAPP/mACP) a todas las pruebas correspondientes a la reacción de pre-esterificación y por medio de la herramienta estadística STATGRAPHICS se estudió la influencia de cada factor y se seleccionó la muestra con buen IA y rendimiento, para su posterior caracterización por medio de TGA y la medición de sus propiedades de viscosidad, densidad e IS.

2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Según los resultados obtenidos en la etapa anterior se establecieron las condiciones para la reacción de pre-esterificación cuyo producto es la materia prima para la producción de biodiesel de palma (BP), la cual se lleva a cabo mediante la reacción de transesterificación alcalina aplicando el método descrito por Avellaneda [6].

2.3.1 Pruebas preliminares Se realizaron cuatro pruebas preliminares basándose en los valores reportados en bibliografía; dos pruebas se llevaron a cabo empleando 0.6 y 1% pNaOH/pAPP y dos empleando 0.6 y 1% pKOH/pAPP [6,23,26], dejando constantes las condiciones de reacción de temperatura 60°C, tiempo 90 minutos y agitación 500 rpm, incluyendo la relación molar de metanol: aceite pre-esterificado de palma (RM:APP 6:1) definida previamente por bibliografía [6,23,26,27,28]. Se consideró como variables de respuesta el rendimiento másico (% mBP/mAPP) y el % FAME según la norma NTC 5444 (Anexo A), con el fin de seleccionar el tipo de catalizador. Los cálculos estequiométricos correspondientes a la reacción de transesterificación se encuentran en el Anexo H.

2.3.2 Diseño experimental Se seleccionó el diseño central compuesto (DCC) y se establecieron como factores de estudio la relación molar de metanol: aceite de palma pre-esterificado (RM:APP) y la cantidad de hidróxido de potasio con respecto al aceite crudo de palma (% pKOH/pAPP). Los niveles seleccionados para la porción factorial se tomaron basados en la bibliografía [12,24,25,28] y de acuerdo a las pruebas preliminares, con el fin de disminuir la cantidad de reactivos y tomando como variables fijas las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y agitación) según la bibliografía [6]. Para la RM:APP se utilizó 7:1 como nivel alto y 5:1 como nivel bajo, mientras que para el % pKOH/pAPP se utilizó 0.7% y 0.5% como nivel alto y bajo, respectivamente. La distancia de los puntos axiales al origen (α) es de

1.4142, obteniendo en total trece experimentos (Anexo G). A continuación, se presentan los niveles para cada factor del diseño.

Tabla 3. Niveles para cada factor del diseño experimental de la reacción de transesterificación.

Factor	(-)α	-1	0	1	(+)α
RM:APP	4.5	5	6	7	7.5
%p KOH/pAPP	0.45	0.5	0.6	0.7	0.75

2.3.3 Montaje Experimental La reacción de transesterificación para las trece pruebas del diseño experimental se realizaron según lo descrito a continuación: Se pesan 50g de aceite pre-esterificado de palma y se precalientan en un balón de fondo plano de 250ml a baño maría y bajo agitación constante (500 rpm). Una vez la muestra de aceite llega a la temperatura requerida (60°C) se añade lentamente la mezcla de metanol e hidróxido de potasio, se adecua el condensador de reflujo y se deja un tiempo de reacción de 90 minutos. Posteriormente se vierte la muestra en un embudo de decantación y se deja reposar durante 12 horas para después separar el biodiesel (fase superior) del glicerol (fase inferior) y realizar cinco lavados a temperatura ambiente (tres con agua acidulada y dos con agua destilada). Se mide el pH al último lavado con el fin de verificar si éste es neutral y luego se realiza el secado del biodiesel en un horno durante 2 horas a 105°C con el fin de retirar la humedad. Finalmente, después de 24 horas, el biodiesel obtenido se centrifuga durante 8 minutos a 4500 rpm, se pesa y se almacena en un frasco ámbar de 60ml (Anexo N).

2.3.4 Caracterización del biodiesel A cada una de las pruebas correspondientes a la reacción de transesterificación se le midió el % mBP/mAPP y el % FAME por duplicado, éste último se determinó de acuerdo a la norma española UNE EN 14103

(Anexo I) y por medio de cromatografía de gases utilizando el equipo AGILENT TECHNOLOGIES 7890A GC SYSTEM.

Empleando la herramienta estadística STATGRAPHICS se estudió la influencia de cada factor y se seleccionó la muestra con buen rendimiento y % FAME para su posterior caracterización mediante densidad, viscosidad, índice de acidez, TGA (descritos en el apartado 2.1) y además las propiedades descritas a continuación:

Tabla 4. Medición de algunas propiedades del biodiesel.

Contenido de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos	Se determinó mediante cromatografía de gases aplicando la norma ASTM D6584 (EN 14105).
Glicerol libre y glicerol total	Se determinó mediante cromatografía de gases aplicando la norma ASTM D6584 (EN 14105).
Poder calorífico	Se realizó mediante la bomba calorimétrica C200 P.A. Hilton Ltd.
Cold Soak Filtration Test CSTF	Se determinó aplicando la norma ASTM D6751.
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR	Se realizó empleando el equipo Shimadzu modelo irtracer-100 y en un rango de espectro de 500-4000 cm^{-1} .

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En la tabla 5 se muestra el perfil de ácidos grasos del aceite crudo de palma (ACP), en el cual se puede observar que está compuesto en proporciones aproximadamente iguales de ácidos grasos saturados (46.99%) e insaturados (53.01%), presentando mayor porcentaje de ácidos palmítico y oleico. Este aceite tiene un color naranja intenso debido a la alta presencia de carotenoides y posee dos fases conocidas como oleína (líquida) y estearina (semisólida) a temperatura ambiente como consecuencia de su naturaleza química.

Tabla 5. Composición de ácidos grasos del ACP.

Ácido graso	Formula	Tipo	Porcentaje
Mirístico	C14:0	Saturado	0.89
Palmítico	C16:0	Saturado	41.23
Palmitoleico	C16:1	Insaturado	0.13
Estearico	C18:0	Saturado	4.87
Oleico	C18:1n9c	Insaturado	42.85
Linoleico	C18:2n6c	Insaturado	10.03

En la tabla 6 se compararon las propiedades del ACP con otras materias primas para la producción de biodiesel en donde se observa que la mayoría de las propiedades fisicoquímicas medidas del ACP (resaltadas en azul) son similares a las del aceite de palma estudiado por Giacokoumis [31]. Sin embargo, la viscosidad y el IA son ligeramente diferentes, lo cual puede obedecer al lugar de origen, proceso de extracción y condiciones de almacenamiento [6]. Además, el valor de IS determinado se encuentra dentro del rango establecido en la norma NTC 431 para el aceite de palma (190-209 mgKOH/gAceite).

Tabla 6. Comparación de algunas propiedades del ACP con aceites empleados en la producción de biodiesel.

Tipo de aceite	Densidad kg/m ³	Viscosidad cinemática 40°C mm ² /s	Índice de acidez mg KOH/g	Índice de saponificación mg KOH/ g [36]*
ACP	905.80	49.46	4.78	192.82
Palma [31]	910.60	39.60	5.41	200.00
Colza [32]	912.00	37.30	1.39	179.00
Soja [33]	890.00	28.08	0.71	190.70
Jatropha [34]	938.00	30.87	2.73	-
Linaza [33]	893.00	26.24	4.78	189.60
Girasol [35]	918.00	37.10	1.33	190.60
Cocina [33]	937.00	50.00	43.46	-
Grasa de pollo [33]	932.00	59.20	26.89	-

* Los valores correspondientes al índice de saponificación para todos los aceites fueron tomados de la misma fuente.

Con respecto a otros tipos de aceites vegetales las propiedades que presentan mayor diferencia con el ACP es el IA y la viscosidad, la variación del índice de acidez se atribuye a que el origen de los aceites es de diferente naturaleza, mientras que su alta viscosidad se debe a la alta composición de ácidos grasos saturados [6].

Comparando el aceite crudo de palma (ACP) con algunos tipos de aceites residuales como aceite de cocina y grasa de pollo, las propiedades fisicoquímicas presentan una diferencia significativa. Particularmente el IA posee una mayor distinción, puesto que el valor para el ACP es de 4.78 mgKOH/gAceite, mientras que el reportado para dichos aceites residuales supera el valor de 20 mgKOH/gAceite, debido a que son materias primas de baja calidad y con alto porcentaje de AGL [6]. A pesar de que el ACP presenta mejores propiedades en comparación con algunos aceites, su valor del IA no es recomendable para la producción de biodiesel, ya que es superior a 1.0 mgKOH/gAceite [7,8]. Por lo tanto,

es imprescindible realizar un pretratamiento previo a la transesterificación, el cual consiste en una reacción de pre-esterificación ácida que garantice la reducción de esta propiedad a valores menores a 1.0 mgKOH/gAceite, de lo contrario se favorecerá la formación de jabones que impedirán la separación del glicerol y el biodiesel [37], lo que influirá negativamente en el rendimiento y la calidad del biodiesel.

3.2 PRETRATAMIENTO DEL ACEITE: PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA

3.2.1 Pruebas preliminares La tabla 7 muestra los resultados del IA y del rendimiento obtenidos en las pruebas preliminares.

Tabla 7. Resultados de las pruebas preliminares de la reacción de pre-esterificación.

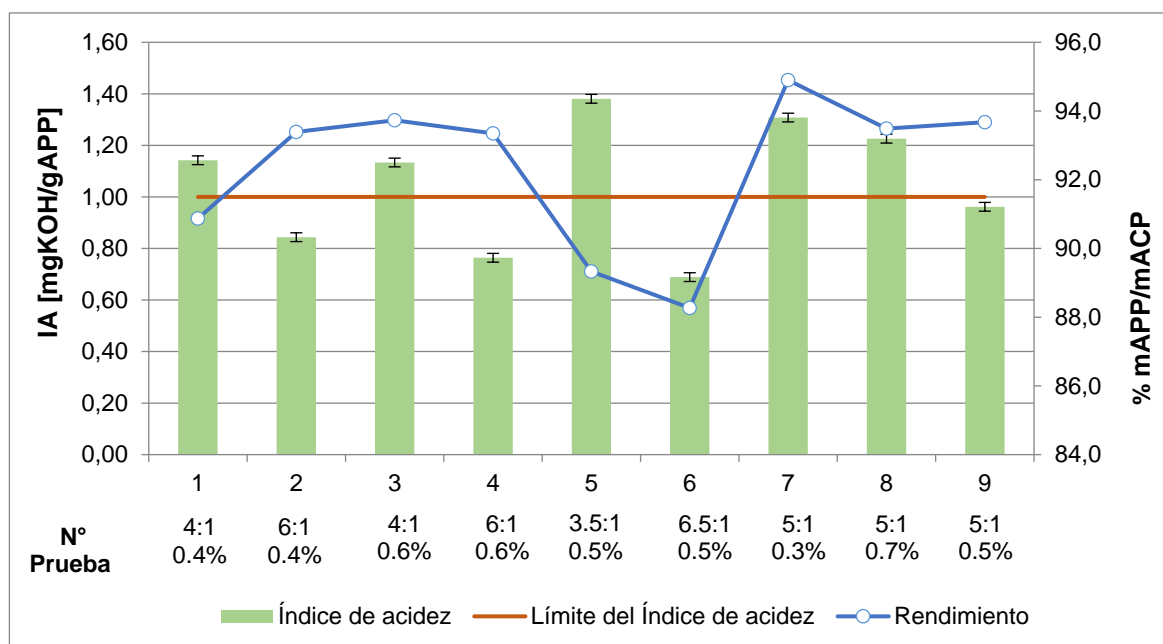
Condiciones	Tiempo (min)	Secado (°C)	Índice acidez (mgKOH/gAPP)	Rendimiento (% mAPP/mACP)
RM:ACP 6:1 0.6% p _{H2} SO ₄ /pACP 500 rpm [6,17]	30	110°C, 90min	3.21	87.4
	30	90°C, 60min	1.30	89.4
	45	90°C, 60 min	0.77	92.8
	45	90°C, 60 min	0.75	91.6

Según la tabla anterior el tiempo de reacción de 30 minutos no cumple con el objetivo de disminuir el índice de acidez (IA) al valor deseado. Además, es posible evidenciar que la temperatura y el tiempo de secado influyen en el resultado del IA, por lo tanto, las condiciones de secado reportadas por bibliografía (110°C, 90 min) [6] se descartan debido a que a estas condiciones se obtiene el aceite pre-esterificado con olor y color característico a quemado provocando un aumento en el IA de 1.30 a 3.21 mgKOH/gAPP comparado con un secado a 90°C y durante 60

minutos. Por otro lado, fue posible disminuir el tiempo de reacción reportado por bibliografía [6,7] de 60 a 45 minutos obteniendo un IA favorable y a su vez un buen rendimiento, lo cual podría representar una reducción favorable en los costos del proceso debido a la disminución en el consumo de servicios industriales.

3.2.2 Análisis del aceite pre-esterificado En la figura 4 se presenta las variables de respuesta del diseño de experimentos DCC para la reacción de pre-esterificación (Anexo J).

Figura 4. Resultados del índice de acidez y el rendimiento másico obtenidos en los experimentos de la reacción de pre-esterificación.



Es posible evidenciar que las formulaciones donde se utilizaron RM:ACP menores o iguales a 5:1, es decir, los experimentos 1, 3, 5, 7 y 8 no logran cumplir con el objetivo de disminuir el IA por debajo de 1.0 mgKOH/gAPP, exceptuando el

experimento 9 que, aunque sea atractivo por la disminución de reactivos resulta cuestionable de implementar porque a pesar de que el IA se encuentra por debajo del límite su valor es muy cercano a éste. Además, el experimento 5 (RM:ACP 3.5:1 y 0.5% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$) alcanzó el mayor IA con un valor de 1.38 mgKOH/gAPP, lo cual intuye que estos resultados están relacionados con las bajas relaciones molares de metanol: aceite crudo de palma (RM:ACP), dando a entender que dicha cantidad de metanol no fue suficiente para transformar los ácidos grasos en metilésteres.

Los experimentos 2, 4 y 6 arrojaron un valor de IA de 0.84, 0.76 y 0.69 mgKOH/gAPP respectivamente, por lo cual fueron elegidos como las pruebas más relevantes que cumplieron el objetivo de reducir el IA según el límite. Sin embargo, el experimento 6 obtuvo el menor rendimiento de todas las pruebas con un valor de 88.0%, mientras los experimentos 2 y 4 obtuvieron un rendimiento de 93.4% y un IA similar. Cabe resaltar, que la prueba 2 es una opción viable dada la reducción del consumo de ácido sulfúrico con respecto a otros estudios [6,16,18], siendo este uno de los resultados más prometedores y significativos de la pre-esterificación ácida de esta investigación. Además, la reacción de pre-esterificación tiene buena reproducibilidad debido a que las réplicas del punto central arrojan resultados muy similares, lo cual se puede observar en el Anexo J.

A pesar de la existencia de pruebas que no cumplieron el límite del IA, la reacción de pre-esterificación resulta ser un buen pre-tratamiento del ACP para posteriormente convertirlo en biodiesel, debido a que las mejores pruebas lograron reducir significativamente el IA (<1.0 mgKOH/gAPP) y se obtienen rendimientos relativamente altos comparados con otros estudios de pre-esterificación [6,38,39].

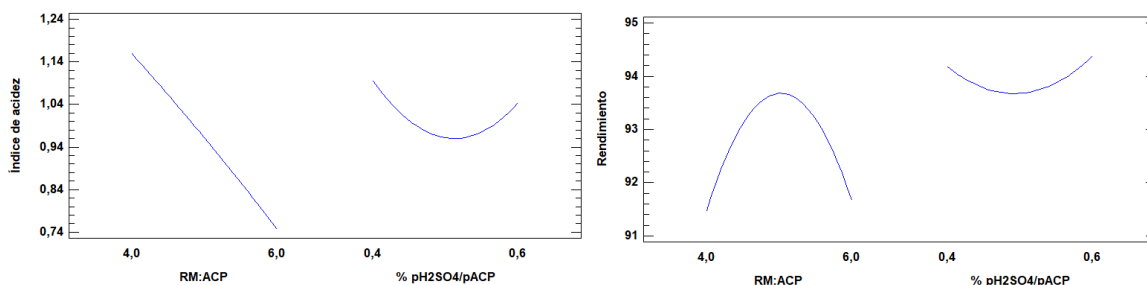
El análisis de varianza ANOVA para el IA (Anexo J) determina que los parámetros con mayor influencia son A y la interacción BB (A, RM:ACP y B, % $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$). Sin embargo, Chai et al utilizando materias primas con alto contenido de AGL concluyeron que la relación de metanol es más crucial para la reacción de pre-esterificación comparada con la cantidad de ácido sulfúrico [38]. El modelo ajustado

(Ecuación 1) para este análisis estadístico posee un R cuadrado de 83.9% y un error estándar de 0.1086, lo cual quiere decir que aproximadamente el 83.0% de los datos experimentales coinciden con los datos del modelo, esto indica que se obtiene una buena aproximación en los resultados.

$$IA = 4.1532 - 0.0322751 * A - 10.1296 * B - 0.00846921 * A^2 - 0.17775 * A * B + 10.7631 * B^2 \quad \text{Ecuación 1}$$

La tabla ANOVA con respecto al rendimiento indica que el parámetro más significativo en su variación es la interacción AA, la cual se presenta en el anexo J que a su vez contiene el diagrama de Pareto en el que se puede visualizar de una manera sencilla y evidente la influencia de los parámetros sobre el IA y el rendimiento.

Figura 5. Efectos principales en el IA y el rendimiento másico del APP.



La figura 5 expresa los efectos individuales de los factores en el resultado del IA y del rendimiento, en la cual se aprecia que a valores mayores de RM:ACP el IA disminuye debido a que el exceso de alcohol favorece la reacción hacia los productos y aumenta la solubilidad del aceite, sin embargo, la relación molar puede inducir deshidratación del catalizador causando desactivación de los sitios ácidos cuando se supera su máximo valor [40]. De acuerdo a la cantidad de ácido sulfúrico con respecto al aceite crudo de palma (% p H_2SO_4 /pACP), se puede observar que al aumentar esta cantidad el valor del IA disminuye, esto se cumple hasta el punto

óptimo (0.5% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$) debido a que después de dicho punto el IA tiende a aumentar, Arora et al confirman este comportamiento en el estudio de la esterificación ácida de aceite de salvado de arroz [18]. Lo anterior quizá se deba a que un exceso de ácido sulfúrico puede producir una contaminación en el aceite pre-esterificado, porque puede generar SO_x [37,40].

En cuanto al comportamiento del rendimiento, éste es afectado principalmente por la RM:ACP, la cual produce un aumento correspondiente en el rendimiento hasta que se alcanza un valor óptimo y luego de dicho valor tiende a disminuir.

Con el fin de disminuir la cantidad de catalizador y metanol para evitar altos costos en el proceso, además asegurar la disminución del IA, un buen rendimiento y la no contaminación por parte del catalizador, finalmente se escogió la formulación experimental de acuerdo a los resultados obtenidos del análisis estadístico explicado anteriormente, en el cual es posible evidenciar según los efectos de los factores estudiados, que un valor de RM:ACP 6:1 y 0.5% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$ son las condiciones más apropiadas para la reacción de pre-esterificación.

Una vez realizada la reacción a estas condiciones se obtiene un IA de 0.70 mgKOH/gAPP y un rendimiento másico de 95.6%, cumpliendo satisfactoriamente con el objetivo planteado y comprobando que el modelo ajustado brinda una buena aproximación para la determinación del IA (0.74 mgKOH/gAPP). De acuerdo a este alcance, cabe resaltar que fue posible un aumento en la calidad del aceite crudo de palma por medio de un pretratamiento relativamente sencillo, además consiguiendo disminuir el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador según lo reportado por bibliografía. Esta disminución es muy significativa a escala industrial, lo que conlleva a reflexionar sobre la reestructuración del procedimiento tradicional que aplica cuatro pretratamientos adicionales y se caracteriza por el alto consumo de servicios industriales debido a que está enfocado hacia la obtención de aceite de calidad alimentaria; es por ello que la reacción de pre-esterificación es una alternativa viable

para la disminución de costos en el proceso de acondicionamiento de la materia prima del biodiesel donde se obtienen valores de IA menores al límite sugerido.

3.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

3.3.1 Pruebas preliminares La tabla 8 expone los resultados de % FAME y rendimiento másico de las pruebas preliminares realizadas para la reacción de transesterificación.

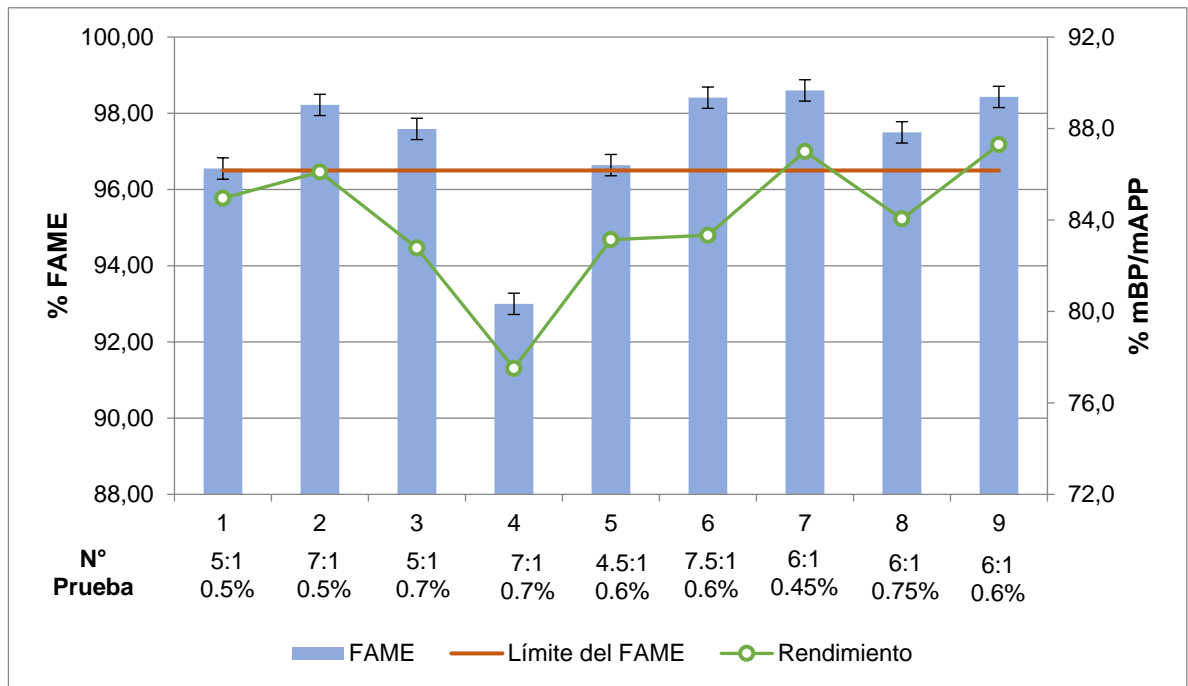
Tabla 8. Resultados de las pruebas preliminares de la reacción de transesterificación.

Condiciones [6]	Tipo de Catalizador	% pCat/pAPP	% FAME	Rendimiento (% mBP/mAPP)
RM:APP 6:1 T: 60°C t: 90min 500 rpm	NaOH	0.6	96.66	73.0
		1.0	97.15	52.4
	KOH	0.6	97.33	83.1
		1.0	96.88	78.6

Se observa que ambos catalizadores a estas condiciones cumplen con la norma NTC 5444 (% FAME >96.5), sin embargo, el rendimiento es un factor que se ve significativamente afectado en la utilización de NaOH puesto que se obtienen valores muy bajos, además, Dorado et al compararon la actividad catalítica de ambos catalizadores y concluyeron que el KOH reaccionó más rápido que el NaOH [41]. Por lo tanto, se considera que el KOH es el catalizador que se debe utilizar en la reacción de transesterificación, no sólo por obtener los mejores rendimientos sino también el mejor % FAME que hace referencia a la concentración de metilésteres, el cual resulta de un porcentaje de 0.6% pKOH/pAPP y es por ello que en el diseño experimental se decide estudiar condiciones de % pKOH/pAPP cercanas a éste valor.

3.3.2 Análisis del biodiesel obtenido La figura 6 presenta las variables de respuesta del diseño de experimentos DCC para la reacción de transesterificación (Anexo J).

Figura 6. Resultados del % FAME y el rendimiento másico obtenidos en los experimentos de la reacción de transesterificación.



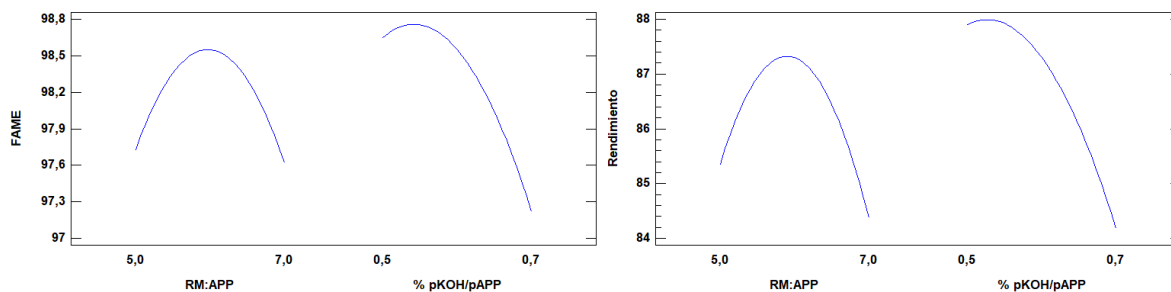
Según la figura 6, la formulación del experimento 4 es la única que no cumple con la norma NTC 5444 delimitada por la línea roja, debido a la alta cantidad de metanol y catalizador que conduce a la formación de jabones influenciando negativamente la formación de FAME's y provocando un bajo rendimiento. Además, los experimentos 1 y 5 obtienen un valor de FAME muy cercano al exigido por la norma y por ello resultan cuestionables de implementar.

Los experimentos 2, 3, 6, 7, 8 y 9 superan el valor mínimo de 96.5% de FAME con más de 1.0% de diferencia, pero debido a los bajos valores de rendimiento causados por el exceso de catalizador que conduce a la formación de jabones, los

experimentos 3, 6 y 8 no son seleccionados como los propicios para la reacción de transesterificación. Con respecto a los experimentos 2, 7 y 9, todos tienen un comportamiento similar en los resultados de FAME y rendimiento, sin embargo, como el objetivo primordial es disminuir la cantidad de reactivos el experimento 2 es descartado. Obteniendo finalmente los experimentos 7 y 9 como los más relevantes, siendo el 7 una formulación atractiva debido a que logra reducir la cantidad de catalizador y obtiene valores de FAME y rendimiento de 98.60 y 87.0%, respectivamente. Mientras que el 9 es la formulación recomendada por la bibliografía [6, 28] alcanzando valores de FAME y rendimiento de 98.43 y 87.3 %, respectivamente.

De acuerdo al análisis estadístico realizado, se obtiene que el parámetro más significativo en el resultado del % FAME es la interacción AB (A RM:APP, B % pKOH/pAPP) y en el rendimiento es el % pKOH/pAPP, lo cual se evidencia a través de la tabla ANOVA y el diagrama de Pareto encontrados en el Anexo K.

Figura 7. Efectos principales en el % FAME y el rendimiento másico del BP.



La figura 7 presenta los efectos individuales de los factores en el resultado del % FAME y rendimiento, en la cual se evidencia que la relación RM:APP tiene el mismo comportamiento para ambas variables, es decir, a medida que aumenta la RM:APP dichas variables de respuesta aumentan hasta llegar a un punto óptimo en el cual empieza a disminuir. Nikhom y Tongurai estudiaron el efecto de la relación molar de alcohol y obtuvieron el mayor % FAME (aprox. 98.00%) con una relación 6:1, sin

embargo, encontraron que una cantidad excesiva de alcohol da lugar a la formación de jabón y aumenta la solubilidad de este en la fase éster, lo que reduce el % FAME [42].

De acuerdo al % pKOH/pAPP con respecto al % FAME, se puede observar una curva ligeramente cóncava, es decir, que este comportamiento presenta un punto óptimo al igual que el descrito para la relación de metanol. A su vez, Metawea et al confirman este comportamiento y concluyen que un incremento en la concentración de catalizador aumenta la tendencia a formar jabones y por ende se presenta una disminución en el FAME [43]. Con respecto al rendimiento se percibe que este disminuye al incrementar la cantidad de catalizador (% pKOH/pAPP), como se mencionó anteriormente un aumento en la concentración de catalizador induce la presencia de jabones, lo que complica la separación de biodiesel-glicerol debido a la formación de emulsiones [44].

Retomando que los experimentos 7 y 9 son las opciones más favorables de los resultados obtenidos y con base en el análisis estadístico aplicado en donde el punto óptimo es RM:APP 6:1 y 0.5% pKOH/pAPP, se observa que ambos experimentos tienen la misma relación molar de metanol (RM:APP 6:1), valores de % pKOH/pAPP cercanas al punto óptimo y resultados muy similares. Sin embargo, el experimento 7 (RM:APP 6:1 y 0.45% pKOH/pAPP) utiliza menor cantidad de catalizador y logra obtener un buen rendimiento másico y un valor aproximadamente igual de % FAME cumpliendo con la norma NTC 5444, lo que conlleva a suponer que reduce costos de producción. Es por ello que éstas condiciones fueron las seleccionadas para la reacción de transesterificación y su respectivo cromatograma se encuentra en el Anexo L.

3.3.3 Caracterización del biodiesel La tabla 9 resume las propiedades fisicoquímicas medidas para el ACP, APP y el BP obtenido con las mejores condiciones de reacción, a su vez se compara con otros estudios de obtención de

biodiesel a partir de aceite crudo de palma y con las especificaciones de la norma NTC 5444 (UNE EN 14214).

Tabla 9. Comparación de ACP, APP, BP y otros biodiesel de aceite de palma.

Propiedad	ACP	APP	BP (6:1, 0.45% KOH)	Yusup y Ali Khan (8:1, 2%KOH) [45]	Silitonga et al. (6:1,1%NaOH) [46]	NORMA NTC 5444
Densidad (kg/m ³)	905.80	979.10	878.60	874.00	868.90	850-900
Viscosidad Cinemática 40°C (mm ² /s)	49.46	28.88	4.55	4.22	4.18	1.9-6.0
Índice de acidez (mgKOH/g)	4.78	0.70	0.08	0.46	0.22	0.5 máximo
Índice de Saponificación (mgKOH/g)	192.82	155.52	-	-	-	-
% FAME	-	-	98.60	98.11	98.61	96.5 mínimo
Glicerol libre (% en masa)	-	-	0.02	-	-	0.02 máximo
Glicerol total (% en masa)	-	-	0.17	-	-	0.25 máximo
Monoglicéridos (% en masa)	-	-	0.33	-	-	0.80 máximo
Diglicéridos (% en masa)	-	-	0.19	-	-	0.20 máximo
Triglicéridos (% en masa)	-	-	0.37	-	-	0.20 máxima

Las propiedades del biodiesel obtenido cumplieron con los requerimientos de la norma colombiana NTC 5444 (UNE EN 14214), exceptuando el contenido de triglicéridos. Igualmente se observa la evolución de la densidad, la viscosidad y el IA a lo largo de las etapas del proceso hasta alcanzar los valores exigidos. Con respecto al contenido de triglicéridos, el alto valor indica presencia de aceite sin

reaccionar, lo que produce un incremento en la viscosidad. Sin embargo, éste puede ser reducido aumentando el tiempo de reacción o destilando el producto final [21].

En cuanto a los resultados referentes al glicerol libre (0.02%), podría deberse a que la mayoría de glicerol se separa del biodiesel por decantación o centrifugación, pero el glicerol puede permanecer en forma de gotas suspendidas o disuelto en la fase éster (biodiesel) y a pesar de que se encuentra dentro de lo establecido por la norma podría disminuir mejorando o aumentando los pasos de lavado, debido a que altos niveles de glicerol podrían causar problemas de depósitos en el inyector y colmatación de filtros, afectando posiblemente algunas propiedades en frío como por ejemplo el Cold Soak Filtration Test [6].

Cabe resaltar que el presente estudio obtiene un biodiesel con un 98.60% FAME, un rendimiento másico total de 80.2% (mBP/mACP), con buenas características y muy similar al alcanzado por Yusup y Ali Khan [45], Silitonga et al [46] como se observa en la tabla 9, pero utilizando un proceso más sencillo y con menor cantidad de reactivos tanto en la reacción de pre-esterificación como de transesterificación, lo cual posiblemente disminuiría los costos de producción y por lo tanto el precio comercial del biodiesel a partir de aceite crudo de palma.

Aunque la normativa colombiana para el biodiesel no especifica valores a cumplir para el poder calorífico y el Cold Soak Filtration Test (CSTF), los resultados de estas propiedades también proporcionan información acerca de la calidad del biodiesel. El poder calorífico es la energía térmica liberada cuando la cantidad unitaria de combustible se quema por completo y a mayor valor calorífico del combustible, este libera mayor calor y consecuentemente mejora el rendimiento del motor durante la combustión [47]. El valor correspondiente para el biodiesel obtenido en el presente estudio es de 38.77 MJ/kg, siendo un valor muy cercano al reportado por Metawea et al para biodiesel a partir de aceite crudo de palma (39.28 MJ/kg) [43]. Además, en comparación con biodiesel a partir de otros aceites vegetales como Girasol (33.5 MJ/kg) y Soja (33.5 MJ/kg) [48], el biodiesel de palma posee un mayor poder calorífico confirmando la buena calidad del aceite de palma como materia prima

para la producción de biodiesel. Con respecto al diésel estándar (43.4 MJ/kg) [43], el biodiesel posee valores de poder calorífico inferiores, lo cual es usual debido a su contenido de oxígeno.

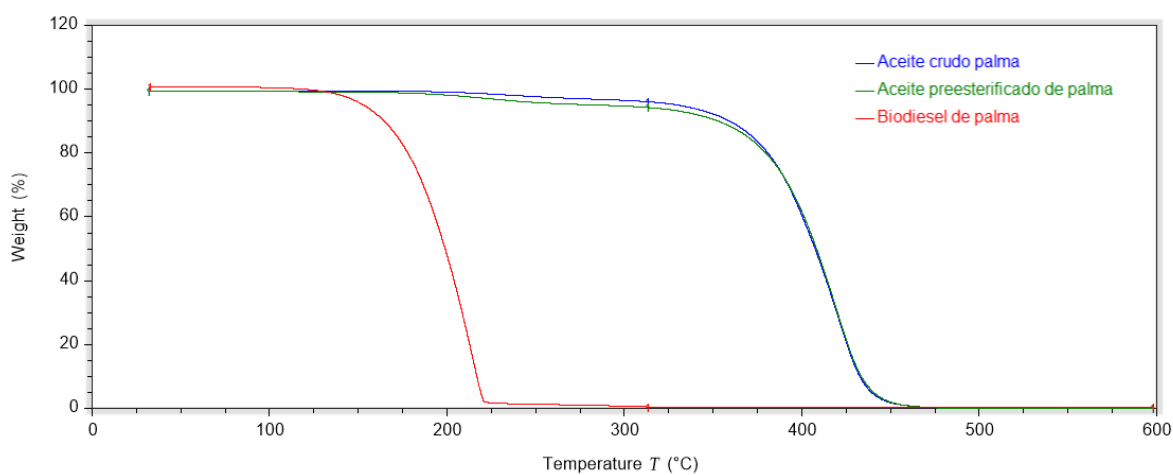
Con respecto al CSTF el biodiesel producido no cumple con la norma ASTM D6751, la cual requiere que el biodiesel tenga un tiempo de filtración en frío por debajo de 360s para determinar si el biodiesel está lo suficientemente libre de precipitado capaz de obstruir los filtros de combustible. Esto se debe a que el aceite crudo de palma (ACP) posee ácidos grasos saturados, los cuales se cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar dificultades en las propiedades en frío impidiendo su utilización en temporadas invernales. Sin embargo, dicho inconveniente puede ser mejorado mediante métodos de absorción como plantea Plata et al [49].

Análisis Termogravimétrico En la figura 8 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para el ACP, APP y BP, en la cual es posible observar que los perfiles termogravimétricos presentaron en todos los casos una sola etapa de pérdida de masa en el rango de temperatura ambiente a 600°C. En el caso del aceite crudo y el aceite pre-esterificado de palma, esta única etapa de descomposición puede deberse a la volatilización y degradación de los triglicéridos que los componen y en el caso del biodiesel puede atribuirse a la volatilización de los ésteres metílicos formados en la transesterificación [50]. Se observó que el ACP y el APP son térmicamente más estables y presentan mayor resistencia a la descomposición de la masa con el aumento de la temperatura en comparación con el biodiesel, pues sus reacciones de descomposición comienzan cerca de los 315°C y finalizan cerca de los 465°C, mientras que para el biodiesel comienza aproximadamente en 125°C y finaliza en 230°C, ya que este se compone de largas cadenas insaturadas de metilésteres de ácidos grasos fáciles de romper [12]. Lo anterior se evidencia en la tabla 10 junto con el porcentaje de pérdida de masa.

Tabla 10. Comparación de TGA del ACP, APP y BP.

Muestra	Temperatura °C	% Pérdida de masa	% Masa residual
ACP	313-467	94.24	5.76
APP	313-467	95.86	4.14
BP	125-230	98.87	1.13

Figura 8. Perfiles termogravimétricos del ACP, APP y BP.



Espectroscopia infrarroja En el espectro infrarrojo del biodiesel obtenido (Anexo M) se puede apreciar un pico en 2922 cm^{-1} , el cual es característico de los aceites vegetales y corresponde a grupos metilo. También se observa una banda entre 2800 y 3000 cm^{-1} que pertenece a la presencia de los enlaces simétricos y asimétricos de C-H tal como sugiere Ortiz et al en la obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma [51]. Adicionalmente, se observan dos bandas propias de los ésteres metílicos que conforman el biodiesel; la primera aparece entre 1200 - 1300 cm^{-1} y es ocasionada por la deformación axial asimétrica C-O y la segunda se encuentra en la región de los grupos funcionales de 1750 - 1740 cm^{-1} , en donde se tiene un pico intenso correspondiente al grupo carbonilo (C=O) propio de los ésteres. Estas señales también fueron reportadas en otros estudios [51,52].

4. CONCLUSIONES

La reacción de pre-esterificación ácida es un pretratamiento sencillo y adecuado para acondicionar el aceite crudo de palma africana como materia prima para la producción de biodiesel, logrando disminuir su índice de acidez a valores menores a 1.0 mgKOH/gAceite y asegurando la disminución de ácidos grasos libres, lo cual evita la formación de jabones en la reacción de transesterificación. Por lo tanto, conlleva a reflexionar sobre la reestructuración del complejo procedimiento utilizado tradicionalmente en la industria, el cual está enfocado hacia la obtención de aceite de calidad alimenticia.

Las condiciones más apropiadas encontradas experimentalmente para la reacción de pre-esterificación son una relación molar de metanol con respecto al aceite crudo de palma de 6:1, una cantidad de catalizador de 0.5% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$ y un tiempo de reacción de 45 minutos para alcanzar un índice de acidez de 0.70 mgKOH/gAPP con un rendimiento de 95.6% (mAPP/mACP). Consiguiendo disminuir la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción con respecto a lo reportado por bibliografía, lo cual podría representar una reducción muy favorable en los costos del proceso.

El catalizador que presenta mejores resultados en la reacción de transesterificación es el KOH en comparación al NaOH y las condiciones de reacción más apropiadas encontradas experimentalmente son una relación molar de metanol con respecto al aceite pre-esterificado de palma de 6:1 y una cantidad de catalizador de 0.45% pKOH/pAPP , cumpliendo el % FAME (98.60%) requerido por la norma NTC 5444 (UNE EN 14214) y asegurando un buen rendimiento másico (87.0%). Además, logrando disminuir la cantidad de catalizador a utilizar de acuerdo a lo reportado en bibliografía, lo cual implica una posible disminución en los costos de producción y por lo tanto en el precio comercial del biodiesel a partir de aceite crudo de palma.

El aceite crudo de palma es una materia prima viable para obtener un biodiesel de buena calidad, el cual cumple con las propiedades fisicoquímicas de densidad, viscosidad, índice de acidez, porcentaje FAME, contenido de mono, di, cantidad de glicerol libre y glicerol total requeridas por la norma colombiana NTC 5444 (UNE EN 14214). Sin embargo, presenta dificultades en sus propiedades en frío, debido a que su materia prima está compuesta en gran proporción por ácidos grasos saturados.

5. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio económico comparativo del pretratamiento de pre-esterificación ácida con respecto a otros pretratamientos convencionales utilizados en la industria.

Se sugiere almacenar el biodiesel en recipientes completamente sellados y en condiciones de poca luz, baja humedad y temperatura ambiente, con la finalidad de no acelerar su degradación y mantener sus propiedades.

Se propone utilizar enzimas o tierras de blanqueo neutras para que el biodiesel mejore el valor de Cold Soak Filtration Test y de esta manera cumpla la especificación de la norma ASTM D6751.

Determinar las propiedades de la norma NTC 5444 que no fueron medidas en el presente estudio debido a su complejo procedimiento, como el número de cetano, punto de inflamación, estabilidad a la oxidación, punto de obstrucción de filtro en frío, entre otras, para poder evaluar la calidad del biodiesel como combustible.

El color del biodiesel consecuente del aceite crudo de palma probablemente no es una cualidad que afecte sus propiedades, sin embargo, se sugiere hacer pruebas en motores para evaluar su comportamiento.

Desarrollar estudios posteriores enfocados a la utilización del biodiesel de palma como materia prima para la producción de biolubricantes u otras aplicaciones que le darían un mayor valor agregado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FENG, Yaoyao, *et al.* Transesterification of palm oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid as high-efficient and eco-friendly catalyst. In: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. Vol. 25, p. 2.
- [2] AKINFALABI, Shehu-Ibrahim *et al.* Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. In: Renewable Energy, 2017. Vol. 111, p. 3.
- [3] Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. La palma de aceite en Colombia. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018). Disponible en <http://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>
- [4] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. Información Estadística Sector Biocombustibles. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018). Disponible en http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm
- [5] SANTORI Giulio, *et al.* A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. Applied Energy, 2012. Vol. 92, p. 109.
- [6] AVELLANEDA VARGAS, Fredy Augusto. 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. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departamento de ingeniería química, 2010. p. 13-133.
- [7] PASQUALINO, Jorgelina Cecilia. Cynara cardunculus as an alternative crop for biodiesel production. Tesis doctoral en ingeniería química. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departament of Chemical Engineering. 2006. p, 37-39.
- [8] LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuierilla en la obtención de biodiesel. Trabajo de grado Ingeniero

Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería y agricultura. Ingeniería química, 2003. P 16.

[9] RINCON, Sandra and MARTINEZ, Daniel. An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry. In: Palmas, 2009. Vol. 30, p. 12.

[10] Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. Con cifras récord, agroindustria de palma de aceite contribuye a incremento exportador en 2017. [En línea]. 2017. (Recuperado en 22 julio 2018). Disponible en <http://web.fedepalma.org/con-cifras-record-agroindustria-de-palma-de-aceite-contribuye-a-incremento-exportador-en-2017>

[11] GARCÍA-MARTIN, Juan, *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. Performance as a fuel on a TDI diesel engine. In: Renewable Energy, 2018. Vol. 125, p. 546.

[12] ABDULLAH, *et al.* Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. In: Sustainable Environment Research, 2017. Vol. 27, p. 291-292.

[13] GU, Jiahui, *et al.* Biodiesel production from palm oil and mixed dimethyl/diethyl carbonate with controllable cold flow properties. In: Fuel, 2018. Vol. 216, p. 781.

[14] MOSAROF, M., *et al.* Implementation of palm biodiesel based on economic aspects, performance, emission, and wear characteristics. Energy Conversion and Management, 2015. Vol. 105, p. 618.

[15] Vanguardia.com. Biocombustibles al 10% en todo el país. [En línea]. 2018. (Recuperado en 15 Marzo 2018). Disponible en <http://www.vanguardia.com/economia/nacional/426227-biocombustibles-al-10-en-todo-el-pais>

[16] SKRBIC, Biljana; PREDOJEVIC, Zlatica and DURISIC-MLADENOVIC, Natasa. Esterification of sludge palm oil as a pretreatment step for biodiesel production. In: Waste Management & Research, 2015. Vol. 33, p. 723-729.

- [17] AHMAD, Moghis. *Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications*. Elsevier Science Ltd, 2017. p. 312-316. ISBN 978-0-12-809521-8.
- [18] ARORA, R; TOOR, A and Wanchoo, R. Esterification of High Free Fatty Acid Rice Bran Oil: Parametric and Kinetic Study. In: *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2016. Vol. 29, p. 618-620.
- [19] CHABUKSWAR, Deepak; KAUR, Parminder and GAIKAR, Vilas. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using Heterogeneous Sulfonated Microcrystalline Cellulose Catalyst and Its Comparison with H₂SO₄ Catalyzed Reaction. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. Vol. 52, p. 7319-7321.
- [20] NDUWAYEZU, Jean, *et al.* Biodiesel production from unrefined palm oil on pilot plant scale. In: *Science Publishing Group*, 2015. Vol. 4, p. 14.
- [21] AGARWAL, A. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007. Vol. 33, p. 233-248.
- [22] MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In: *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant*, 2009. Vol. 45, p. 260-266.
- [23] OJEDA SILVA, Oscar Javier y PATIÑO ALVAREZ, Iveth Zoraya. Estudio comparativo del proceso de producción de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de microalgas sintético y de palma, y caracterización del biodiesel producido. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2010. p. 16-41.
- [24] CUDJOE AHIEKPOR, Julius. Optimization of factors affecting the production of biodiesel from crude palm kernel oil and ethanol. In: *International Journal of Energy and Environment*, 2010. Vol. 1, p. 676-680.

- [25] KHALID, Khalizani and KHALID, Khalisanni. Transesterification of Palm Oil for the Production of Biodiesel. In: American Journal of Applied Sciences, 2011. Vol. 8, p. 805.
- [26] KNOTHE, Gerhard. Biodiesel fuel quality and the astm standard. In: Palmas, 2010. Vol. 31, p. 164.
- [27] DUZ, Zahir; SAYDUT, Abdurrahman and OZTURK, Gulsen. Alkali catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation. In: Fuel Processing Technolog, 2011. Vol. 92, p. 310.
- [28] ARBELÁEZ MARÍN, Ángela María y RIVERA QUIROZ, Marcela Patricia. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiesel a partir de algunos aceites vegetales colombianos. Proyecto de grado para optar al título de Ingenieras de procesos. Medellín: Universidad Efait. Escuela de Ingeniería, 2007. p. 15-44.
- [29] DWIVEDI, Gaurav and SHARMA, Mahendra. Experimental investigation on thermal stability of Pongamia Biodiesel by thermogravimetric analysis. In: Egyptian of petroleum, 2016. Vol. 25, p. 33-34.
- [30] GUTIERREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. México: McGraw-Hill Interamericana, 2008. p. 417. ISBN-10:970-10-6526-3.
- [31] GIAKOUMIS, Evangelos. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. In: Renewable Energy, 2018. Vol. 126, p. 403-419.
- [32] CANAKCI, M and SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. In: Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008. Vol 35, p. 431-441.
- [33] VERMA, Puneet and SHARMA, M.P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. Vol. 62, p. 1063-1071.

- [34] GARCÍA, Segundo, *et al.* Physicochemical properties of oil and biodiesel produced from *Jatropha curcas* L. in the province of Manabí, Ecuador. In: *Rev. Cubana de Química*, 2018. Vol. 30, p. 149-152.
- [35] ATABANI, A and CESAR, A. *Calophyllum inophyllum* L. A prospective non-edible biodiesel feedstock. Study of biodiesel production, properties, fatty acid composition, blending and engine performance. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. Vol. 37, p. 644-655.
- [36] ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay. Biodiesel from vegetable oils. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. Vol. 31, p. 446-471.
- [37] SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. and TONGURAI C. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. In: *FUEL*, 2010. Vol. 89, p. 2140-2144.
- [38] CHAI, Ming, *et al.* Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. In: *Fuel Processing Technology*, 2014. Vol. 125, p. 106-113.
- [39] HAJAMINI, Zahra, *et al.* Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation. In: *Applied Thermal Engineering*, 2016. Vol 94, p. 141-150.
- [40] MAZO, Paula, *et al.* Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional vs microondas. In: *Scientia et Technica Año XIII*, 2007. Vol. 35, p. 461-465.
- [41] DORADO, M.P, *et al.* Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. In: *Energy and Fuels*, 2004. Vol.18, p. 1457-1462.
- [42] NIKHOM, Ruamporn and TONGURAI, Chakrit. Production development of ethyl ester biodiesel from palm oil using a continuous deglycerolisation process. In: *Fuel*, 2014. Vol. 117, p. 926-931.

- [43] METAWEA, Rodaina, *et al.* Process intensification of the transesterification of palm oil to biodiesel in a batch agitated vessel provided with mesh screen extended baffles. In: *Energy*, 2018. Vol. 158, p. 111-120.
- [44] MENDOW, G.; VEIZAGA, N. and QUERINI, C. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. In: *Bioresource Technology*, 2011. Vol. 102, p. 6385–6391.
- [45] YUSUP, Suzana and ALI KHAN, Modhar. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. In: *Biomass and bioenergy*, 2010. Vol. 34, p. 1500-1504.
- [46] SILITONGA, A.S. *et al.* Pilot-scale production and the physicochemical properties of palm and *Calophyllum inophyllum* biodiesels and their blends. In: *Journal of Cleaner Production*, 2016. Vol. 126, p. 654-666.
- [47] SANI, S., *et al.* Determination of physico chemical properties of biodiesel from *Citrullus lanatus* seeds oil and diesel blends. In: *Industrial Crops & Products*, 2018. Vol. 122, p. 702-708.
- [48] KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR, Subrata and MUKHERJEE, Souti. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. In: *Bioresource Technology*, 2010. Vol. 101, p.7201-7210.
- [49] PLATA, Vladimir, *et al.* Improvement of Palm Oil Biodiesel Filterability by Adsorption Methods. In: *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015. Vol. 92, p. 893-894.
- [50] DE L. SILVA, António, *et al.* Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. In: *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 2015. Vol. 7, p. 21-27.
- [51] ORTIZ, María, *et al.* Obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq). Aplicación del método de ruta ascendente. In: *Acta Universitaria*, 2016. Vol. 26, p. 3-9.

[52] LAFONT, Jennifer; PAÉZ, Manuel y TORRES, Yudi. Análisis Químico de Mezclas Biodiesel de Aceite de Cocina Usado y Diesel por Espectroscopia Infrarroja. In: Información Tecnológica, 2011. Vol. 22, p. 35-41.

[53] PLATA, Vladimir; MARADEI-GAUTHIER, Paola and KAFAROV, Viatcheslav. Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. In: Fuel, 2015. Vol. 144, p. 132.

BIBLIOGRAFÍA

ABDULLAH, *et al.* Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. In: Sustainable Environment Research, 2017. Vol. 27, p. 291- 292.

AGARWAL, A. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, 2007. Vol. 33, p. 233-248.

AHMAD, Moghis. Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications. Elsevier Science Ltd, 2017. p. 312-316. ISBN 978-0-12-809521-8.

AKINFALABI, Shehu-Ibrahim *et al.* Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. In: Renewable Energy, 2017. Vol. 111, p. 3.

ARBELÁEZ MARÍN, Ángela María y RIVERA QUIROZ, Marcela Patricia. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiesel a partir de algunos aceites vegetales colombianos. Proyecto de grado para optar al título de Ingenieras de procesos. Medellín: Universidad Efait. Escuela de Ingeniería, 2007. p. 15-44.

ARORA, R; TOOR, A and Wanchoo, R. Esterification of High Free Fatty Acid Rice Bran Oil: Parametric and Kinetic Study. In: Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2016. Vol. 29, p. 618-620.

ATABANI, A and CESAR, A. Calophyllum inophyllum L. A prospective non-edible biodiesel feedstock. Study of biodiesel production, properties, fatty acid composition, blending and engine performance. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. Vol. 37, p. 644-655.

AVELLANEDA VARGAS, Fredy Augusto. 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. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departamento de ingeniería química, 2010. p. 13-133.

CANAKCI, M and SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. In: Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008. Vol 35, p. 431-441.

CHABUKSWAR, Deepak; KAUR, Parminder and GAIKAR, Vilas. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using Heterogeneous Sulfonated Microcrystalline Cellulose Catalyst and Its Comparison with H₂SO₄ Catalyzed Reaction. In: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. Vol. 52, p. 7319-7321.

CHAI, Ming, *et al.* Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. In: Fuel Processing Technology, 2014. Vol. 125, p. 106-113.

CUDJOE AHIEKPOR, Julius. Optimization of factors affecting the production of biodiesel from crude palm kernel oil and ethanol. In: International Journal of Energy and Environment, 2010. Vol. 1, p. 676-680.

DE L. SILVA, António, *et al.* Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. In: Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 2015. Vol. 7, p. 21-27.

DORADO, M.P, *et al.* Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. In: Energy and Fuels, 2004. Vol.18, p. 1457-1462.

DUZ, Zahir; SAYDUT, Abdurrahman and OZTURK, Gulsen. Alkali catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation. In: Fuel Processing Technology, 2011. Vol. 92, p. 310.

DWIVEDI, Gaurav and SHARMA, Mahendra. Experimental investigation on thermal stability of Pongamia Biodiesel by thermogravimetric analysis. In: Egyptian of petroleum, 2016. Vol. 25, p. 33-34.

Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. Información Estadística Sector Biocombustibles. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018).

Disponible en http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm.

Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. Con cifras récord, agroindustria de palma de aceite contribuye a incremento exportador en 2017. [En línea]. 2017. (Recuperado en 22 julio 2018). Disponible en <http://web.fedepalma.org/con-cifras-record-agroindustria-de-palma-de-aceite-contribuye-a-incremento-exportador-en-2017>

Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. La palma de aceite en Colombia. [En línea]. 2018. (Recuperado en 31 enero 2018). Disponible en <http://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>

FENG, Yaoyao, *et al.* Transesterification of palm oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid as high-efficient and eco-friendly catalyst. In: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. Vol. 25, p. 2.

GARCÍA, Segundo, *et al.* Physicochemical properties of oil and biodiesel produced from *Jatropha curcas* L. in the province of Manabí, Ecuador. In: Rev. Cubana de Química, 2018. Vol. 30, p. 149-152.

GARCÍA-MARTIN, Juan, *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. Performance as a fuel on a TDI diesel engine. In: Renewable Energy, 2018. Vol. 125, p. 546.

GIAKOUMIS, Evangelos. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. In: Renewable Energy, 2018. Vol. 126, p. 403-419.

GU, Jiahui, *et al.* Biodiesel production from palm oil and mixed dimethyl/diethyl carbonate with controllable cold flow properties. In: Fuel, 2018. Vol. 216, p. 781.

GUTIERREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. México: McGraw-Hill Interamericana, 2008. p. 417. ISBN-10:970-10-6526-3.

HAJAMINI, Zahra, *et al.* Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation. In: Applied Thermal Engineering, 2016. Vol 94, p. 141-150.

ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay. Biodiesel from vegetable oils. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. Vol. 31, p. 446-471.

KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR, Subrata and MUKHERJEE, Souti. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. In: Bioresource Technology, 2010. Vol. 101, p.7201-7210.

KHALID, Khalizani and KHALID, Khalisanni. Transesterification of Palm Oil for the Production of Biodiesel. In: American Journal of Applied Sciences, 2011. Vol. 8, p. 805.

KNOTHE, Gerhard. Biodiesel fuel quality and the astm standard. In: Palmas, 2010. Vol. 31, p. 164.

LAFONT, Jennifer; PAÉZ, Manuel y TORRES, Yudi. Análisis Químico de Mezclas Biodiesel de Aceite de Cocina Usado y Diesel por Espectroscopia Infrarroja. In: Información Tecnológica, 2011. Vol. 22, p. 35-41.

LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuierilla en la obtención de biodiesel. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ingeniería y agricultura. Ingeniería química, 2003. P 16.

MAZO, Paula, *et al.* Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional vs microondas. In: Scientia et Technica Año XIII, 2007. Vol. 35, p. 461-465.

MENDOW, G.; VEIZAGA, N. and QUERINI, C. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. In: Bioresource Technology, 2011. Vol. 102, p. 6385–6391.

METAWEA, Rodaina, *et al.* Process intensification of the transesterification of palm oil to biodiesel in a batch agitated vessel provided with mesh screen extended baffles. In: *Energy*, 2018. Vol. 158, p. 111-120.

MOSAROF, M., *et al.* Implementation of palm biodiesel based on economic aspects, performance, emission, and wear characteristics. *Energy Conversion and Management*, 2015. Vol. 105, p. 618.

MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In: *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant*, 2009. Vol. 45, p. 260-266.

NDUWAYEZU, Jean, *et al.* Biodiesel production from unrefined palm oil on pilot plant scale. In: *Science Publishing Group*, 2015. Vol. 4, p. 14.

NIKHOM, Ruamporn and TONGURAI, Chakrit. Production development of ethyl ester biodiesel from palm oil using a continuous deglycerolisation process. In: *Fuel*, 2014. Vol. 117, p. 926-931.

OJEDA SILVA, Oscar Javier y PATIÑO ALVAREZ, Iveth Zoraya. Estudio comparativo del proceso de producción de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de microalgas sintético y de palma, y caracterización del biodiesel producido. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2010. p. 16-41.

ORTIZ, María, *et al.* Obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq). Aplicación del método de ruta ascendente. In: *Acta Universitaria*, 2016. Vol. 26, p. 3-9.

PASQUALINO, Jorgelina Cecilia. *Cynara cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Tesis doctoral en ingeniería química. Tarragona: Universidad Rovira I Virgili. Departament of Chemical Engineering. 2006. p, 37-39.

PLATA, Vladimir, *et al.* Improvement of Palm Oil Biodiesel Filterability by Adsorption Methods. In: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015. Vol. 92, p. 893-894.

PLATA, Vladimir; MARADEI-GAUTHIER, Paola and KAFAROV, Viatcheslav. Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. In: Fuel, 2015. Vol. 144, p. 132.

RINCON, Sandra and MARTINEZ, Daniel. An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry. In: Palmas, 2009. Vol. 30, p. 12.

SANI, S., *et al.* Determination of physico chemical properties of biodiesel from *Citrullus lanatus* seeds oil and diesel blends. In: Industrial Crops & Products, 2018. Vol. 122, p. 702-708.

SANTORI Giulio, *et al.* A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. Applied Energy, 2012. Vol. 92, p. 109.

SILITONGA, A.S. *et al.* Pilot-scale production and the physicochemical properties of palm and Calophyllum inophyllum biodiesels and their blends. In: Journal of Cleaner Production, 2016. Vol. 126, p. 654-666.

SKRBIC, Biljana; PREDOJEVIC, Zlatica and DURISIC-MLADENOVIC, Natasa. Esterification of sludge palm oil as a pretreatment step for biodiesel production. In: Waste Management & Research, 2015. Vol. 33, p. 723-729.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. and TONGURAI C. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. In: FUEL, 2010. Vol. 89, p. 2140-2144.

Vanguardia.com. Biocombustibles al 10% en todo el país. [En línea]. 2018. (Recuperado en 15 Marzo 2018). Disponible en <http://www.vanguardia.com/economia/nacional/426227-biocombustibles-al-10-en-todo-el-pais>

VERMA, Puneet and SHARMA, M.P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. Vol. 62, p. 1063-1071.

YUSUP, Suzana and ALI KHAN, Modhar. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. In: Biomass and bioenergy, 2010. Vol. 34, p. 1500-1504.

ANEXOS

ANEXO A. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 5444

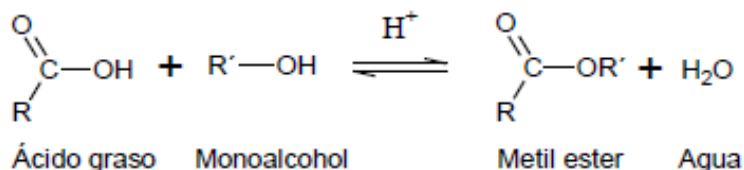
Biodiesel para uso en motores diésel. Especificaciones.

Propiedad	Unidades	Requisito	Métodos de ensayo
Densidad a 15°C	kg/m ³	850-900	ASTM D4052
Número de cetano	cetanos	47 mínimo	ASTM D613
Viscosidad (cinemática a 40°C)	mm ² /s	1.9-6.0	ASTM D445
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E203
Contaminación total	mg/kg	24 máximo	EN 12662
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D93
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0.2 máximo	ISO 14110
Corrosión en lámina de cobre	Unidad	Clase 1	ASTM D130
Estabilidad a la oxidación	Horas	6 mínimo	EN 14112
Estabilidad térmica	% Reflectancia	70 % mínimo	ASTM D6468
Cenizas sulfatadas	% en masa	0.02 máximo	ASTM D874
Destilación (PFE)	°C	360 máximo	ASTM D86
Número ácido	mg de KOH/g	0.5 máximo	ASTM D664
Índice de yodo	gryodo/100gr	120 máximo	EN 14111
Punto de fluidez	°C	Reportar	ASTM D97
Temperatura de Obturación del filtro (CFPP)	°C	Reportar	ASTM D6371
Punto de nube/enturbiamiento	°C	Reportar	ASTM D2500
Carbón residual	% en masa	0.3 máximo	ASTM D4530
Contenido de fósforo	mg/kg	10.0 máximo	ASTM D4951
Contenido de Na + K	mg/kg	5.0 máximo	ASTM D5863
Contenido de Ca + mg	mg/kg	5.0 máximo	ASTM D5863
Contenido de éster	% en masa	96.5 mínimo	EN 14103
Contenido de alquil éster de ácido linoleico	% en masa	12.0 máximo	EN 14103
Glicerol libre	% en masa	0.02 máximo	ASTM D6584
Glicerol total	% en masa	0.25 máximo	ASTM D6584
Contenido de Monoglicéridos	% en masa	0.80 máximo	ASTM D6584
Contenido de Diglicéridos	% en masa	0.20 máximo	ASTM D6584
Contenido de Triglicéridos	% en masa	0.20 máxima	ASTM D6584

ANEXO B. REACCIÓN DE PRE-ESTERIFICACIÓN ÁCIDA

La reacción de pre-esterificación es lenta, demanda grandes cantidades de alcohol, requiere temperaturas y los catalizadores ácidos más utilizados son ácido sulfúrico, sulfónico, clorhídrico y fosfórico [6]. A continuación, se presenta la respectiva reacción global:

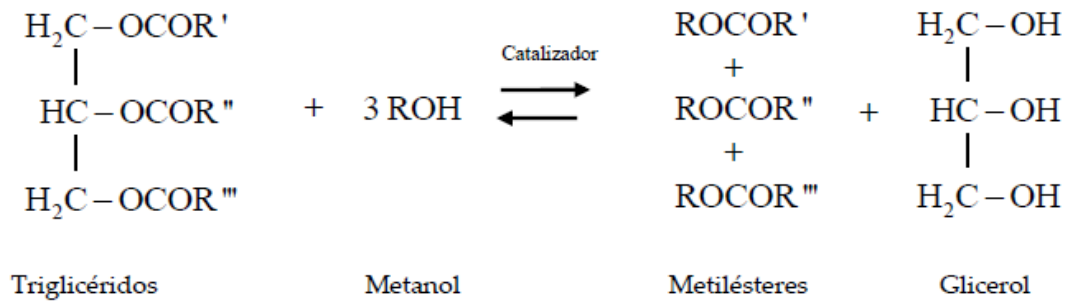
Reacción Global [40]



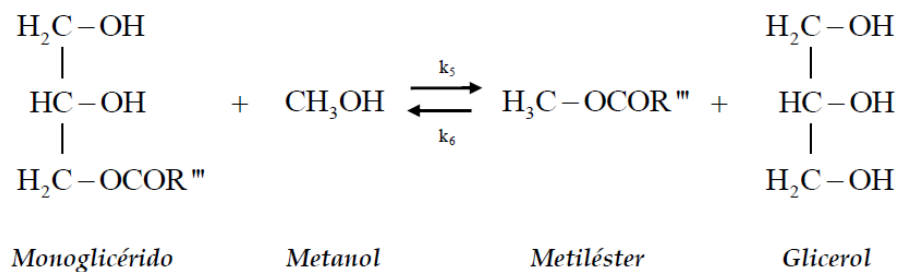
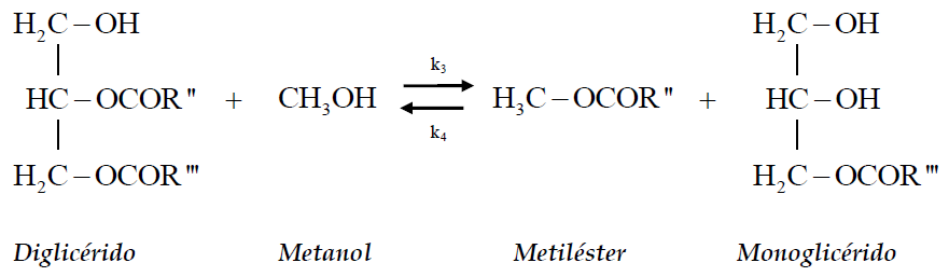
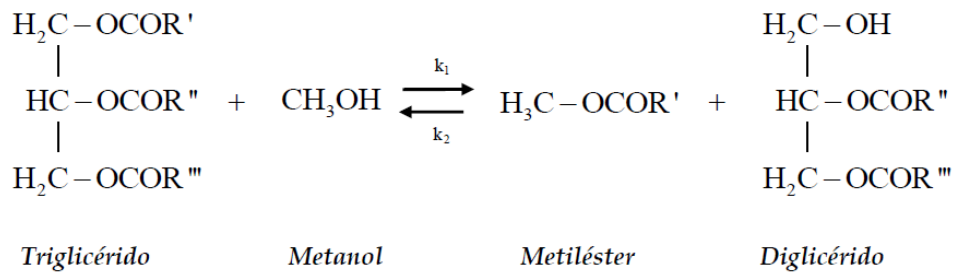
ANEXO C. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ÁCIDA

La transesterificación ocurre en una secuencia de tres reacciones reversibles en las que se producen tres moles de FAME y 1 mol de glicerol por cada mol de TAG y 3 moles de alcohol. Los respectivos alquilésteres son convertidos a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol [20]. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción, por lo tanto, éstas fases pueden ser separadas mediante decantación o centrifugación. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores comúnmente usados, puesto que estos hidróxidos presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que representa reactores económicos y de menor tamaño [21,22].

Reacción Global [6]



Etapas de reacción [6]



ANEXO D. NORMA UNE EN ISO 660: MEDICIÓN DE ÍNDICE DE ACIDEZ

El índice de acidez (IA) total se define como la cantidad total de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio (KOH), necesaria para neutralizar todos los constituyentes ácidos presentes en 1 g de muestra.

Preparación de la solución patrón: Se disuelven 7 gramos de KOH en 1000 ml de etanol con 5 días de anterioridad (KOH/Etanol 0.1mol/L).

Medición de la concentración de la solución patrón: Se miden 23 ml de metil-isobutil cetona, se añaden 4 gotas de fenolftaleína y se neutraliza con la solución patrón mediante la utilización de una bureta. Posteriormente se prepara el patrón disolviendo aproximadamente 0.05 a 0.1 g de ácido benzoico en la solución de metil-isobutil cetona neutralizada y se halla el punto de neutralización. Finalmente se calcula la concentración del patrón mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{] Solución patrón} = \frac{1000 * m}{122.1 * V}$$

Donde m es la masa del ácido benzoico (g) y V el volumen en ml de la solución de KOH usada.

Medición del IA: Se miden 25 ml de 2-propanol, se añaden 4 gotas de fenolftaleína y se neutraliza con la solución patrón mediante la utilización de una bureta. Posteriormente se pesan aproximadamente 5 g de la muestra de interés (ACP, APP, BP) y se agrega el 2-propanol ya neutralizado, para finalmente neutralizar ésta solución con la solución patrón KOH/Etanol y utilizar la siguiente ecuación:

$$IA = \frac{56.1 * V * C}{m}$$

Donde V es el volumen en ml de la solución patrón de KOH usada, m la masa en gramos de la porción de ensayo y C concentración exacta (mol/L) del patrón de KOH. Unidades del IA, mgKOH/gAceite.

ANEXO E. NORMA NTC 335

Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de saponificación.

El índice de saponificación se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para saponificar 1 gramo de grasa bajo las condiciones especificadas en esta norma.

Como primera instancia se prepara una solución etanólica de hidróxido de potasio (0.5mol/l) y una solución volumétrica estándar de ácido clorhídrico (0.5 mol/l). Para preparar la porción de ensayo se pesan 2 g de la muestra, con aproximación de 5 mg en un matraz cónico.

Para la determinación, se añaden a la porción de ensayo, con una pipeta de 25.0 ml de la solución etanólica de hidróxido de potasio y algunas ayudas de ebullición. Se conecta un condensador de reflujo al matraz, se coloca este sobre un dispositivo de calentamiento y se deja ebullición ligeramente, agitando esporádicamente, por 1 h o 2 h, en el caso de aceites y grasas que tengan un punto de fusión alto y que sean difíciles de saponificar.

Luego se añaden a la solución caliente de 0.5 a 1 ml de solución fenolftaleína (10 g/l solución en 95% (V/V) etanol) y se titula con la solución volumétrica de ácido clorhídrico estándar hasta que desaparezca el color rosa indicador. Si la solución está muy coloreada, se usan de 0.5 a 1 ml de solución de azul de metileno (20 g/l solución en 95% (V/V) etanol).

Finalmente se realiza un ensayo en blanco siguiendo el procedimiento especificado anteriormente para la determinación con 25.0 ml de solución etanólica de hidróxido de potasio, pero omitiendo la porción de ensayo. El IS se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) * c * 56.1}{m}$$

Donde V_0 es el volumen en ml, de la solución volumétrica normalizada de ácido clorhídrico que se usa para el ensayo en blanco; V_1 es el volumen, en ml, de la solución volumétrica normalizada de ácido clorhídrico que se usa para la determinación; c es la concentración exacta en moles/l de la solución volumétrica estándar de ácido clorhídrico y m es la masa en g, de la porción de ensayo.

ANEXO F. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA REACCIÓN DE PRE-ESTERIFICACIÓN

Los cálculos que se presentan a continuación corresponde a la reacción de pre-esterificación del experimento 1 (RM:ACP 4:1, 0.4% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$), los cuales se realizaron de igual forma tanto para las pruebas preliminares como para todas las pruebas del diseño experimental.

$$50.0850\text{g ACP} * \frac{1 \text{ mol ACP}}{849.1929 \text{ g ACP}} * \frac{6 \text{ mol M}}{1 \text{ mol ACP}} * \frac{32.04 \text{ g M}}{1 \text{ mol M}} * \frac{1 \text{ ml M}}{0.792\text{g M}}$$

$$= 9.54 \text{ ml M}$$

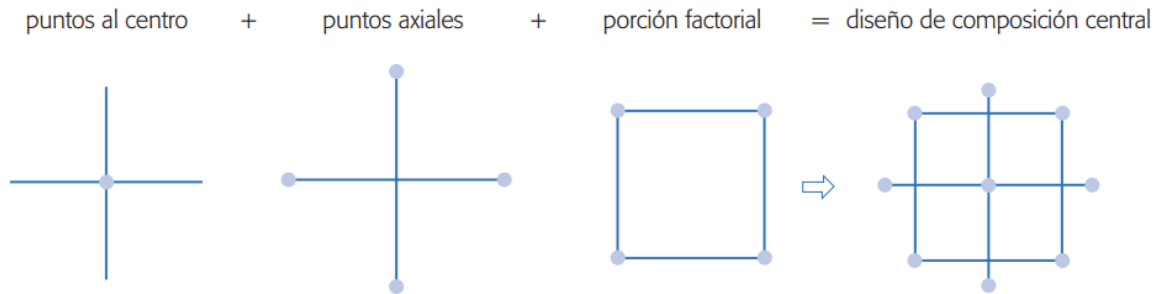
$$50.0850\text{g ACP} * \frac{0.6\text{gH}_2\text{SO}_4}{100\text{g H}_2\text{SO}_4} * \frac{100\text{g H}_2\text{SO}_4}{97\text{g puros}} = 0.2065 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

ANEXO G. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se aplica el diseño de experimento central compuesto tanto para la reacción de pre-esterificación como para la reacción de transesterificación, el cual se compone de tres tipos de puntos:

- Diseño factorial 2^k (porción factorial).
- Réplicas al punto central.
- Dos puntos axiales sobre cada eje a una distancia α del origen (porción axial).

La manera en que se ensamblan los tres tipos de puntos y el DCC resultante se muestra en la siguiente figura [30]:



Con k factores el número total de corridas experimentales es $N = 2k + 2k + n_0$. El número de corridas al centro (n_0) y la distancia de los puntos axiales (α) deben escogerse de manera adecuada, dependiendo de las propiedades que se quieren en el DCC, especialmente la rotabilidad y la precisión uniforme. Para un diseño rotable y de precisión uniforme o cercanamente uniforme, se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\alpha = (F)^{1/4}, \text{ donde } F = 2^k \quad n_0 = \lambda_4(\sqrt{F} + 2)^2 - F - 2k$$

El valor de la constante λ_4 dado el número de factores k , se obtiene de la siguiente tabla [30]:

1	2	3	4	5	6	7	8
λ_4	0.7844	0.8385	0.8704	0.8918	0.9070	0.9184	0.9274

En definitiva, la totalidad de los experimentos se compone de la porción factorial (niveles alto y bajo), las réplicas del punto central y los puntos axiales, los cuales se determinan con las siguientes ecuaciones [53]:

$$\pm\alpha = \frac{X_i - X_0}{X}; X = \frac{(+)-(-)}{2}; X_0 = \frac{(+)+(-)}{2}$$

Donde X_i es el valor del punto axial, para el valor de α hallado y (+) y (-) son los niveles alto y bajo de la porción factorial, respectivamente.

Para este proyecto, tanto para la reacción de pre-esterificación como para la reacción de transesterificación se tienen en cuenta dos factores ($k=2$), relación molar metanol: aceite y cantidad de catalizador. Por lo tanto, para ambos casos se obtienen cinco réplicas al punto central, cuatro experimentos para la porción factorial y cuatro experimentos para la porción axial, teniendo un total de trece tratamientos por diseño. Cabe mencionar que para ambos casos $\alpha = 1.4142$ y $\lambda_4 = 0.7844$. Los trece experimentos para la reacción de pre-esterificación y para la reacción de transesterificación se muestran en las tablas presentes a continuación.

Tratamientos del diseño experimental para la reacción de pre-esterificación.

	Experimento	RM:ACP	% $\text{pH}_2\text{SO}_4/\text{pACP}$
Porción factorial	1	4.00	0.40
	2	6.00	0.40
	3	4.00	0.60
	4	6.00	0.60
Porción Axial	5	3.50	0.50
	6	6.50	0.50
	7	5.00	0.30
	8	5.00	0.70
Réplicas al punto central	9	5.00	0.50
	10	5.00	0.50
	11	5.00	0.50
	12	5.00	0.50
	13	5.00	0.50

Tratamientos del diseño experimental para la reacción de transesterificación.

	Experimento	RM:APP	% pKOH/pAPP
Porción factorial	1	5.00	0.50
	2	7.00	0.50
	3	5.00	0.70
	4	7.00	0.70
Porción Axial	5	4.50	0.60
	6	7.50	0.60
	7	6.00	0.45
	8	6.00	0.75
Réplicas al punto central	9	6.00	0.60
	10	6.00	0.60
	11	6.00	0.60
	12	6.00	0.60
	13	6.00	0.60

ANEXO H. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

A continuación, se presentan los cálculos correspondientes a la reacción de transesterificación del experimento 1 (RM:APP 5:1, 0.5% pKOH/pAPP), los cuales se realizaron de la misma manera tanto para las pruebas preliminares como para todas las pruebas del diseño experimental.

$$50.1537\text{g APP} * \frac{1 \text{ mol APP}}{849.1929 \text{ g ACP}} * \frac{5 \text{ mol M}}{1 \text{ mol APP}} * \frac{32.04 \text{ g M}}{1 \text{ mol M}} * \frac{1 \text{ ml M}}{0.792\text{g M}}$$

$$= 11.95 \text{ ml M}$$

$$50.1537\text{g APP} * \frac{0.50\text{g KOH}}{100\text{g KOH}} * \frac{100\text{g KOH}}{85 \text{ puros}} = 0.2950\text{g KOH}$$

$$50.1537\text{g APP} * \frac{0.6092\text{mg KOH}}{1\text{g APP}} * \frac{1\text{g KOH}}{10^3\text{mg KOH}} = 0.031\text{g KOH (Exceso)}$$

$$\text{KOH}_{\text{TOTAL}} = 0.2950\text{ g KOH} + 0.031\text{g KOH}$$

$$\text{KOH}_{\text{TOTAL}} = 0.3256\text{g}$$

Cabe resaltar que se midió el IA del aceite pre-esterificado usado para obtener cada muestra de biodiesel, el cual corresponde a la mejor combinación de la reacción de pre-esterificación. Este IA es aproximadamente igual ya que se realiza a las mismas condiciones y dicho valor se utiliza para calcular el KOH en exceso.

ANEXO I. NORMA UNE EN 14103

Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linoleico.

El propósito de esta norma es determinar el contenido de éster de los ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) destinados al uso como biocombustible puro o como un componente de mezclas destinadas a calefacción o a combustible diésel.

Se determina el porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos presente en la muestra mediante cromatografía en fase gaseosa, utilizando calibración interna (heptadecanoato metílico).

El heptadecanoato metílico comprende una disolución a 10 mg/ml; se pesan con precisión 500 mg de heptadecanoato metílico, se llevan a un matraz aforado de 50 ml y se enrasa con heptano. Para la preparación de la muestra que se usa para el análisis cromatográfico, se pesan con precisión 250 mg de muestra y se introducen

en un vial de 10 ml, a continuación, se añaden 5 ml de la disolución de heptadecanoato metílico utilizando una pipeta volumétrica.

El contenido de éster, C, expresado como fracción de masa en tanto por ciento, se calcula utilizando la siguiente ecuación:

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

Donde $\sum A$ es el área total de los picos desde el éster metílico de C₁₄ hasta el de C_{24:1}; A_{EI} es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico; C_{EI} es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mg/ml; V_{EI} es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en ml; m es la masa de la muestra, en mg.

ANEXO J. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE PRE-ESTERIFICACIÓN

Experimento	RM:ACP	% p _H SO ₄ /pACP	Índice acidez mgKOH/gACP	% Rendimiento
1	4.00	0.40	1.14	90.9
2	6.00	0.40	0.84	93.4
3	4.00	0.60	1.13	93.7
4	6.00	0.60	0.76	93.4
5	3.50	0.50	1.38	89.3
6	6.50	0.50	0.69	88.3
7	5.00	0.30	1.31	94.9
8	5.00	0.70	1.23	93.5
9	5.00	0.50	0.99	93.6
10	5.00	0.50	0.99	93.8
11	5.00	0.50	0.92	93.6
12	5.00	0.50	0.92	93.7
13	5.00	0.50	0.98	96.0

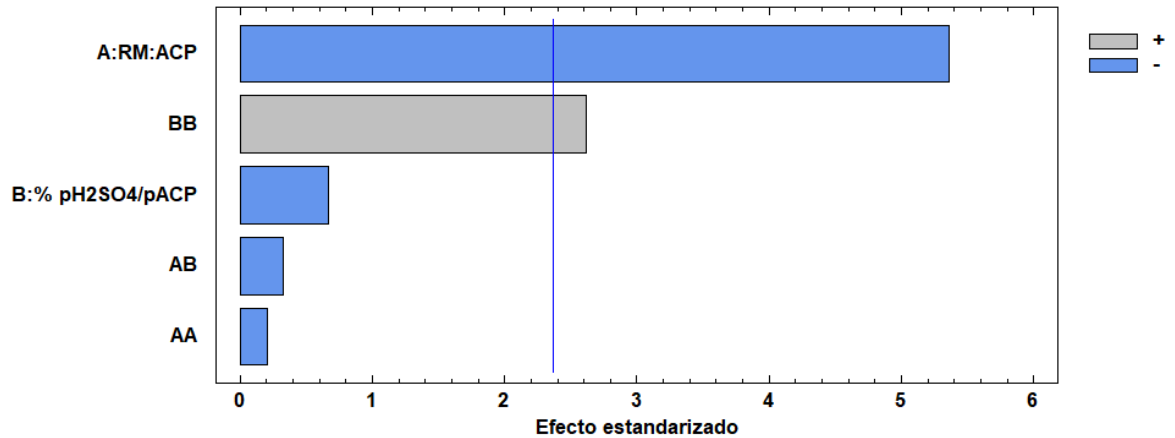
*Se tomó como resultado de las condiciones del punto central, el promedio de las 5 réplicas.

Análisis de varianza (ANOVA) para el índice de acidez del aceite pre-esterificado de palma.

	Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales	A RM:ACP	0.338967	1	0.338967	28.75	0.0011
	B % pH ₂ SO ₄ /pACP	0.00521132	1	0.00521132	0.44	0.5274
Interacciones	AA	0.000498971	1	0.000498971	0.04	0.8429
	AB	0.0012638	1	0.0012638	0.11	0.7529
	BB	0.0805873	1	0.0805873	6.84	0.0347
Error total		0.082521	7	0.0117887		
Total (corregido)		0.512136	12			

En el análisis de varianza ANOVA para el índice de acidez (IA) se observa el efecto de los parámetros en el resultado de este, dicho análisis expresa que para un valor de $P < 0.05$ indica que el parámetro es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95.0%. En este caso dos efectos arrojan un valor de P menor a 0.05 (valores en rojo), el parámetro A y la interacción BB, lo cual se observa de una forma más fácil en el diagrama de Pareto, en el que se percibe que los parámetros de color gris indican que su efecto aumenta el IA y los de color azul que lo disminuyen. En general se puede deducir que la mayoría de los efectos tienden a disminuir el IA, sin embargo, la RM:ACP tiene una participación más notable en el cambio de dicho resultado.

Diagrama de Pareto para el índice de acidez del aceite pre-esterificado de palma.

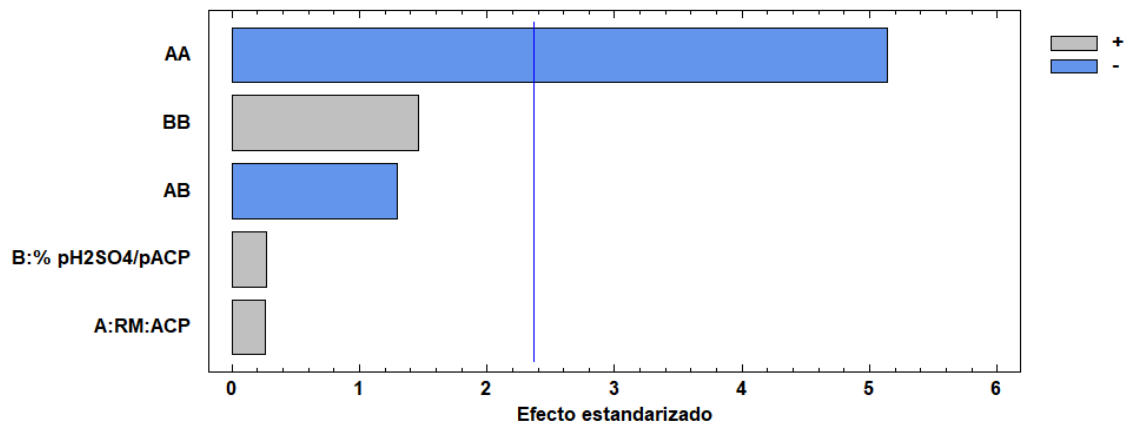


Análisis de varianza (ANOVA) para el rendimiento del aceite pre-esterificado de palma.

	Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales	A: RM:ACP	0,0771834	1	0,0771834	0,07	0,8044
	B: % p _{H2} SO ₄ /pACP	0,0840719	1	0,0840719	0,07	0,7960
Interacciones	AA	30,7513	1	30,7513	26,37	0,0013
	AB	1,96	1	1,96	1,68	0,2359
	BB	2,48356	1	2,48356	2,13	0,1878
Error total		8,16179	7	1,16597		
Total (corregido)		46,4123	12			

En el caso del rendimiento, según el análisis de varianza ANOVA presentado en la tabla anterior, un efecto arroja un valor de P menor a 0.05 (valor en rojo), es decir, la interacción AA (A, RM:ACP) tiene una influencia significativa en el rendimiento. Lo anterior se observa de una manera más sencilla en el diagrama de Pareto para el rendimiento, a su vez se puede deducir que tres parámetros tienden a aumentar este resultado, pero dos de ellos tienden a disminuirlo.

Diagrama de Pareto para el rendimiento del aceite pre-esterificado de palma.



ANEXO K. RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Experimento	RM:APP	% pKOH/pAPP	% FAME	% Rendimiento
1	5.00	0.50	96.55	85.0
2	7.00	0.50	98.22	86.1
3	5.00	0.70	97.60	82.8
4	7.00	0.70	93.00	77.5
5	4.50	0.60	96.64	83.1
6	7.50	0.60	98.41	83.3
7	6.00	0.45	98.60	87.0
8	6.00	0.75	97.50	84.1
9	6.00	0.60	97.62	87.9
10	6.00	0.60	97.90	87.2
11	6.00	0.60	98.92	86.0
12	6.00	0.60	98.81	87.9
13	6.00	0.60	98.90	87.5

*Se tomó como resultado de las condiciones del punto central, el promedio de las 5 réplicas.

Análisis de varianza (ANOVA) para el % FAME del biodiesel de palma.

	Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales	A:RM:APP	0,0217204	1	0,0217204	0,01	0,9066
	B:% pKOH/pAPP	4,11219	1	4,11219	2,80	0,1380
Interacciones	AA	4,61363	1	4,61363	3,14	0,1195
	AB	9,7969	1	9,7969	6,68	0,0363
	BB	2,11873	1	2,11873	1,44	0,2685
Error total		10,2701	7	1,46716		
Total (corregido)		30,2201	12			

Análisis de varianza (ANOVA) para el rendimiento del biodiesel de palma.

	Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales	A:RM:APP	1,91802	1	1,91802	0,88	0,3791
	B:% pKOH/pAPP	27,7558	1	27,7558	12,76	0,0091
Interacciones	AA	41,1199	1	41,1199	18,90	0,0034
	AB	10,24	1	10,24	4,71	0,0667
	BB	10,9785	1	10,9785	5,05	0,0595
Error total		15,2323	7	2,17604		
Total (corregido)		102,508	12			

Las tablas anteriores, presentan el análisis de varianza ANOVA para el FAME y el rendimiento, respectivamente. En donde se observa el efecto de los parámetros en el resultado de estos, dicho análisis expresa que para un valor de $P < 0.05$ indica que el parámetro es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95.0%. Para el caso del FAME, un efecto arroja un valor de P menor a 0.05 (valor en rojo). Una vez mencionado lo anterior, se puede observar en el diagrama de Pareto para el % FAME que efectivamente el parámetro con mayor participación en el resultado de este es la interacción AB, sin embargo, cabe resaltar que todos los efectos tienden a disminuir el FAME.

Por otro lado, en cuanto al rendimiento se obtiene que dos efectos tienen un valor de P menor a 0.05 (valores en rojo). Esto se puede evidenciar en el diagrama de Pareto para el rendimiento, el cual expresa de manera general que todos los parámetros tienden a disminuir el valor del rendimiento, sin embargo, el parámetro

B (% pKOH/pAPP) y la interacción AA (A, RM:APP) tienen una influencia más significativa en el resultado de esta variable de respuesta.

Diagrama de Pareto para el % FAME del biodiesel de palma.

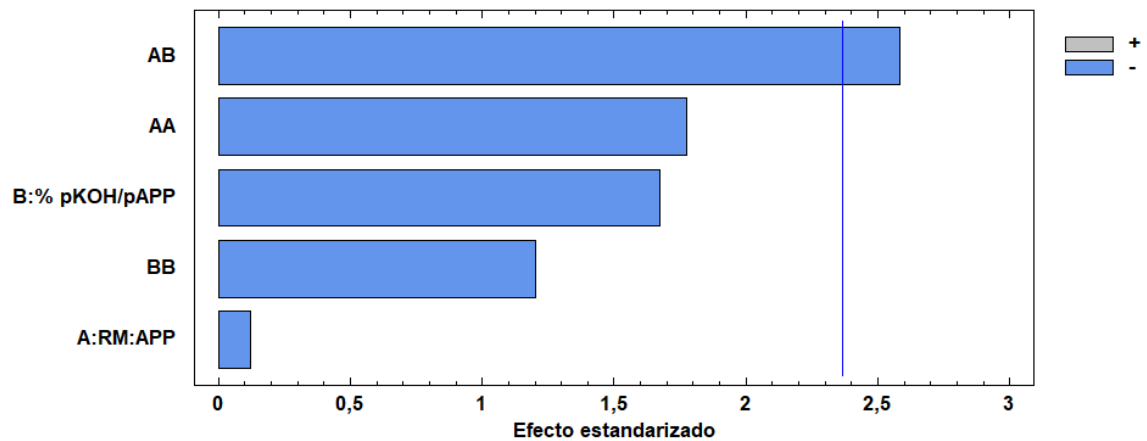
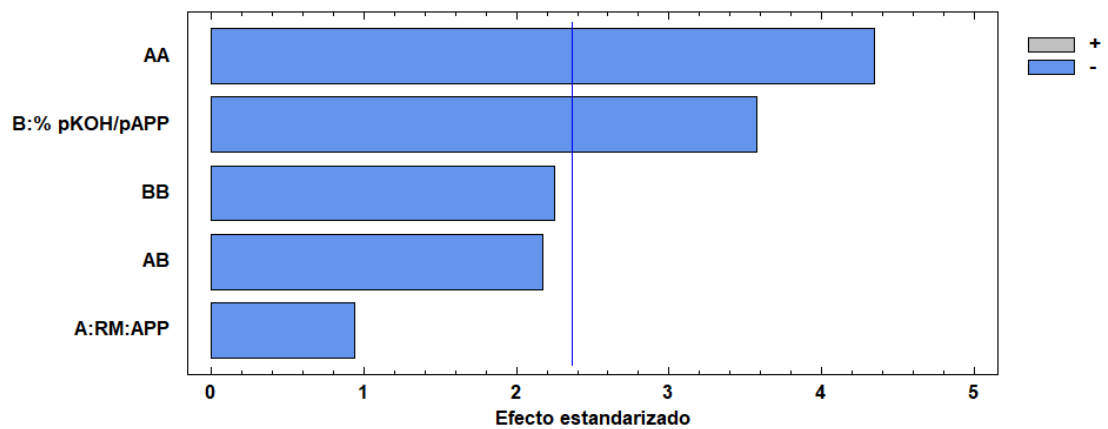
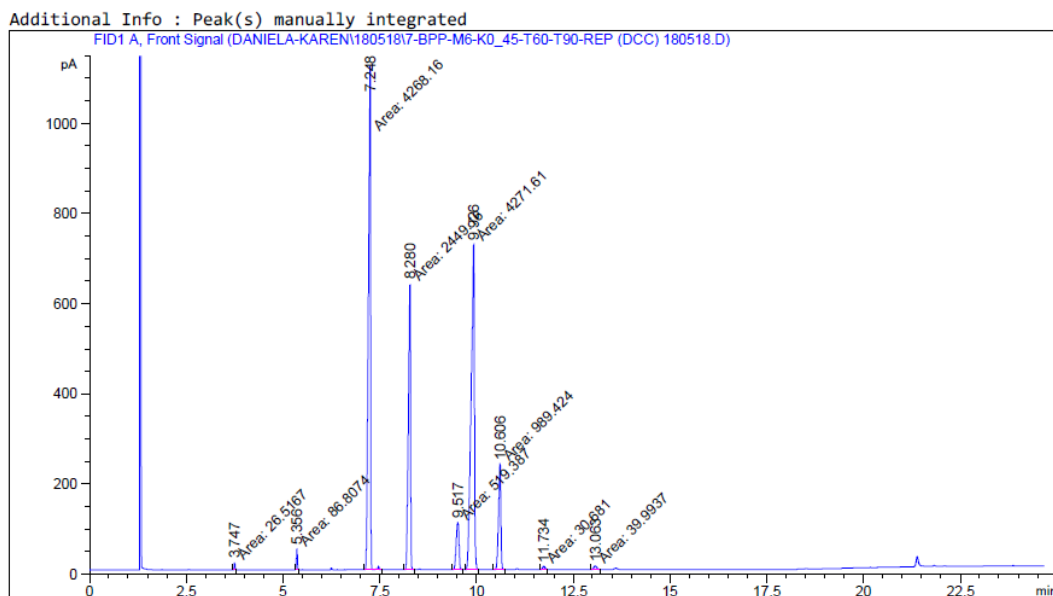


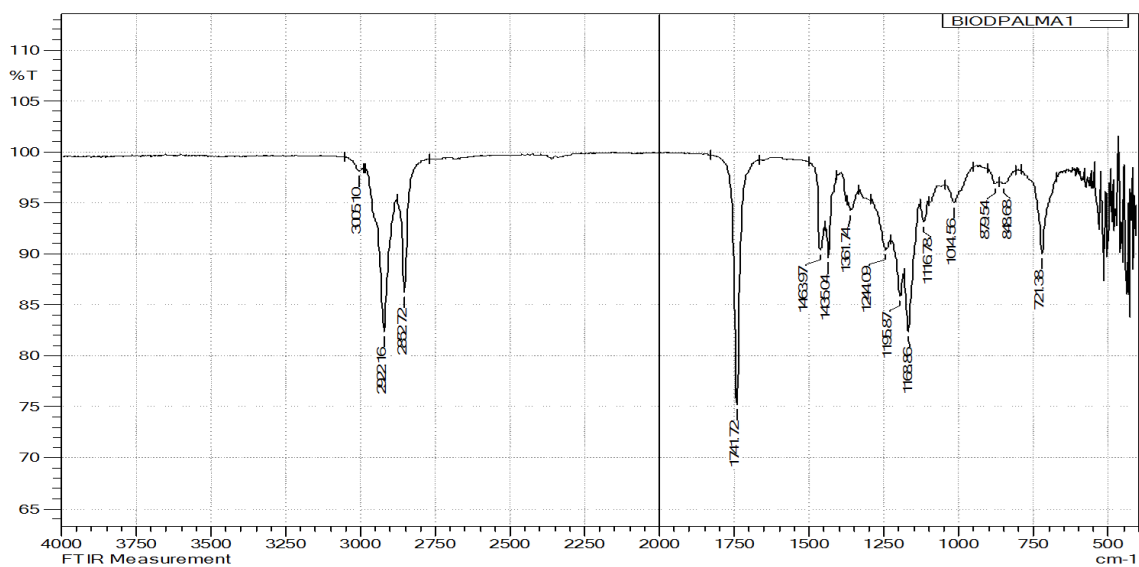
Diagrama de Pareto para el rendimiento del biodiesel de palma.



ANEXO L. CROMATOGRAMA DE LA PRUEBA SELECCIONADA DE BIODIESEL DE PALMA



ANEXO M. ESPECTRO FTIR DEL BIODIESEL DE PALMA



ANEXO N. EVIDENCIAS FOTOGRÁFICAS

Montaje experimental para la reacción de pre-esterificación y transesterificación.



Transformación de la materia prima (aceite crudo de palma, aceite pre-esterificado de palma y biodiesel de palma).



Decantación después de la reacción de pre-esterificación (fase superior impurezas y fase inferior aceite pre-esterificado de palma).



Decantación después de la reacción de transesterificación (fase superior biodiesel de palma y fase inferior glicerol).

