

Determinación del efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el
rendimiento del biodiesel

Deyanira Ferreira Beltrán

Trabajo de grado para optar por el título de: Magíster en Ingeniería Química

Directores

Dra. Maria Paola Maradei García

Doctora En Química

Dr. Vladimir Plata Chávez

Doctor En Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Maestría en Ingeniería Química
Bucaramanga

2020

Dedicatoria

Al único y soberano Dios, a quién debo todos mis triunfos y logros, por permitirme alcanzar cada meta propuesta y darme vida, felicidad y salud.

A mis Padres, **Raul & Clara**, por su constante apoyo y ayuda, esto es de ustedes y para ustedes. Gracias por creer en mí y animarme a seguir mis sueños.

A mis hermanas, por su acompañamiento durante cada etapa, por las alegrías, el cariño y el bullying... acá vamos y lo estamos logrando 😊.

A mi **Lukas**, mi fiel compañero en las noches de desvelo y trasnocho, porque con su carita siempre me motivó a seguir adelante, sin prisa, pero sin pausa.

A mis **amigos, compañeros** y todas aquellas personas que de una u otra manera aportaron en el desarrollo y avance de esta tesis, muchas veces, sólo con estar ahí para mí, aportaron en mi vida y me incitaron a continuar.

A todos ustedes, infinitas gracias, de seguro sin ustedes, esto no sería aún posible, y aquellos a quienes, sin nombrar, saben que este trabajo les pertenece tanto como a mí, gracias por todo.

Y bueno, el proceso continúa, porque el carrusel nunca se deja de girar.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por permitir una formación más para mi desarrollo profesional y personal.

A mis directores de tesis, los profes Paola y Vladimir, por su constante guía, consejos, apoyo y todo el tiempo invertido en cada paso de esta investigación y en el proceso de mi formación integral.

A todos los que siguen, son o han sido INTERFASE, que me acompañaron, guiaron y aguantaron durante mi tiempo con el grupo de investigación.

A la Universidad Santo Tomás, seccional Bucaramanga, por el soporte financiero que aportaron para el desarrollo de esta investigación.

A MinCiencias y la Gobernación de Santander, quienes mediante la convocatoria 771, permitieron y apoyaron la formación de mi talento humano y profesional al hacerme beneficiaria del crédito condonable.

Tabla de contenido

Introducción general	17
1. Objetivos.....	24
1.1. Objetivo general	24
1.2. Objetivos específicos.....	24
2. Capítulo I: Efecto del proceso de cocción sobre las propiedades de los aceites vegetales	25
2.1. Introducción.....	25
2.2. Metodología.....	30
2.2.1. Materia prima	30
2.2.2. Acondicionamiento de las muestras	30
2.2.3. Caracterizaciones.....	30
2.2.4. Análisis estadístico de los resultados.....	31
2.3. Resultados.....	31
2.3.1. Caracterización del proceso de cocción.....	31
2.3.2. Caracterización de los aceites.....	37
2.4. Conclusiones.....	52
3. Capítulo II: Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales de cocina sobre el rendimiento del biodiesel.....	54
3.1. Introducción.....	54
3.2. Teoría Quimiométrica.....	58
3.2.1. Modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales	58

3.2.2.	Validación cruzada	60
3.3.	Metodología.....	65
3.3.1.	Aceites residuales de cocina	65
3.3.2.	Biodiesel.....	66
3.3.3.	Análisis y modelamiento matemático.....	68
3.4.	Resultados.....	70
3.4.1.	Caracterizaciones de los ARC	70
3.4.2.	Producción de biodiesel.....	72
3.4.3.	Desarrollo del modelo predictivo del rendimiento de biodiesel a partir de ARC	75
3.4.4.	Estructuración del modelo predictivo de rendimiento de biodiesel a partir de propiedades de aceites residuales de cocina (ARC).....	83
3.5.	Conclusiones.....	84
3.6.	Recomendaciones	84
4.	Capítulo III: Efecto de los procesos de cocción sobre el rendimiento y propiedades del biodiesel de aceites residuales de cocina.....	85
4.1.	Introducción.....	85
4.2.	Metodología.....	87
4.2.1.	Materia prima y sus caracterizaciones.....	87
4.2.2.	Producción y purificación del biodiesel	88
4.2.3.	Caracterización del biodiesel.....	89
4.2.4.	Análisis y modelamiento matemático.....	91
4.3.	Resultados.....	92

4.3.1.	Efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el rendimiento de biodiesel.....	92
4.3.2.	Efecto de las propiedades de los arc sobre el rendimiento de biodiesel.....	98
4.3.3.	Producción y caracterización del biodiesel	100
4.3.4.	Efecto del rendimiento sobre las propiedades del biodiesel (viscosidad, poder calorífico y fames).....	104
4.4.	Conclusiones.....	106
4.5.	Recomendaciones	106
5.	Conclusiones generales.....	107
	Referencias bibliográficas	109
	Apéndices	120

Lista de Apéndices

Apéndice A: Encuesta realizada	120
Apéndice B: Modelo de relación entre el rendimiento y las propiedades fisicoquímicas del biodiesel	128

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la reacción de transesterificación, reactivos y productos.....	19
Figura 2. Análisis cuantitativo bajo ecuación de búsqueda específica: estudios relacionados.	22
Figura 2.1. Prácticas culinarias de los 12 establecimientos consultados (A: Criterios para disposición final del aceite; B: Equipo usado para la cocción).	35
Figura 2.2. Condiciones de almacenamiento usadas en los 12 establecimientos consultados (A: Tiempo de almacenamiento; B: Tipo de contenedor; C: Lugar de almacenamiento; D: Remoción de residuos de comida).....	36
Figura 2.3. Comparación del índice de acidez (IA) y porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados	40
Figura 2.4. Comparación del índice de peróxidos (IP) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados.....	41
Figura 2.5. Comparación del contenido de humedad (%H) y viscosidad dinámica (VD) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados.....	42
Figura 2.6. Dispersión de las muestras de aceites vírgenes (AV) y residuales (ARC) para el índice de acidez (A), índice de peróxidos (B), contenido de humedad (C) y viscosidad dinámica (D).	44
Figura 2.7. Comparación de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, viscosidad dinámica, contenido de humedad y viscosidad cinemática, entre aceite virgen (AV) y aceite residual (ARC) de 11 establecimientos consultados.....	45
Figura 2.8. Comparación por categorías (asaderos, comidas rápidas, pasabocas y restaurantes tradicionales) de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, viscosidad dinámica,	

contenido de humedad y viscosidad cinemática, para los aceites recolectados antes y después de su uso.	47
Figura 3.1. Validación cruzada utilizando el método dejar uno afuera.	61
Figura 3.2. Vista general de la variación encontrada en los valores de las propiedades fisicoquímicas y del rendimiento a partir de las cargas de correlación. Propiedades de los ARC y rendimiento de biodiesel.....	76
Figura 3.3. Vista general de la variación encontrada en los valores de cuatro propiedades fisicoquímicas y del rendimiento a partir de las cargas de correlación. Propiedades de los ARC consideradas y rendimiento de biodiesel.	77
Figura 3.4. Regresión del rendimiento de biodiesel con los valores de Y en la calibración y en la validación a partir de las propiedades fisicoquímicas de los 11 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga.....	78
Figura 3.5. Diagrama de influencia con T^2 – Hotelling en la abscisa y F-Residual en la ordenada para los 11 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga.	79
Figura 3.6. Correlación de cargas de la variación encontrada a partir de los datos de 10 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga.	80
Figura 3.7. Regresión del Rendimiento con los valores de Y en la calibración y en la validación cruzada a partir de las propiedades de las 10 muestras de ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga.	81
Figura 3.8. Valores de los coeficientes de regresión para el modelo propuesto usando 10 muestras de ARC y cuatro propiedades fisicoquímicas.....	82
Figura 4.1. Esquema de producción y purificación del biodiesel.	88

Figura 4.2. Efecto de las variables del proceso de cocción estudiadas sobre el rendimiento del biodiesel de acuerdo con la codificación asignada según el nivel de susceptibilidad; intervalo de mayor a menor (1) a (-1), respectivamente, para los 11 establecimientos consultados.....	97
Figura 4.3. Propiedades fisicoquímicas de los ARC vs el rendimiento de biodiesel para 11 establecimientos consultados.....	99
Figura 4.4. Propiedades fisicoquímicas (FAMES, poder calorífico y viscosidad) vs rendimientos del biodiesel.....	105

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Rangos óptimos sugeridos para la transesterificación de ARC.	29
Tabla 2.2. Resumen de las condiciones de cocción reportadas por los establecimientos establecimientos consultados.	12 33
Tabla 2.3. Composición de ácidos grasos de las muestras de aceites vírgenes (AV) y aceites residuales de cocina (ARC) recolectadas de los 12 establecimientos consultados.	38
Tabla 2.4. Composición común de ácidos grasos de aceites vegetales más usados.	38
Tabla 2.5. Comparación de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, índice de peróxido, contenido de humedad y viscosidad cinemática, de los aceites vírgenes y los aceites residuales recolectados en 11 establecimientos consultados.	43
Tabla 2.6. Composición de ácidos grasos de los aceites recolectados antes y después de su uso para los 11 establecimientos consultados.	49
Tabla 2.7. Coeficiente de correlación de Pearson entre las propiedades de los ARC obtenidos a partir de la información obtenida de los 11 establecimientos consultados.	50
Tabla 3.1. Resumen de principales estudios de producción de biodiesel a partir de ARC.	56
Tabla 3.2. Estrategia de regresión usada para el modelo de predicción de rendimiento en función de las propiedades fisicoquímicas de los ARC.	69
Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas de los ARC para las diferentes muestras de ARC recolectadas en la ciudad de Bucaramanga.	71
Tabla 3.4. Coeficiente de correlación de Pearson entre las propiedades fisicoquímicas de los ARC estudiadas.	72

Tabla 3.5. Rendimiento (RDTO) del biodiesel en función de tipo de establecimiento donde se recogió las muestras de ARC en la ciudad de Bucaramanga.....	73
Tabla 3.6. Valores límites máximos de las propiedades fisicoquímicas de los ARC propuestos para la producción de biodiesel.....	75
Tabla 4.1. Codificación de las variables de cocción estudiadas en el intervalo (1) a (-1) según su nivel de susceptibilidad sobre el rendimiento de biodiesel.....	94
Tabla 4.2. Caracterizaciones de los biodiesel producidos a partir de las muestras de ARC de 11 establecimientos consultados.....	101
Tabla 4.3. Caracterización fisicoquímica por tipo de establecimiento de los biodiesel producidos a partir de las muestras de ARC de 11 establecimientos consultados.	102
Tabla 4.4. Correlación de Pearson, Rendimiento vs propiedades del biodiesel.	104

Lista de Abreviaturas

ARC: Aceites Residuales de Cocina

AV: Aceites Vegetales

AGL: Ácidos Grasos Libres

IA: Índice de acidez

IP: Índice de peróxidos

H: Contenido de humedad

VD: Viscosidad dinámica

VC: Viscosidad cinemática

D: Densidad

PAG: Perfil de ácidos grasos

RDTO: Rendimiento de biodiesel

FAMES: Metil éster de ácidos grasos

A: Hace referencia a la categoría Asaderos, cuando está seguida de un número, a una muestra específica de la categoría Asaderos

CR: Hace referencia a la categoría Comida Rápida, cuando está seguida de un número, a una muestra específica de la categoría Comida Rápida

P: Hace referencia a la categoría Pasabocas, cuando está seguida de un número, a una muestra específica de la categoría Pasabocas

RT: Hace referencia a la categoría Restaurantes Típicos, cuando está seguida de un número, a una muestra específica de la categoría Restaurantes Típicos

%p: Porcentaje en peso

%v: Porcentaje en volumen

%p/v: Porcentaje en peso a volumen

mEq: miliequivalentes

S: Saturados

MS: Monoin saturados

DS: Di-insaturados

TS: Tri-insaturados

PCA: Análisis de componentes principales (por sus siglas en inglés)

PLSR: Regresión por mínimos cuadrados parciales (por sus siglas en inglés)

LOO: Validación cruzada dejando uno afuera (por sus siglas en inglés)

R²: Coeficiente de determinación

Resumen

Título: Determinación del efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el rendimiento del biodiesel*

Autor: Deyanira Ferreira Beltrán**

Palabras Clave: Procesos de cocción, Aceites residuales de cocina, Biodiesel, Rendimiento, Propiedades fisicoquímicas, Modelo predictivo.

Descripción: Los múltiples procesos de cocción utilizados en los diferentes establecimientos de comida generan aceites residuales de cocina (ARC) con amplia variedad en los rangos de sus propiedades fisicoquímicas, por lo que, al considerar el uso de ARC como materia prima en la producción de biodiesel, resulta una incertidumbre respecto al rendimiento y la calidad de biodiesel que se puede obtener. En este estudio se investigó el efecto de los procesos de cocción en las propiedades fisicoquímicas de los ARC, así como la relación existente entre algunas propiedades fisicoquímicas y el rendimiento de biodiesel que se puede obtener mediante transesterificación básica. Se caracterizaron doce muestras de aceites residuales, se les midió el índice de acidez, los ácidos grasos libres, el índice de peróxidos, la humedad y viscosidad dinámica. Mediante análisis de varianza se determinó el efecto estadísticamente significativo de los procesos de cocción en las propiedades de los aceites. La transesterificación del biodiesel se realizó bajo las condiciones de reacción más reportadas y usadas en la academia y en la industria del biodiesel. El método de regresión de mínimos cuadrados parciales logró modelar matemáticamente el rendimiento del biodiesel a partir de cuatro propiedades fisicoquímicas de los ARC. El modelo obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.83, mostrando que este modelo propuesto describe y se ajusta en gran proporción a los datos analizados, además, permite predecir con buen nivel de confianza el rendimiento del biodiesel a partir de las propiedades de los ARC estudiadas. Finalmente, se comprobó la calidad del biodiesel obtenido y se encontró que, para algunas de las propiedades estudiadas, el biodiesel obtenido por los aceites residuales de cocina presenta valores mucho mejores y más cercanos a los límites requeridos en comparación con los valores típicos encontrados en biodiesel de aceite de palma.

* Trabajo de investigación para obtener el título de Magíster en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Maria Paola Maradei, Ph. D., Vladimir Plata Chávez, Ph.D.

Abstract

Title: Determination of the vegetable oils cooking processes effect in the yield of biodiesel *

Author: Deyanira Ferreira Beltrán¹

Key Words: Cooking process, Waste cooking oils, Biodiesel yield, Physicochemicals properties, Predictive model.

Description: Multiple cooking processes used in different restaurants generate waste cooking oils (WCO) with a wide variety in the ranges of this physicochemical properties, therefore, the use of this WCO as a feedstock in the production of biodiesel results in uncertainty regarding the yield and quality of biodiesel that can be obtained. This study relates the effect of cooking processes on the physicochemical properties of the WCO, as well as the relationship between some physicochemical properties and the yield of biodiesel obtained by basic transesterification. Twelve samples of WCO were characterized and measured their acid value, free fatty acids, peroxide value, moisture, and dynamic viscosity were measured. The analysis of variance showed the statistically significant effect of the cooking processes on the properties of the studied oils. The transesterification of the biodiesel was carried out under the most reported reaction conditions used in academia and the biodiesel industry. The “Partial Least Squares Regression Method” was able to mathematically model the yield of biodiesel from four physicochemical properties of the WCO. The model obtained coefficient of determination (R^2) of 0,83 showing that the proposed model describes and adjusts in high proportion to analysed data, in addition, the model predicts, with a good level of confidence, the yield of biodiesel by WCO studied. Finally, the quality of the biodiesel obtained was checked; it was also found that, for some of the studied properties, the biodiesel obtained by the WCO present much better values and closer to the required limits compared to the typical values found in biodiesel from palm oil.

* Thesis to obtain the degree of Magister in Chemical Engineering.

¹ Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisors: Maria Paola Maradei, Ph.D, Vladimir Plata Chávez, Ph.D.

Introducción General

El uso de alternativas renovables que sirvan como sustitutos de los combustibles fósiles ha sido estudiado ampliamente durante los últimos años. Este amplio interés se sustenta en el aumento desmedido de los gases de efecto invernadero emitidos en la combustión de las fuentes de energía no renovables, los cuales han originado la mayor parte de la problemática ambiental existente y, en prever una posible escasez en las reservas mundiales de petróleo (Lombana Coy, Vega Jurado, Britton Acevedo, & Herrera Velásquez, 2015). Entre los biocombustibles que se han usado con este fin, el biodiesel se ha destacado gracias a que produce menores emisiones a la atmósfera (Hoekman & Robbins, 2012) y esto, contribuye a una disminución en la contaminación ambiental (Ramadhas, Jayaraj, & Muraleedharan, 2005).

El biodiesel es biodegradable, menos tóxico, no contiene compuestos aromáticos y muy bajo contenido de azufres, lo que termina en una menor cantidad de óxido de azufre (SO_3) y monóxido de carbono (CO) liberados al ambiente. Entre sus múltiples ventajas, también se destaca el hecho de que puede producirse a partir de aceites vegetales comestibles (biodiesel de primera generación), grasas, aceites no comestibles, biomasa vegetal, aceites residuales de cocina (biodiesel de segunda generación) y algas o microalgas (biodiesel de tercera generación). La principal desventaja del biodiesel de primera generación es que su costo de producción tiende a elevarse debido a que la materia prima; aceites vegetales comestibles (soya, palma, girasol entre otros), compite con el sector alimentario y esto, eleva el costo de la misma (Knothe & Steidley, 2009)(Asri, Agustina, Sari, & Poedjojono, 2015). Con el fin de reducir los costos de

transformación, y bajo los principios de la química verde, productores e investigadores han orientado sus trabajos hacia la incorporación de materias primas de bajo costo para obtención de biodiesel de segunda generación.

La transesterificación es el método más empleado para producir biodiesel. Consiste en la reacción entre un triglicérido (molécula de glicerol esterificada por tres moléculas de ácidos grasos), contenido en los aceites vegetales y grasas animales, y un alcohol en presencia de un catalizador, a una temperatura que puede variar entre 40 y 110°C. La reacción permite producir monoésteres de ácidos grasos y glicerina. Adicionalmente, durante la transesterificación se presentan reacciones secundarias, como la saponificación de triglicéridos, que originan la formación de jabones y la formación de agua, producto de la neutralización de los ácidos grasos libres. Estos subproductos pueden afectar el rendimiento y las características del biodiesel producido. Otros subproductos que se pueden encontrar al finalizar la transesterificación son restos de metanol, mono, di y triglicéridos sin reaccionar, entre otros, como se muestra en la Figura 1.

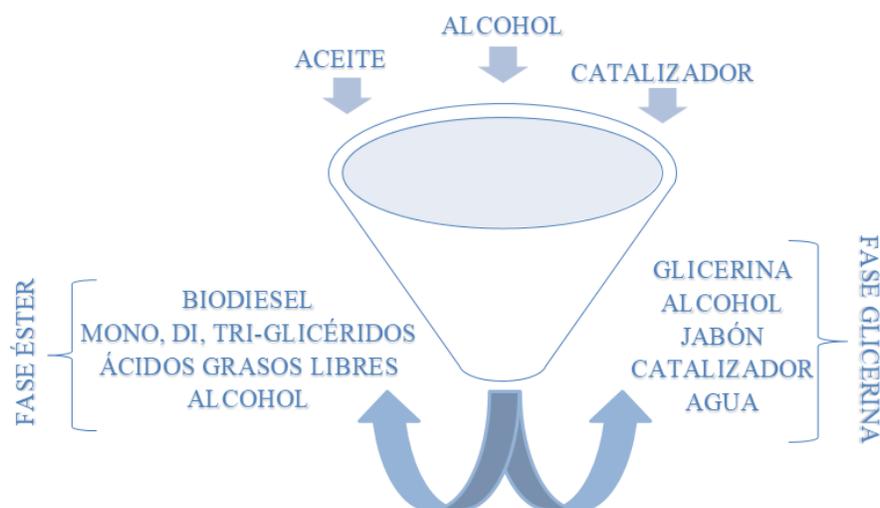
De acuerdo con el catalizador utilizado, la transesterificación puede ser básica o ácida. Los ácidos sulfúrico, sulfónico e hidroclorehídrico son los preferidos en la transesterificación ácida, mientras que los hidróxidos de sodio y potasio junto con el metóxido de sodio y de potasio son los favoritos en la transesterificación básica (Mustafa Canakci, 2007). La transesterificación básica es la forma más común para producir biodiesel (M. K. Lam, Lee, & Mohamed, 2010).

Una de las razones por las que el biodiesel de segunda generación no se comercializa a gran escala se debe a que esta materia prima suele tener un alto contenido de ácidos grasos libres (Ribeiro, Castro, & Carvalho, 2011) que dificultan el proceso de transesterificación, razón por la

cual, la composición química y las propiedades de la materia prima a utilizar son muy importantes al momento de seleccionar la fuente con la que se va a trabajar (Ambat, Srivastava, & Sillanpää, 2018). Entre las materias primas baratas, los aceites residuales de cocina (ARC) se han posicionado como la opción más viable, puesto que, permiten reducir de manera apreciable los costos del proceso (López, Bocanegra, & Malagón-Romero, 2015), disminuyen el impacto ambiental generado por los extensos cultivos oleaginosos y mejoran la problemática generada por su inadecuada disposición final (S. S. Lam et al., 2016) (Cassia et al., 2009). Además, la valorización de los ARC como materia prima en la producción de biodiesel puede contribuir a la disminución del riesgo en la salud pública, generado por el reiterado consumo de las grasas químicamente alteradas contenidas dentro de los aceites, las cuales son cancerígenas (Távora Orozco, Bautista Garcia, Limache García, Ruiz Ninapaytán, & Nole Sanche, 2007).

Figura 1.

Esquema de la reacción de transesterificación, reactivos y productos.



Nota. Tomado y adaptado de Lombana Coy et al., 2015.

La producción de biodiesel a partir de ARC ha sido ampliamente estudiada por varios autores (Gebremariam & Marche, 2017) (Fukuda, Kondo, & Noda, 2001) (Yaakob, Mohammad, Alherbawi, & Alam, 2013) (Yusuf, Kamarudin, & Yaakub, 2011) (Mandolesi De Araújo, de Andrade, de Souza e Silva, & Dupas, 2013) (Talebian-kiakalaieh, Aishah, Amin, & Mazaheri, 2013) (M. K. Lam et al., 2010). Sin embargo, su implementación a nivel industrial presenta gran variabilidad en las condiciones de operación y rendimientos alcanzados. Estas dificultades en la producción se deben principalmente a que los ARC presentan impurezas, como los ácidos grasos libres y la humedad, que afectan la transesterificación y/o, la separación de los productos.

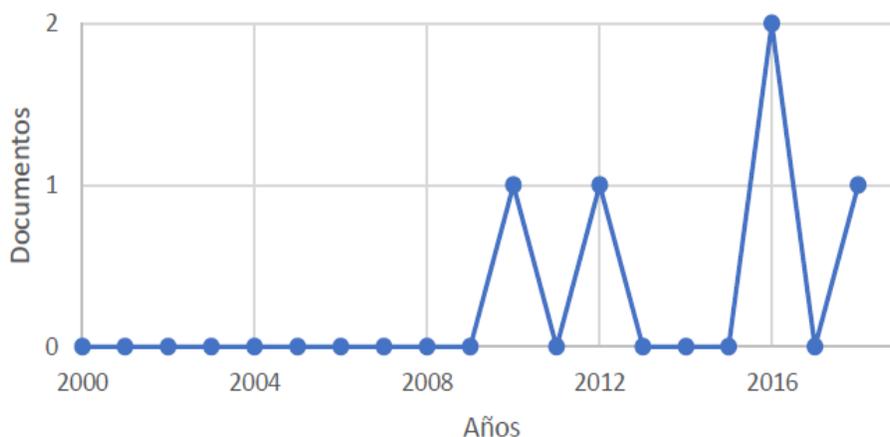
Los ARC en Colombia no cuentan con ninguna reglamentación para su disposición final. En marzo de 2018, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible emitió la resolución No. 0316 que promueve el reciclaje de los ARC para su aprovechamiento a gran escala, dando responsabilidades a los productores, comercializadores y distribuidores del aceite vegetal de informar sobre los puntos de recolección del residuo. Según Asograsas, en el 2016 el consumo aparente de aceite vegetal comestible fue de 621.000 toneladas en el país (MinAmbiente, 2018). Considerando que gran parte de esta cantidad se convierte en ARC, si se implementan estos aceites como materia prima de segunda generación en la producción de biodiesel, se incrementaría, por un lado, la producción anual y se reduciría, por el otro, la contaminación generada por la inadecuada eliminación de los aceites en las tuberías. Sin embargo, las propiedades de los ARC difieren de las de sus respectivos aceites vírgenes debido a los procesos de cocción a los que fueron sometidos, los cuales promueven su degradación. Debido a esto, los ARC se pueden considerar una materia prima muy heterogénea, razón por la que es necesario la caracterización de los ARC previa a la transesterificación para identificar si éstos se adaptan a las

condiciones industriales de producción y si permitirán alcanzar buenos rendimientos del biodiesel producido.

Varios estudios han abordado el tema desde diferentes enfoques. En la mayoría, se ha examinado la producción de biodiesel a partir de ARC, pero los estudios en los que se ha intentado establecer el efecto del proceso de cocción sobre las propiedades de estos aceites, y la influencia de la composición de los ARC sobre el rendimiento y las propiedades del biodiesel que se obtiene a partir de ellos son escasos. En la Figura 2, se evidencia que la cantidad de estudios que se han reportado en los últimos años han sido sólo cinco, y realmente sólo dos de ellos se han aproximado a establecer la relación existente entre las distintas variables de los procesos de cocción y las propiedades de los aceites usados. Wyse-Mason & Beckles, en el 2012, identificaron como variables durante los procesos de cocción los días de uso, los alimentos, aditivos e implementos usados, y las relacionaron con las propiedades de aceites residuales a base de soya y mezclas de vegetales provenientes de distintos tipos de restaurantes, (índice de acidez, porcentaje de ácidos grasos libres, índice de peróxidos, saponificación y contenido de humedad). Ellos encontraron diferencias marcadas en los procesos de cocción y en el grado de degradación de los aceites. Por otra parte, Dogan en el 2016, relacionó la variación de algunas variables de los procesos de cocción (contenido de humedad, sal, tiempo y temperatura de cocción) en ARC de soya, canola y maíz, con algunas propiedades del biodiesel obtenido a partir de estos ARC (propiedades de flujo en frío, viscosidad, densidad) mediante la simulación del proceso de cocción.

Figura 2.

Análisis cuantitativo bajo ecuación de búsqueda específica: estudios relacionados.



Nota. Tomado de base de datos Scopus. Ecuación de búsqueda: “effect or impact or influence and cooking conditions or cooking process and cooking oil and biodiesel” 22/02/2019.

De acuerdo con estos estudios, los procesos de cocción originan aceites residuales con propiedades fisicoquímicas muy diferentes entre sí, que al ser transesterificados en medio básico, pueden producir un biodiesel que no cumpla los requerimientos de las normas técnicas vigentes, con rendimientos tan bajos que no posibiliten su producción a escala industrial. Sin embargo, en esos estudios, el aceite residual utilizado contiene mayoritariamente compuestos insaturados; diferente a lo que se puede encontrar en Colombia, en donde se comercializa principalmente aceite de palma africana, que es altamente saturado y que, por tanto, puede tener mayor resistencia a la degradación térmica.

Por todo lo anterior, este trabajo se orientó en identificar si existe una relación entre los procesos de cocción, las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales de cocina y el

rendimiento del biodiesel que se puede obtener a partir de estos ARC. Para esto, se identificaron las variables de los procesos de cocción más influyentes sobre las propiedades de los ARC que más afectan la reacción de transesterificación básica y, por ende, el rendimiento y las propiedades del biodiesel. Los aceites fueron recolectados de distintos establecimientos del área metropolitana de Bucaramanga y categorizados según el tipo de comida ofertada en los restaurantes participantes en el estudio. Además, se determinó cuales propiedades fisicoquímicas tienen mayor importancia sobre el rendimiento del biodiesel, y de ser posible, se establecerán valores límites permitidos en éstas, para obtener rendimientos de al menos el 80 %p.

1. Objetivos

2.1. Objetivo general

Determinar el efecto de los diferentes procesos de cocción a que fueron sometidos los aceites vegetales sobre el rendimiento del biodiesel en una transesterificación básica.

2.2. Objetivos específicos

- Establecer el efecto del proceso de cocción al que fueron sometidos diferentes tipos de aceites vegetales sobre las principales propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales de cocina.
- Determinar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de varios tipos de aceites residuales de cocina sobre el rendimiento del biodiesel obtenido por transesterificación básica.

1. CAPÍTULO I: Efecto del proceso de cocción sobre las propiedades de los aceites vegetales

2.3. Introducción

En los últimos años, el biodiesel ha atraído la atención mundial debido a sus bajas emisiones a la atmósfera (Hoekman & Robbins, 2012) y sus características químicas deseables, como ser biodegradable y no tóxico. El biodiesel puede ser producido a partir de una gran variedad de materia primas mayoritariamente constituidas de ácidos grasos de cadenas largas de origen animal o vegetal. El uso de aceites residuales de cocina (ARC) como materia prima para la producción de biodiesel no sólo da como resultado una significativa reducción en el costo de su producción, sino que también permite eliminar cualquier consideración como competencia con la industria alimentaria y aporta una mayor reducción a la contaminación ambiental (Ramadhas et al., 2005). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de usar esta materia prima es que sus propiedades más influyentes en la producción de biodiesel dependen en gran medida del proceso de cocción al que se somete el aceite vegetal (Knothe & Steidley, 2009).

Todas las grasas y aceites se clasifican comúnmente como lípidos, y químicamente se denominan triglicéridos (por ser los componentes mayoritarios). Los ARC son triglicéridos que presentan cambios en su composición química y aspecto físico al ser sometidos a procesos de calentamiento y mezcla con diferentes tipos de alimentos. Las altas temperaturas de los procesos de cocción y el contenido de humedad presente en los alimentos favorecen la hidrólisis de los triglicéridos, incrementando el contenido de ácidos grasos libres de los aceites (Cassia et al.,

2009) (Mandolesi De Araújo et al., 2013), así como la oxidación y polimerización de los triglicéridos, ocasionando la alteración de las propiedades de los aceites (Casallas Olaya, 2017).

Las propiedades de los ARC difieren de las de sus respectivos aceites vírgenes debido a los procesos de cocción a los que fueron sometidos. Knothe & Steidley (2009) compararon el índice de acidez, perfil de ácidos grasos y viscosidad de 16 diferentes muestras de aceites vírgenes y sus respectivos aceites residuales y encontraron que los ARC presentan cambios representativos en las propiedades estudiadas respecto a los aceites vírgenes; incrementándose su degradación a medida que se someten a la cocción. Además, concluyeron que no era posible establecer una correlación cuantitativa entre ellas debido a la alta dispersión encontrada en el valor de cada propiedad analizada. Sin embargo, la tendencia observada durante el estudio mostró un aumento en el índice de acidez, la viscosidad y el porcentaje de ácidos grasos saturados de los aceites residuales en comparación con los aceites vírgenes. Esto concuerda con los resultados reportados en el 2014 por Ullah *et al.*, quien, en un estudio similar, encontró que el índice de acidez, la viscosidad, la densidad, el flash point, y el contenido de humedad de las muestras de aceite de palma residual de cocina se incrementaban tras ser sometidos a distintos procesos de cocción (Ullah, Bustam, & Man, 2014).

Wyse-Mason & Beckles (2012), por su parte, estudiaron el efecto del proceso de cocción (tipo de aceite, días de uso, tipo de alimento, aditivos usados y elementos de cocción) de diferentes tipos de establecimientos (restaurantes de comida china e india, pizzerías y asaderos de pollo) sobre las propiedades de ARC (índice de acidez, porcentaje de ácidos grasos libres, índice de peróxidos, índice de saponificación y contenido de humedad) y encontraron diferencias marcadas tanto en los procesos de cocción (tipo de aceite: vegetales y soya, días de uso: 1-14 días, tipo de

alimento: pollo, masa, nuggets, papas fritas y carne, elementos de cocción: freidoras, wok chinos y ollas de aluminio) como en el grado de degradación de los aceites (índice de acidez: 0,22 – 13,91 mg KOH/g, ácidos grasos libres: 0,17 – 6,52 %p, índice de peróxidos: 0 – 28,75 mEq O₂/kg, contenido de humedad: 0,03 – 0,14 %p).

Debido a que las propiedades de los aceites afectan significativamente a las propiedades del biodiesel, en especial al rendimiento, el cual disminuye cuando el catalizador es desactivado por la presencia de ácidos grasos libres y por otros factores, sólo los ARC producidos en restaurantes de comida china produjeron un rendimiento superior al 80 %p después de su transesterificación en medio básico. Las muestras de pizzerías y asaderos de pollo no alcanzaron a obtener un rendimiento del 10 %p, y las muestras de restaurantes de comida india alcanzaron un rendimiento cercano al 80 %p, aun cuando los valores de índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres que presentaron las muestras fueron menores que las de los establecimientos de comida china. Por esta razón, concluyeron que otros factores y/o propiedades (diferentes al índice de acidez y al porcentaje de ácidos grasos libres) debían ser considerados por influir sobre el rendimiento del biodiesel en la transesterificación básica.

Tacias Pascacio *et al.* (2016) estudiaron algunas propiedades de muestras de aceites residuales (sin especificación del tipo de aceite) provenientes de ocho establecimientos de comida distintos y de la mezcla de estos aceites y encontraron variaciones en las propiedades estudiadas; como se indica a continuación:

- 0,45 – 4,98 mg KOH/g, en el índice de acidez
- 0,22 – 2,51 %p, en el contenido ácidos grasos libres
- 183.75 – 198.54 mg KOH/g, en el índice de saponificación

- 97,44 – 99,76 %p, en el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME)
- 0,01 – 0,05 %p, en el contenido de humedad
- 0,44 – 5,69 h, en el índice de estabilidad oxidativa
- 31,76 – 52,20 mPa/s, en la viscosidad

De acuerdo con sus resultados, sólo los ARC provenientes de restaurantes de comidas rápidas, no cumplían con los niveles de ácidos grasos libres recomendados para la transesterificación básica (<1%p) (Tacias Pascacio, Rosales Quintero, & Torrestiana Sanchez, 2016).

Carmona Cabello et al. (2018) caracterizaron el aceite contenido en los restos de comida de tres diferentes tipos de restaurantes (italiano, alta cocina y cafetería universitaria), midiendo viscosidad, contenido lipídico, grasas sólidas, contenido de humedad e índice de acidez, y aunque encontraron diferencias significativas en la composición del aceite según la fuente de la que provenían los restos, realizaron la producción únicamente basados en el valor obtenido para el índice de acidez. Concluyeron que era factible utilizar este aceite para producir biodiesel, aun cuando el biodiesel que obtuvieron no cumplía con los requerimientos de la norma EN 14214 para las propiedades de estabilidad oxidativa, contenido de éster de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y contenido de glicerina libre y total. A partir de esto, se puede considerar que no solamente el índice de acidez es la propiedad más influyente en la transesterificación para la producción de biodiesel.

Conforme a lo reportado por diversos autores, un ARC debe tener propiedades cercanas a los rangos mostrados en la Tabla 2.1, para poder ser considerado como materia prima viable en la producción de biodiesel.

Tabla 2.1.

Rangos óptimos sugeridos para la transesterificación de ARC.

Propiedad	Rango óptimo	Referencia Bibliográfica
Ácidos grasos libres [AGL]	< 3 %p	Sharma & Singh, 2009 (Sharma & Singh, 2009)
Índice de acidez [IA]	< 2 mg KOH/g	Canacki & Van Herper, 1999 (M Canakci & Gerpen, 1999)
Índice de peróxidos [IP]	< 2,16 mEq O ₂ /kg	López, Bocanegra, & Malagon-Romero, 2015 (López et al., 2015)
Contenido de humedad [H]	< 0,1 %p	Mustafa Canacki, 2007 (Mustafa Canakci, 2007)
Viscosidad cinemática [VC]	50 mm ² /s	López, Bocanegra, & Malagon-Romero, 2015 (López et al., 2015)

Este capítulo se plantea considerando los estudios anteriormente mencionados y la necesidad de confirmar el efecto que tienen las variables de los procesos de cocción (tipo de aceite, temperatura y tiempo de cocción, días de uso, tipo de alimento freído) y las principales propiedades de los ARC que influyen en la transesterificación. De igual forma, evidenciar las diferencias en las propiedades de los ARC provenientes de los diferentes establecimientos e identificar qué restaurante genera el ARC más apropiado para la producción de biodiesel. Para esto, se recolectaron ARC de restaurantes del área metropolitana de Bucaramanga, se caracterizaron y se evaluaron las diferencias potenciales con respecto a la fuente de los aceites, así como los cambios respecto a los aceites vírgenes (AV). El índice de acidez (IA), el índice de peróxido (IP), el contenido de humedad (H), la viscosidad dinámica (VD) y el perfil de ácidos grasos (PAG), fueron determinados como los parámetros de calidad.

2.4. Metodología

2.4.1. *Materia prima*

Se recolectaron muestras de AV y sus respectivos ARC de 12 establecimientos de comida del área metropolitana de Bucaramanga. Estas muestras fueron tomadas de restaurantes locales debido a la falta de cooperación por parte de los establecimientos reconocidos con mayor tradición o de las grandes cadenas de comida. Las muestras se clasificaron en cuatro categorías según el tipo de comida: asaderos (A), comida rápida (CR), pasabocas o frituras (P) y restaurantes tradicionales (RT). Se obtuvo de cada establecimiento un litro por cada muestra de AV y ARC.

2.4.2. *Acondicionamiento de las muestras*

Cada una de las muestras fue sometida a un acondicionamiento para garantizar la eliminación de los residuos sólidos presentes. El acondicionamiento consistió en tres etapas, una filtración con un tamiz de tela, seguida de centrifugación a 5800 rpm por 20 minutos y filtración al vacío durante 10 minutos utilizando papel de filtro Whatman de ($\phi=150\text{mm}$). Finalmente, las muestras se almacenaron en botellas ámbar de vidrio bajo atmósfera de N_2 para evitar degradaciones posteriores a la recolección. Ninguna de las muestras se sometió a purificaciones adicionales.

2.4.3. *Caracterizaciones*

Las muestras de AV y ARC fueron caracterizadas por duplicado para la determinación de cinco propiedades fisicoquímicas, siguiendo las normas técnicas respectivas para cada una: IA (AOAC 940.28), IP (AOAC 965.33), VD (ASTM D2196), PAG (NTC 4967 – EN 14103)) y H.

Esta última se realizó utilizando una muestra de aceite (~ 5 g), la cual fue introducida en una balanza termogravimétrica analítica AND MX-50 programada con una rampa de calentamiento de 25°C a 120 °C.

2.4.4. Análisis estadístico de los resultados

Los datos de la caracterización de los AV y ARC fueron analizados mediante el coeficiente de correlación de Pearson, seguidos de ANOVA y finalizando con la prueba de Tukey para la comparación de medias usando el software Statgraphics Centurion XVI (Versión gratuita de prueba, StatPoint Technologies, Inc., Warrenton, VA, USA). Se consideró estadísticamente significativo el valor $p < 0,05$.

2.5. Resultados

2.5.1. Caracterización del proceso de cocción

Se identificaron 42 establecimientos potenciales en el área metropolitana de Bucaramanga que presentaban la mayor tradición y generaban cantidades significativas de ARC (al menos 10 litros por semana). Alrededor del 70 % de estos establecimientos se negaron a participar en el estudio (30) y 13 de ellos nunca respondieron. En total, se contó con la participación de 12 establecimientos a los cuales se les aplicó una encuesta para conocer los procesos de cocción a los que fueron sometidos los aceites recolectados (para más detalle ver el Anexo A: Encuesta realizada). Los datos recolectados a partir de las encuestas incluyen información como: tipos de aceite, tiempos de uso y reuso, temperaturas de cocción y tipo de alimento freído, entre otros, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 2.2. Se observa que el tipo

de aceite que se utiliza en los establecimientos seleccionados varía entre aceite de palma (6 establecimientos) y una mezcla de aceites vegetales compuesta principalmente de oleína de palma. Solo una categoría (RT) reporta uso del mismo tipo de aceite (mezcla de vegetales) en todos los establecimientos.

La información suministrada por los restaurantes indica que existe una gran variabilidad en el tiempo de uso diario y los días de reuso de las muestras de ARC recolectadas, aún dentro de las mismas categorías. En general, la mayoría reportaron tiempos de uso entre 5 y 8 horas al día con un rango de reuso de 3 a 7 días. Cabe precisar que no necesariamente quienes reportaron mayor uso diario fueron los que presentaron más días de reuso. Estos tiempos de reuso son menores que los reportados en otros estudios (Wyse-Mason & Beckles, 2012) donde estudiaron mayoritariamente tipos de aceite como mezclas vegetales o soya, por lo que, se espera que los aceites recolectados en este estudio (en su mayoría de palma) muestren menor degradación de sus propiedades. Por otro lado, la información suministrada por los restaurantes indica que los aceites recolectados son sometidos a usos diarios prolongados (>5 horas) en 10 de los 12 establecimientos, lo cual es un dato a considerar con particular atención, ya que el tiempo de uso es uno de los factores más influyentes sobre las propiedades de los aceites residuales (Choe & Min, 2007), puesto que incrementa su contenido de ácidos grasos libres (Mazza & Qi, 1992).

En cuanto al tipo de alimento, se observa que los tubérculos son usados en la mayoría de los establecimientos solos o junto a carnes, embutidos o harinas. El tipo de alimento freído es un factor muy influyente en la calidad de los ARC, en especial por los lixiviados y residuos sólidos que se pueden quedar en ellos (Paul & Mittal, 1997). Los alimentos con mayor contenido de humedad, como los tubérculos, favorecen mucho más la hidrólisis, mientras que los alimentos cárnicos, como pollo, carne de res o embutidos, permiten la lixiviación de grasas que contaminan

el aceite y contribuyen al deterioro temprano. En general, los residuos sólidos de alimentos (apanados y otros) que permanecen en el aceite hasta carbonizarse aportan al oscurecimiento de los aceites (Stevenson, Vaisey-Genser, & Eskin, 1984).

Se encontró que la información obtenida para el tipo de aceite, los días de uso y el tipo de comida freída presentan gran variedad en sus condiciones incluso dentro de las mismas categorías. Sin embargo, se esperaba encontrar que al menos el tipo de alimento coincidiera dentro de las mismas categorías tal como en otras investigaciones (Wyse-Mason & Beckles, 2012).

Tabla 2.2.

Resumen de las condiciones de cocción (tipo de aceite, tiempo de uso, tiempo de reuso, alimento freído y temperatura de cocción) reportadas por los establecimientos 12 establecimientos consultados.

TIPO DE RESTAURANTE ^a	TIPO DE ACEITE	TIEMPO DE USO (h/día)	TIEMPO DE REUSO (días)	ALIMENTO FREÍDO	TEMPERATURA DE COCCIÓN (°C)	
ASADEROS	A1	Palma	> 8	3-7	Carnes y Tubérculos	150-200
	A2	Mezcla de aceites	3 a 5	3-7	Carnes y Tubérculos	350
COMIDAS RÁPIDAS	A3	Palma	> 8	1-3	Carnes y Tubérculos	> 300
	CR1	Palma	12	6	Tubérculos	>250
	CR2	Soya	5 a 8	3-7	Tubérculos y Embutidos	>150
PASABOCAS	CR3	Palma	5 a 8	3-7	Tubérculos y Embutidos	200-250
	P1	Mezcla de aceites	5 a 8	1	Tubérculos y harinas	150-200
	P2	Palma	16	4-5	Carnes, Harinas y Tubérculos	115-170
RESTAURANTES TÍPICOS	P3	Palma	6	1-3	Harinas	< 150
	RT1	Mezcla de aceites	5 a 8	4-5	Tubérculos y carnes	230
	RT2	Mezcla de aceites	3 a 5	1-3	Tubérculos y carnes	< 150
	RT3	Mezcla de aceites	> 8	1-3	Tubérculos y harinas	< 150

^a A denota tipo de restaurantes Asaderos; CR, restaurantes de comida rápida; P, restaurantes de snacks y pasabocas, RT, restaurantes de comida típica y tradicional.

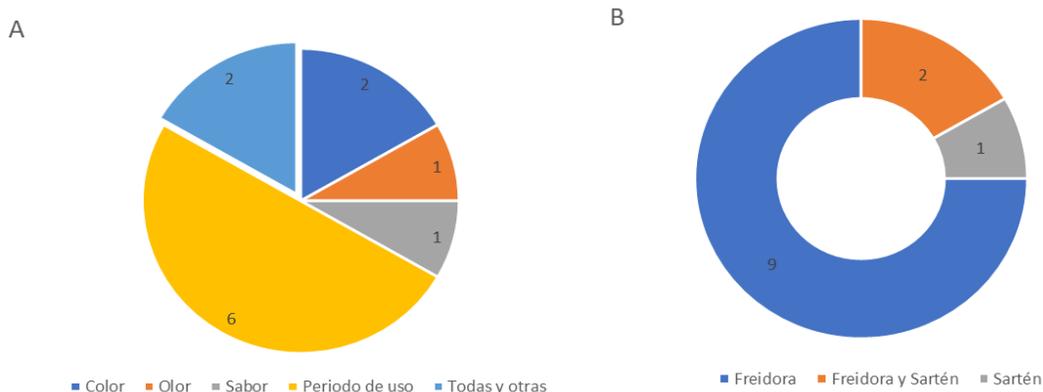
La temperatura de cocción es un factor influyente debido a que a valores elevados se aceleran la oxidación térmica y la polimerización de los aceites (Tyagi & Vasishtha, 1996). Los datos recuperados por las encuestas muestran que en cinco establecimientos los aceites son sometidos a temperaturas menores de 150 °C, mientras que solo tres reportan tratamientos a temperaturas superiores a los 250 °C. Sólo la categoría de pasabocas presenta rangos de temperatura similares en todos los establecimientos.

Otros criterios asociados a los procesos de cocción se muestran en la Figura 2.1. En ocho establecimientos se desechan los aceites luego de un periodo de uso fijo (incluyendo dos establecimientos que consideran todos los criterios), mientras que el resto lo hace con base en características sensoriales como olor, color o sabor (Figura 2.1-A). Lo anterior confirma el hecho de que los tiempos de reuso están entre 1 y 7 días, aunque en más de la mitad de los establecimientos se reusan los aceites más de 3 días (Tabla 2.2.), lo cual podría considerarse como un valor poco común ya que se esperaba que fuese un periodo más prolongado acorde con lo observado por otros autores (Wyse-Mason & Beckles, 2012).

El utensilio usado para la cocción también influye sobre las propiedades organolépticas de los aceites. Los establecimientos reportaron el uso de freidoras y sartenes en el proceso de cocción, siendo la freidora el utensilio más usado (Figura 2.1-B). Este equipo de cocina se caracteriza por permitir el contacto directo del aceite con el aire, favoreciendo la sedimentación de los productos de descomposición no volátiles en los lugares donde el aceite, el aire y el metal están en contacto, o la polimerización (Goburdhun, Seebun, & Ruggoo, 2008).

Figura 2.1.

Prácticas culinarias de los 12 establecimientos consultados (A: Criterios para disposición final del aceite; B: Equipo usado para la cocción).



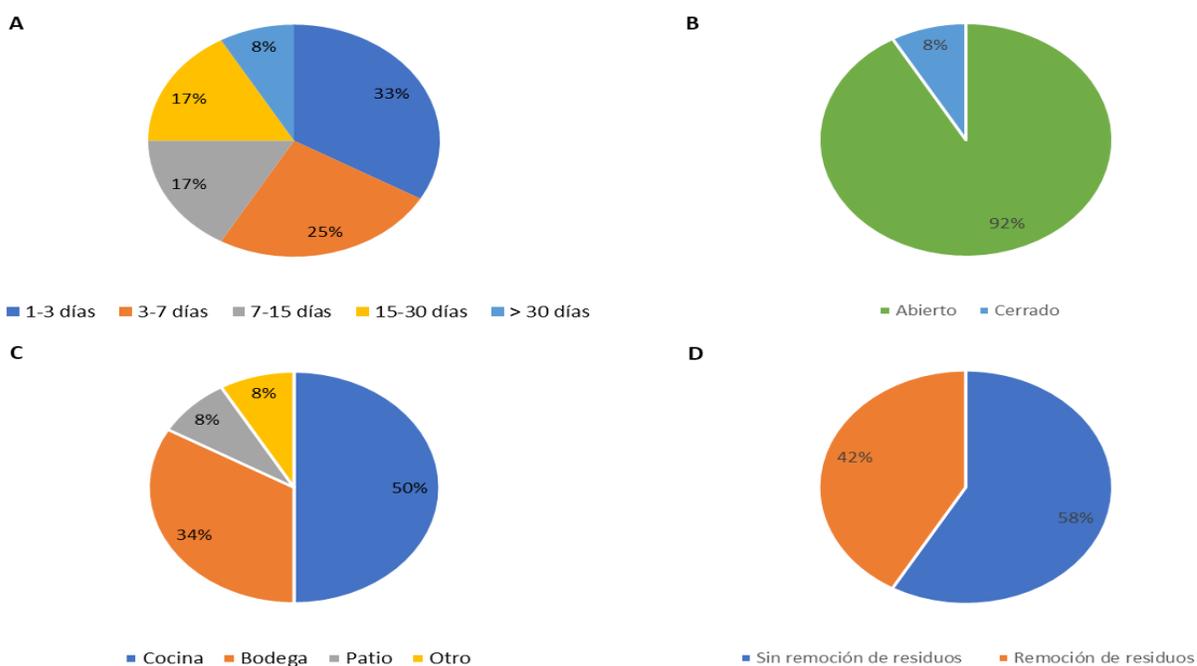
No sólo las prácticas culinarias influyen en las propiedades de los aceites residuales, sino también las condiciones de almacenamiento (Naz, Sheikh, Siddiqi, & Sayeed, 2004). Por consiguiente, se incluyeron algunas preguntas relacionadas con este tema en la encuesta. La compilación de los resultados obtenidos se encuentra en la Figura 2.2.

Igual que con las prácticas culinarias, se encontró una amplia variabilidad en los resultados. Más de la mitad de los aceites se almacenan durante menos de una semana. Sin embargo, en algunos establecimientos el almacenamiento puede durar más de un mes (Figura 2.2-A). Aunque la mayoría de los aceites se almacenan en recipientes cerrados, algunos establecimientos utilizan contenedores abiertos (Figura 2.2-B). Además, en solo cuatro establecimientos los aceites son protegidos del calor y la luz directa hasta que son desechados definitivamente (Figura 2.2-C), mientras que en los demás, lo hacen en la cocina o en patios. Ya que los aceites se oxidan mediante un mecanismo de radicales libres (Monyem, Canakci, & Gerpen, 2000), el correcto

almacenamiento debe incluir protegerlo de la luz y el aire, aún a temperatura ambiente, pues éstos facilitan la formación de radicales en la etapa inicial de la oxidación (Choe & Min, 2007).

Figura 2.2.

Condiciones de almacenamiento usadas en los 12 establecimientos consultados (A: Tiempo de almacenamiento; B: Tipo de contenedor; C: Lugar de almacenamiento; D: Remoción de residuos de comida).



Por otro lado, se constató que los restos de los alimentos no son separados en más de la mitad de los ARC obtenidos en los establecimientos consultados (Figura 2.2-D). Esto es contraproducente, ya que los restos de los alimentos pueden limitar el uso de estos aceites como materia prima para la producción de biodiesel, incluso aún si están presentes en bajas concentraciones (Casallas Olaya, 2017).

2.5.2. *Caracterización de los aceites*

2.5.2.1. Composición de ácidos grasos. Se determinó la composición en ácidos grasos de los aceites vegetales antes y después de su uso en los procesos de cocción, estos resultados se muestran en la Tabla 2.3. La variación en la composición permite evidenciar el efecto de las condiciones de cocción, tales como el aumento de la temperatura en presencia de oxígeno (Wyse-Mason & Beckles, 2012) (Kulkarni & Dalai, 2006) sobre la degradación de los aceites.

En general, se puede observar que el perfil de ácidos grasos corresponde a muestras de aceite altamente saturadas (41,89 % en promedio). Los principales ácidos grasos presentes en los aceites vírgenes son el ácido palmítico (C16:0) y el ácido oleico (C18:1). De igual forma, el ácido esteárico (C18:0), el ácido linoleico (C18:2) y el ácido linolénico (C18:3), comunes en aceites de uso doméstico (Verma & Sharma, 2016), se encuentran presentes pero en bajas concentraciones. Esta composición es característica de aceites a base de palma (Che Man, Haryati, Ghazali, & Asbi, 1999). De acuerdo con la literatura (List, 2016), la composición típica de los diferentes aceites vegetales se encuentra en los rangos presentados en la Tabla 2.4.

Por otra parte, considerando la información suministrada por los establecimientos con respecto a los aceites vegetales usados y los procesos de cocción, se evidencia que, aunque el restaurante CR2 informó usar aceite vegetal de soya, la composición de ácidos grasos de esta muestra no coincide con la típica composición de ácidos grasos de un aceite vegetal de soya mostrada en la Tabla 2.4. Por esta razón se decide considerar la muestra del restaurante CR2, como una muestra atípica y, por lo tanto, se excluye del análisis estadístico.

Tabla 2.3.

Composición de ácidos grasos de las muestras de aceites vírgenes (AV) y aceites residuales de cocina (ARC) recolectadas de los 12 establecimientos consultados.

RESTAURANTES	CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS (%p)						
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Otros (C8:0, C10:0, C12:0, C16:1, C20:0)	
ACEITE VIRGEN	A1	46,097	2,862	47,675	0,495	0,090	2,782
	A2	46,744	2,516	47,138	0,400	0,000	3,202
	A3	34,012	1,691	61,327	0,295	0,158	2,517
	CR1	42,671	2,456	50,950	0,248	0,180	3,494
	CR2	42,973	2,576	49,993	0,591	0,173	3,694
	CR3	41,983	2,459	51,487	0,216	0,167	3,688
	P1	41,668	2,470	51,339	0,247	0,166	4,111
	P2	46,295	2,294	47,272	0,221	0,174	3,744
	P3	32,467	1,369	63,164	0,293	0,169	2,538
	RT1	22,713	2,163	67,360	5,184	0,257	2,323
	RT2	46,140	2,572	46,918	0,181	0,185	4,004
	RT3	12,237	2,205	77,708	5,918	0,327	1,606
ACEITE RESIDUAL	A1	31,942	2,707	56,179	1,629	0,347	7,196
	A2	39,699	2,739	50,836	0,637	0,303	5,786
	A3	34,108	1,766	59,423	0,497	0,212	3,993
	CR1	42,712	2,510	50,630	0,616	0,220	3,313
	CR2	39,617	2,732	53,118	1,457	0,206	2,870
	CR3	33,278	2,390	58,635	2,040	0,219	3,438
	P1	47,323	2,435	45,579	0,141	0,455	4,068
	P2	49,443	2,525	41,730	0,198	0,888	5,216
	P3	36,702	1,531	57,027	0,145	0,653	3,943
	RT1	27,267	2,570	62,088	3,359	0,517	4,200
	RT2	41,604	2,976	49,983	0,624	0,327	4,486
	RT3	13,697	2,523	77,124	3,686	0,395	2,574

Tabla 2.4.

Composición común de ácidos grasos de aceites vegetales más usados.

TIPO DE ACEITE	CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS (%p)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
SOYA	8 – 13,3	2,4 -5,4	17,7 -26,1	49,8 -57,1	5,5 – 9,5
GIRASOL	5,6 – 7,6	2,7 – 6,5	14 -39,4	48,3 – 74	< 0,2
OLIVA	7,5 – 20	0,5 – 5	55 – 83	3,5 - 21	< 0,9
PALMA	41,8 – 46,8	4,5 – 5,1	37,3 – 40,8	9,1 – 11	0,4 – 0,6
CANOLA	2,5 – 6	0,9 – 2,1	50 – 66	18 – 30	6,14

Nota. Tomado y adaptado de List, 2016

2.5.2.2. Aceites vírgenes. Debido a la gran cantidad de estudios que relacionan la degradación de los aceites de cocción con efectos adversos en la salud, muchos países tienen regulaciones o estándares sobre la calidad de los aceites que se considera apta para el consumo humano. La mayoría de estas regulaciones concuerdan con que se debe considerar que un aceite ha sido degradado cuando cumple alguna o todas de las siguientes características, entre otras: IA > 2 mg KOH/g, IP > 2 mEq O₂/kg, H > 3g/kg y (AGL) > 0,08 %p ácido oleico (Firestone, 2007).

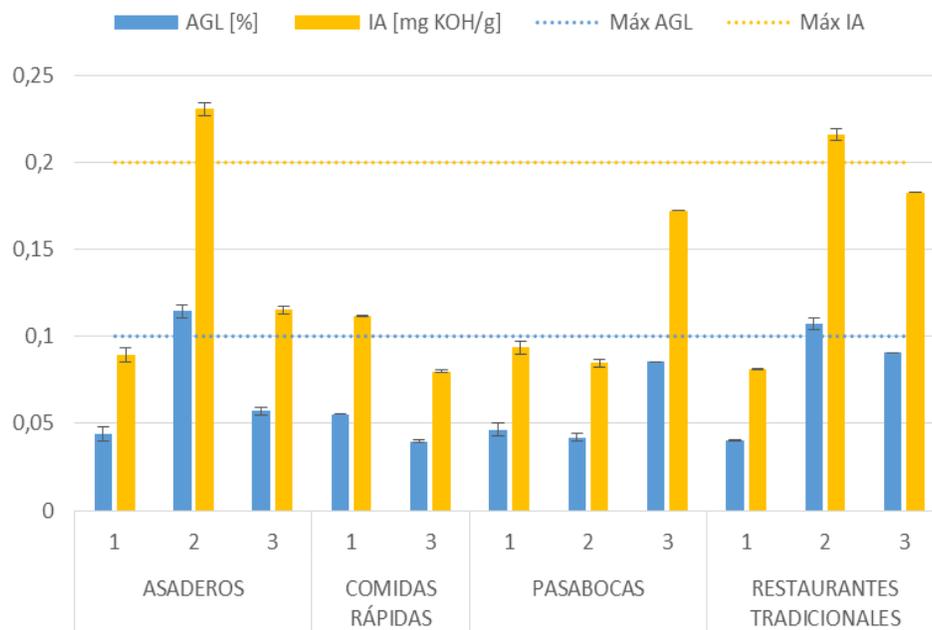
El IA y los AGL de los aceites vírgenes ($0,13 \pm 0,06$ mg KOH/g y $0,07 \pm 0,03\%$ p en promedio, respectivamente) fueron menores que los requeridos para un aceite refinado, la Figura 2.3., muestra los valores obtenidos para cada establecimiento, así como sus límites permitidos o sugeridos para que un aceite puede ser considerado de buena calidad para la cocción de alimentos. Usualmente, el aceite de palma crudo contiene entre 2 y 6 mg KOH/g en índice de acidez y <1-3 %p de ácidos grasos libres, y debe ser refinado para reducir este valor por debajo de 0,2 mg KOH/g y 0,1 %p, respectivamente. Esto se logra mediante la desodorización, un proceso en el que los ácidos grasos libres y otros componentes volátiles son removidos del aceite a altas temperaturas y alto vacío (Mba, Dumont, & Ngadi, 2015).

En contraste, el índice de peróxidos (Figura 2.4) varió entre valores relativamente bajos (0,5 mEq O₂/kg) y valores muy por encima (13,41 mEq O₂/kg) del requerido para un aceite fresco (< 1 mEq O₂/kg) (Mba et al., 2015). La amplia variación en esta propiedad evidencia que los aceites vírgenes tenían diferentes grados de oxidación y puede atribuirse a diferencias en las condiciones de almacenamiento de estos aceites (Naz et al., 2004). En la mayoría de los establecimientos encuestados, los aceites se mantuvieron dentro de la cocina, cerca de la freidora y en recipientes de plásticos. Como resultado los valores de peróxidos más altos se presentan en estos

establecimientos. Lo anterior es consistente con el hecho de que el calor y la luz favorecen la reacción de oxidación (Choe & Min, 2007), adicionalmente confirma que sin importar el tipo de aceite usado, si en el almacenamiento es expuesto a la luz o al aire, aun sin someterse al proceso de cocción, sufrirá degradación reflejada en el índice de peróxidos (Naz, Siddiqi, Sheikh, & Sayeed, 2005).

Figura 2.3.

Comparación del índice de acidez (IA) y porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados, con los valores máximos según Firestone (2007).

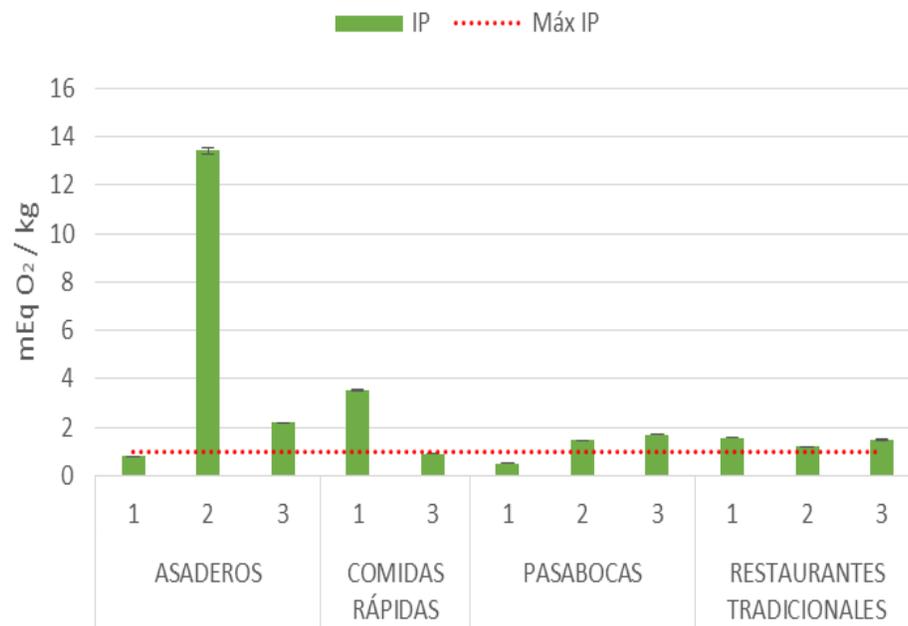


Nota. Datos recolectados comparados con los valores máximos según Firestone (2007).

El contenido de humedad ($0,15 \pm 0,02$ %p, en promedio) y la viscosidad dinámica ($38,43 \pm 2,77$ cP, en promedio) se muestran en la Figura 2.5 y sus resultados fueron típicos de los aceites vírgenes ($<0,25$ %p y 45 cP, respectivamente (Mba et al., 2015)). Esto indica que estas propiedades no se ven afectadas aun cuando algunos de los aceites alcanzaron a mostrar cierto grado de oxidación antes de ser usados en procesos de cocción.

Figura 2.4.

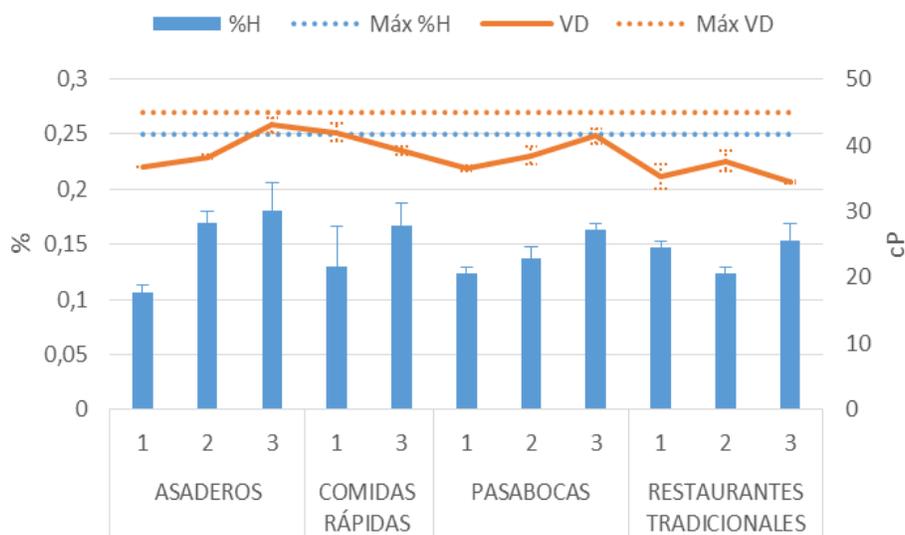
Comparación del índice de peróxidos (IP) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados.



Nota. Datos recolectados comparados con los valores máximos según Mba et al (2015).

Figura 2.5.

Comparación del contenido de humedad (%H) y viscosidad dinámica (VD) de los aceites vírgenes recolectados en 11 establecimientos consultados.



Nota. Datos recolectados comparados con los valores máximos según Mba et al. (2015).

2.5.2.3. Aceites residuales. Los valores obtenidos de las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales de cocina recolectados en los establecimientos encuestados mostraron, al igual que con los datos analizados según las condiciones de cocción, una alta variabilidad encontrándose valores de índices de acidez e índices de peróxidos tan bajos como 0,52 mg KOH/g (R1) y 1,59 mEq O₂/kg (A1), respectivamente, y tan altos como 8,79 mg KOH/g (P2) y 12,47 mEq O₂/kg (P1), respectivamente (Ver Tabla 2.5).

En términos generales, casi todas las propiedades se incrementaron significativamente después de la cocción (valor-p < 0,05). Este aumento en las propiedades es consecuencia de las reacciones que tienen lugar durante la cocción (Mustafa Canakci, 2007). Se destacan el índice de acidez y el índice de peróxidos que se incrementaron en mayor medida (2181 y 95 %,

respectivamente), evidenciando que son más sensibles al proceso de cocción que el contenido de humedad y la viscosidad dinámica (incremento de 37 y 22%, respectivamente).

Tabla 2.5.

Comparación de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, índice de peróxido, contenido de humedad y viscosidad cinemática, de los aceites vírgenes y los aceites residuales recolectados en 11 establecimientos consultados.

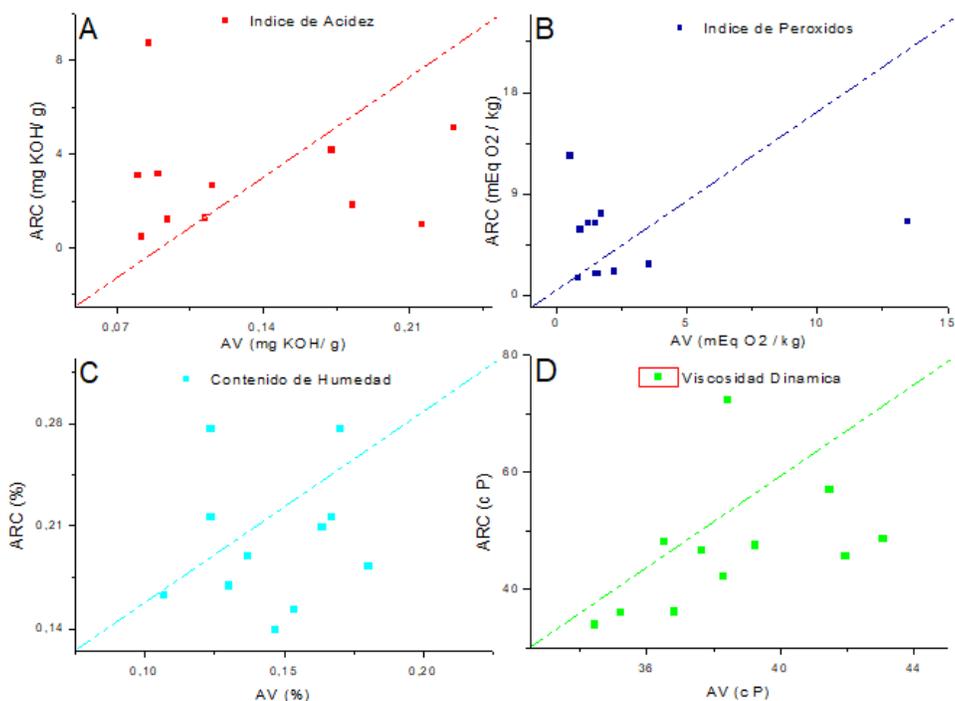
Propiedad	Unidad	Aceites vírgenes^a	Aceites residuales^a	Valor-<i>p</i>
Índice de acidez	mg KOH/g	0,13 ± 0,06	3,02 ± 2,39	0,0007
Índice de peróxidos	mEq O ₂ /g	2,61 ± 3,67	5,09 ± 3,34	0,1125
Contenido de humedad	%p	0,15 ± 0,02	0,20 ± 0,05	0,0022
Viscosidad dinámica	cP	38,43 ± 2,77	46,9 ± 10,86	0,021

^a Valor promedio calculado para todos los aceites ± desviación estándar

La Figura 2.6 pone en evidencia la diferencia entre los valores de las propiedades fisicoquímicas en los aceites antes (AV) y después (ARC) de ser sometidos al proceso de cocción. Los resultados muestran que no existe una correlación clara entre los dos tipos de aceites, indicando, por tanto, que la variación en las propiedades fisicoquímicas es muy probablemente debida a la influencia combinada de las condiciones de operación aplicadas durante la preparación de los alimentos. En consecuencia, un estudio paramétrico que busque el entendimiento de la influencia de las variables de cocción sobre las propiedades de los aceites vegetales debe realizarse considerando no sólo los efectos aislados de las variables sino además los efectos combinados que puedan surgir entre éstas.

Figura 2.6.

Dispersión de las muestras de aceites vírgenes (AV) y residuales (ARC) para el índice de acidez (A), índice de peróxidos (B), contenido de humedad (C) y viscosidad dinámica (D).



La Figura 2.7 muestra la variación de las propiedades estudiada antes y después de que el aceite vegetal para cada uno de los 11 establecimientos consultados y en función de cada una de las categorías estudiadas (A: Asaderos, CR: Comidas Rápidas, P: Pasabocas y RT: Restaurantes tradicionales). El mayor aumento en el índice de acidez correspondió al aceite del establecimiento P2 (Figura 2.7-A). El hecho de que en ese establecimiento el aceite se utiliza de forma discontinua durante 16 horas (entre las 6 a.m. y 10 p.m.) pudo haber sido la causa de dicho incremento (Tabla 2.2). Durante la cocción, el agua presente en los aceites y los alimentos rompe el enlace éster de los triglicéridos y forma los ácidos grasos libres que incrementan el índice de

acidez. Los tiempos de uso prolongados favorecen el contacto entre los aceites y el agua, intensificando la hidrólisis de los triglicéridos (Choe & Min, 2007).

Figura 2.7.

Comparación de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, viscosidad dinámica, contenido de humedad y viscosidad cinemática, entre aceite virgen (AV) y aceite residual (ARC) de 11 establecimientos consultados.



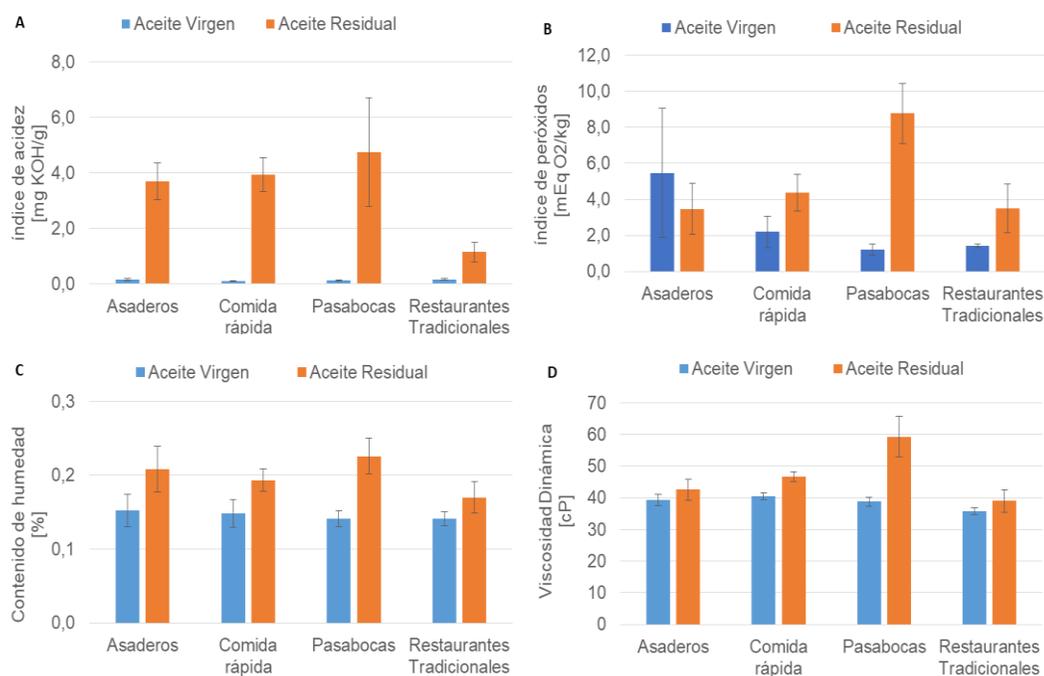
Los aceites de los establecimientos A1 y A2 también tuvieron incrementos en el índice de acidez particularmente altos (Figura 2.7-A). En A1 el tiempo de uso del aceite es prolongado (> 8 h), mientras que en A2 la temperatura de cocción es elevada (> 300 °C) (Tabla 2.2). Las temperaturas de cocción elevadas aceleran la hidrólisis, aumentando la producción de ácidos grasos libres (Tyagi & Vasishtha, 1996). Debido a lo anterior, la categoría asaderos genera, en

promedio, aceites residuales con un índice de acidez alto ($3,69 \pm 1,3$ mg KOH/g), así como la categoría productores de pasabocas ($4,75 \pm 3,8$ mg KOH/g), mientras que la categoría de restaurantes tradicionales genera los aceites con menor índice de acidez (1,14 mg KOH/g) (Figura 2.8-A). Sin embargo, dada la amplia variación en el índice de acidez en los establecimientos pertenecientes a la categoría asaderos, no existe ninguna diferencia estadísticamente significativa entre esta categoría y las demás categorías (valor $p < 0,3$) (Figura 2.8-A).

Para la mayoría de los establecimientos, el índice de peróxidos se incrementó después de la cocción (Figura 2.7-B). No obstante, para las muestras de aceite de los establecimientos A2 y CR1, el índice de peróxidos presentó un comportamiento distinto, disminuyendo su valor luego del proceso de cocción. Esto puede atribuirse a la descomposición de los hidroperóxidos que se debieron haber formado durante el almacenamiento de los aceites vírgenes. Los hidroperóxidos son muy inestables y pueden descomponerse para producir una variedad de compuestos, incluyendo ácidos grasos libres, dímeros y polímeros de triglicéridos (Kulkarni & Dalai, 2006), además, el índice de peróxidos presenta un máximo durante el proceso de cocción y luego, tras el continuo uso, se presenta una disminución en este valor (Choe & Min, 2007). La disminución en el índice de peróxidos fue mayor en A2 que en CR1 (Figura 2.7-B). Esto pudo haberse debido a la temperatura de cocción empleada en A2 ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tabla 2.2), la cual es consistente con el alto índice de acidez observado para ese mismo establecimiento (Figura 2.7-B). Las temperaturas de cocción elevadas intensifican la descomposición de los hidroperóxidos, favoreciéndose la disminución del índice de peróxidos al mismo tiempo que el incremento del índice de acidez (Mustafa Canakci, 2007).

Figura 2.8.

Comparación por categorías (asaderos, comidas rápidas, pasabocas y restaurantes tradicionales) de las propiedades fisicoquímicas: índice de acidez, viscosidad dinámica, contenido de humedad y viscosidad cinemática, para los aceites recolectados antes y después de su uso.



El mayor aumento en el índice de peróxidos correspondió al aceite del establecimiento P1 (Figura 2.7-B). Los otros dos establecimientos de P2 y P3, así como los establecimientos CR3 y RT2 también tuvieron incrementos en el índice de peróxidos especialmente altos. Lo anterior puede atribuirse a la cocción de alimentos con presencia de iones metálicos (embutidos, CR3) o almidón (harinas y tubérculos, P1, P2 y P3) en esos establecimientos (Tabla 2.2). Los iones metálicos y el almidón son sustancias que promueven la oxidación (Choe & Min, 2007). La categoría de pasabocas y frituras es la que presenta mayor valor promedio para el índice de peróxidos (8,78 mEq O₂/kg). Sin embargo, no existe ninguna diferencia estadísticamente

significativa entre las categorías comidas rápidas y pasabocas (Figura 2.8-B). Tampoco entre esas dos categorías y las demás, a pesar de que el valor promedio para A y RT es relativamente menor (3,47 y 3,52 mEq O₂/kg, respectivamente). La amplia variación en el índice de peróxidos entre establecimientos pertenecientes a la misma categoría pudo haber sido la causa de la falta de significancia estadística (valor-p = 0,15) (Casallas Olaya, 2017).

En la Figura 2.7-C, se puede ver que el mayor incremento en contenido de humedad lo tuvieron restaurantes de diferentes categorías: P1 > RT2 > A2 (124.3, 75.7 y 62.8 %p respectivamente). Este marcado incremento se puede relacionar con los procesos de cocción independientes de cada establecimiento (Tabla 2.2), así, en P1 reportaron usar una mezcla de aceites vegetales durante un solo día por un periodo de entre 5 y 8 horas, a temperatura entre 150 y 200°C, friendo tubérculos y harinas, de acuerdo con esto, el aceite vegetal usado presenta una rápida degradación en la humedad aún en periodos cortos de uso y sin aparente reuso, con temperaturas medias, debido al alto contenido de agua en los tubérculos. El aumento en los otros dos establecimientos (RT2 y A2), las cuales tienen condiciones de cocción relativamente similares, puede deberse principalmente a la similitud en la composición de ácidos grasos usados (Tabla 2.6), así como el tipo de alimento que permiten la rápida absorción del agua contenida en los alimentos. El aumento en el contenido de humedad fue mayor en tres de las cuatro categorías: A, CR y P (Figura 2.8-C). Esto es consistente con el hecho de que los alimentos que más se cuecen en los establecimientos pertenecientes a esas categorías son tubérculos, harinas y embutidos (Tabla 2.2). Estos alimentos se caracterizan por tener un contenido de humedad alto, superior al 70 %p (Che Man et al., 1999). Esa humedad se transfiere a los aceites durante la cocción, y una parte de ella permanece en ellos, particularmente si la cocción se hace en

recipientes cerrados (Doğan, 2016). A pesar de lo anterior, la diferencia en el contenido de humedad entre las categorías no es estadísticamente significativa (valor-p = 0,57).

Tabla 2.6.

Composición de ácidos grasos de los aceites recolectados antes y después de su uso para los 11 establecimientos consultados (A: Asaderos, CR: Comidas Rápidas, P: Pasabocas y RT: Restaurantes tradicionales).

	ACEITE VIRGEN*				ACEITE RESIDUAL*			
	S	MS	DS	TS	S	MS	DS	TS
A1	51,22	48,20	0,49	0,09	36,17	61,70	1,79	0,35
A2	51,31	48,30	0,40	0,00	44,30	54,76	0,64	0,30
A3	37,00	62,58	0,30	0,16	37,43	61,86	0,50	0,21
CR1	47,22	52,35	0,25	0,18	47,29	51,76	0,62	0,34
CR3	46,68	52,94	0,22	0,17	37,90	59,84	2,04	0,22
P1	46,49	53,09	0,25	0,17	52,40	47,02	0,14	0,45
P2	50,57	48,95	0,22	0,25	55,13	43,78	0,20	0,89
P3	34,94	64,60	0,29	0,17	40,10	58,96	0,27	0,65
RT1	26,14	68,06	5,18	0,62	31,87	64,06	3,36	0,71
RT2	51,36	48,27	0,18	0,18	46,60	52,44	0,62	0,33
RT3	15,43	78,33	5,92	0,33	17,65	77,70	3,69	0,96

*S: saturados; MS: Monoinsaturados; DS: Di-insaturados; TS: Tri-insaturados

El mayor incremento en la viscosidad dinámica correspondió a los establecimientos P2 y P3 (Figura 2.7-D). Esto es consistente con el hecho de que en esos establecimientos se generan aceites residuales con índices de acidez altos (Figura 2.7-A). La presencia de ácidos grasos libres aumenta la viscosidad de los aceites debido a su alta viscosidad (Knothe & Steidley, 2009). La presencia de dímeros y polímeros de triglicéridos también incrementa la viscosidad como consecuencia de su alta masa molar (Mustafa Canakci, 2007). La polimerización de los aceites,

al igual que la hidrólisis, se intensifica cuando se emplean tiempos de uso prolongados como en P2 (Tabla 2.2) (Choe & Min, 2007). Como resultado, la categoría pasabocas genera, en promedio, los aceites residuales más ácidos y viscosos (Figura 2.8-A y 2.8-D), mientras que, los restaurantes tradicionales, presentan los valores más bajos en las propiedades de índice de acidez, humedad y viscosidad dinámica. No obstante, la viscosidad dinámica no presenta diferencias estadísticamente significativas entre las categorías estudiadas (valor-p = 0,078).

No todos los aceites con índices de acidez altos correspondieron a aceites con índices de peróxidos altos y viceversa, de igual forma con las otras propiedades. La Tabla 2.7 presenta la correlación de Pearson para las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales, según la cual, existe una relación positiva alta entre el índice de acidez y la viscosidad dinámica (IA-VD) así como entre el índice de peróxido y la humedad (IP-H) (0,73 y 0,86 respectivamente). De esta forma, se confirma que la cocción es un proceso complejo (Knothe & Steidley, 2009), en el cual las reacciones que tienen lugar no proceden de forma aislada, sino que interactúan entre sí para contribuir a la degradación de los aceites (Frega, Mozzon, & Lercker, 1999).

Tabla 2.7.

Coefficiente de correlación de Pearson entre las propiedades (IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido y H: humedad) de los ARC obtenidos a partir de la información obtenida de los 11 establecimientos consultados.

	IA	IP	H	VD
IA	1			
IP	0,17	1		
H	0,19	0,86	1	
VD	0,73	0,47	0,25	1

2.5.2.4. Aceites residuales como materia prima en la producción de biodiesel mediante transesterificación básica. La transesterificación alcalina es el método más común para producir biodiesel (M. K. Lam et al., 2010). Consiste en la reacción entre un triglicérido y un alcohol en presencia de un catalizador para producir monoésteres de ácidos grasos y glicerina (Ramadhas et al., 2005). Al utilizar ARC para producir biodiesel, la transesterificación se ve afectada considerablemente por el estado de degradación de estos aceites, reduciendo así el rendimiento de la reacción (Mazza & Qi, 1992).

Investigaciones anteriores han reportado valores límites permisibles para que la transesterificación no se vea afectada (Tabla 2.1). En los aceites caracterizados en diferentes establecimientos (A: Asaderos, CR: Comidas Rápidas, P: Pasabocas y RT: Restaurantes tradicionales) se encontró que la mitad de ellos cumplen con los valores máximos permitidos para índice de acidez (A1, P1, R1, R2, R3), y ninguno satisface el contenido de humedad. Sin embargo, respecto al índice de peróxidos sólo tres de ellos se encuentra en el rango aceptable (A1, R1 y R2). En cuanto a la viscosidad cinemática, sólo las muestras de A1, A2, R1 y R2 se encontrarían dentro del rango permisible (30.9, 46.6, 39.4, 37.3 mm²/s respectivamente). Sin embargo, es probable que la viscosidad del biodiesel derivado de estos aceites residuales de cocina se encuentre en el rango, dado que la viscosidad del éster metílico del ácido esteárico, el éster metílico más viscoso de los ácidos grasos comunes es inferior a 6,0 mm²/s (Knothe & Steidley, 2009).

En general, la categoría de restaurantes tradicionales es la que genera aceites residuales con las mejores propiedades fisicoquímicas analizadas: índice de acidez, índice de peróxido, humedad, viscosidad dinámica y viscosidad cinemática (valores promedio de: 1.14 mg KOH/g,

3.52 mEq O₂/kg, 0.17 %p, 38.99 cP, 42.7 cSt, respectivamente). Estas características son todas muy beneficiosas para la producción de biodiesel, ya que durante la transesterificación alcalina, los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador favoreciendo la formación de jabones y disminuyendo la conversión de los triglicéridos en biodiesel (Yaakob et al., 2013). De igual forma, la alta viscosidad en los aceites dificulta la mezcla de los reactivos, afectando la reacción (Al-Hamamre & Yamin, 2014). Por tales razones, los aceites provenientes de los restaurantes tradicionales parecen ser los más indicados para favorecer la producción de biodiesel.

2.6. Conclusiones

Los múltiples procesos de cocción que comprenden las diferentes prácticas culinarias y las condiciones de almacenamiento usadas en los diferentes establecimientos muestran gran influencia sobre las propiedades de los ARC, las cuales, a su vez, permiten identificar si un ARC se puede considerar como una materia prima adecuada para la producción de biodiesel mediante una transesterificación básica. La dispersión encontrada en la caracterización de las distintas propiedades fisicoquímicas de los ARC permite catalogarlos como una materia prima heterogénea para producir biodiesel. Los procesos de cocción presentan una diferencia estadísticamente significativa sobre las propiedades fisicoquímicas como índice de acidez, contenido de humedad y viscosidad dinámica (valor-p = 0.0007, 0.0022 y 0.021 respectivamente). Cabe señalar que, a pesar de ello, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas para las propiedades de acuerdo con las categorías establecidas (valor-p > 0,005). Por otro lado, se encontró que existe una correlación positiva entre dos grupos de propiedades (IA-VD y H-IP), lo cual confirma que la relación encontrada entre los procesos

de cocción y las propiedades de los ARC también se ve influenciada por la interacción de las reacciones que ocurren durante los procesos de cocción.

Aunque ninguna categoría mostró un índice de peróxido menor de 2,16 mEq O₂/kg (A: 3.47, CR: 4.38, P: 8.78 y R: 3.52 mEq O₂/kg respectivamente), si hubo tres establecimientos que se encontraron con valores menores al límite establecido (A1, RT1 y RT3). Por tal razón, la categoría de restaurantes tradicionales es la que permite obtener ARC con propiedades dentro de los límites establecidos, de hecho, se podría afirmar que la muestra obtenida por el establecimiento RT1 es la muestra que se cataloga como más apropiada como materia prima para la producción de biodiesel, por lo que, se debería considerar si el uso de las condiciones de cocción reportadas por este establecimiento permite obtener muestras de ARC con características reproducibles a las encontradas en este estudio.

3. CAPÍTULO II: Efecto de las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales de cocina sobre el rendimiento del biodiesel

3.1. Introducción

Los ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, más conocidos como biodiesel, se han convertido en un combustible alternativo, renovable, no tóxico, que puede ser obtenido a partir de diferentes aceites vegetales o grasas animales mediante procesos industriales de transesterificación en presencia de un catalizador. El biodiesel suele producirse a partir de más de 300 especies diferentes de semillas oleaginosas, las cuales, al entrar en competencia por la demanda de consumo alimenticio, tienden a elevar considerablemente el costo de producción del biodiesel (Phan & Phan, 2008). Actualmente, Colombia tiene 12 plantas productoras de biodiesel a lo largo del territorio nacional (Fedebiocombustibles, 2018), y de acuerdo con las políticas regulatorias del país, el diésel que se distribuye en el territorio nacional debe contener 10 % v de biodiesel (B10).

Con el fin de reducir los costos de transformación, y bajo los principios de la química verde, productores e investigadores han orientado sus trabajos hacia la incorporación de materias primas de bajo costo. En el caso del biodiesel, se han venido estudiando materias primas alternativas a las semillas oleaginosas como lo son las algas, los aceites vegetales no comestibles, grasas animales y aceites residuales de cocina (ARC) (Knothe & Steidley, 2009) (Asri et al., 2015). En el caso específico de los ARC, éstos vienen posicionándose como una opción viable que permite: reducir de manera apreciable los costos del proceso (López et al., 2015), disminuir el impacto ambiental generado por los extensos cultivos oleaginosos y mejorar su disposición

final dándoles una alternativa de reuso (S. S. Lam et al., 2016) (Cassia et al., 2009). Además, cabe señalar que la valorización de los ARC como materia prima para la producción de biodiesel puede contribuir a la disminución del riesgo en la salud pública por el consumo de aceite reutilizado que contiene grasas químicamente alteradas consideradas cancerígenas (Távora Orozco et al., 2007).

La producción de biodiesel a partir de ARC ha sido estudiada por varios autores (Gebremariam & Marche, 2017) (Fukuda et al., 2001) (Mandolesi De Araújo et al., 2013) (Talebian-kiakalaieh et al., 2013) (Ambat et al., 2018) (M. K. Lam et al., 2010). Sin embargo, su implementación a nivel industrial presenta gran variabilidad en las condiciones de operación y rendimientos alcanzados. Además, los ARC presentan impurezas, como los ácidos grasos libres (AGL) y la humedad (H), que generan dificultades en la transesterificación, debido a la formación de jabones, o durante la separación de los productos.

La transesterificación de los ARC puede realizarse por vía ácida o básica (homogénea) o heterogénea. La transesterificación básica es la forma más común para producir biodiesel (M. K. Lam et al., 2010). Los catalizadores homogéneos básicos suelen ser preferidos por su alta actividad catalítica, alta conversión en tiempos cortos de reacción, bajo precio y poca concentración de catalizador (Abbaszaadeh, Ghobadian, Omidkhah, & Najafi, 2012). Sin embargo, algunos autores han reportado que para producir biodiesel a partir de ARC se debe realizar un proceso adicional debido a que estos aceites presentan un alto contenido de ácidos grasos libres (Gupta, Agarwal, & Dalai, 2016), los cuales favorecen la producción de jabones durante la transesterificación en medio básico. Así las cosas, se recomienda ampliamente que se realice una esterificación ácida antes de la transesterificación básica que reduzca los ácidos

grasos libres y solucione el problema de la alta saponificación (Ramadhas et al., 2005) (Guerrero F, Guerrero-Romero, & Sierra, 2011).

Ouanji et al. (2015), diseñaron un prototipo de una planta para producir biodiesel a partir de ARC que satisficiera los estándares europeos. Ellos concluyeron que las condiciones de producción deben adaptarse de acuerdo con la composición de los aceites para obtener altos rendimientos. En general, las condiciones de operación de algunos de los estudios realizados más relevantes de producción de biodiesel a partir de ARC se muestran en la Tabla 3.1. Como se evidencia, los resultados obtenidos muestran diferentes rendimientos del biodiesel, y sus condiciones de operación aún no se han estandarizado.

Tabla 3.1.

Resumen de principales estudios de producción de biodiesel a partir de ARC.

Rendimiento [%p]	Tiempo de reacción [h]	Temperatura de reacción [°C]	Relación Metanol: Aceite	Concentración del catalizador [% p]	Referencia
60-86	1	25	1:5 [ml:g]	NaOH	(Cayli & Küseföglu, 2008)
88-90	1,4	30	7:1-8:1	0,75 KOH	(Phan & Phan, 2008)
90	0,5	50	8:01	0,75 KOH	(Cassia et al., 2009)
100	3	50	8:01	0,6 CH ₃ NaO	(Ribeiro et al., 2011)
92	2	60	5:01	0,01 NaOH	(Ribeiro et al., 2011)
72,8	2	60	-	KOH 1,27% p/v MeOH	(Murcia Ordoñez, Chaves, Rodríguez-pérez, Murcia, & Alvarado, 2013)
87,5	2	60	-	KOH 0,54% p/v MeOH	(Murcia Ordoñez, Chaves, Rodríguez-pérez, Murcia, & Alvarado, 2013)
94,9	2	60	6:01	1 KOH	(Alarcón Rodríguez, 2014)
93	-	50	9:01	0,7 NaOH	(Guerrero F et al., 2011)
93	1,5	60	6:01	No representativo	(Medina Villadiego, Ospino Roa, & Tejada Benitez, 2015)
>80	8	65	6:01	1,2 KOH	(Ouanji, Benyounes, & Nachid, 2015)
>98	2	60	12:01	1 NaOH	(López et al., 2015)
88	2	60	12:01	1 KOH	(López et al., 2015)
>88	5,33	60	2,5:1	0,2 H ₂ SO ₄	(Sahar et al., 2018)
94	1	60	3:01	1 KOH	(Sahar et al., 2018)

De acuerdo con algunos estudios (Wyse-Mason & Beckles, 2012) (Doğan, 2016), los diferentes procesos de cocción pueden afectar las propiedades de aceites residuales de maneras muy diversas, de tal forma que al transesterificar dichos aceites en medio básico, se produzca un biodiesel que no cumpla los requerimientos de las normas técnicas vigentes, o con rendimientos tan bajos que no posibiliten su producción a escala industrial. Sin embargo, cabe señalar que, en esos estudios, el aceite residual utilizado contiene mayoritariamente compuestos insaturados; diferente a lo que se puede encontrar en Colombia, en donde se comercializa principalmente aceite de palma africana, que es altamente saturado y que, por tanto, puede tener mayor resistencia a la degradación térmica.

Ahora bien, en la industria colombiana de producción de biodiesel, se suele usar aceite vegetal de palma como materia prima, sin embargo, su cultivo entra en competencia por la demanda de consumo alimenticio, lo que incrementa considerablemente el costo de producción (Phan & Phan, 2008). En la práctica, cuando no se tiene la cantidad de aceite vegetal de palma necesario para completar un lote de producción, suelen utilizar otras materias primas alternativas no comestibles para completarlo, como los ARC, y esto, significa entrar en un juego de azar, que a veces les brinda buen rendimiento de biodiesel y otras veces, les genera la pérdida total del lote. Esto se debe principalmente, a que las condiciones de operación están establecidas para los aceites vegetales vírgenes y, las propiedades fisicoquímicas de éstos respecto a la de los ARC distan considerablemente debido a la degradación de los últimos en los procesos de cocción (Knothe & Steidley, 2009).

Múltiples autores han considerado el efecto que tienen las propiedades de los ARC, sobre la reacción de transesterificación básica para la producción del biodiesel y han establecido ciertos

límites sobre las propiedades que los ARC deben cumplir para considerarse una materia prima viable para la obtención de biodiesel (ácidos grasos libres < 3 %p, índice de acidez < 2 mg KOH/g, índice de peróxidos < 2,16 mEq O₂/kg y contenido de humedad < 0,1 %p), tal y como se muestra en la Tabla 2.1, (Sharma & Singh, 2009) (López et al., 2015) (Mustafa Canakci, 2007).

Tomando en consideración lo anteriormente mencionado, este trabajo busca identificar la relación existente entre las propiedades de los ARC y el rendimiento del biodiesel, comprobar si los límites establecidos en la literatura sobre las propiedades de los ARC son adecuados o si se deben modificarse o ampliarse. Además, este trabajo busca proponer un modelo matemático predictivo que permita estimar el rendimiento de biodiesel que se obtendría a partir del conocimiento de algunas propiedades fisicoquímicas relevantes de la materia prima (ARC). De esta manera se beneficiaría a la industria nacional de biodiesel al proporcionarles una herramienta de gestión de la dieta de su proceso, que les permita descartar y seleccionar los ARC más apropiados para ser mezclados en el pool de alimentación y así, disminuir las posibles pérdidas de producción por deficiencias de calidad del producto final.

3.2. Teoría Quimiométrica

3.2.1. Modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales

La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR, Partial Least Square regression, por sus siglas en inglés), es un método estadístico que determina una regresión lineal mediante la proyección de las variables de predicción y las variables observables a un nuevo espacio. El objetivo es predecir un grupo de variables dependientes del grupo de variables independientes o predictores. Esta predicción se logra extrayendo de los predictores un conjunto de factores

ortogonales llamados variables latentes que tienen el mejor poder predictivo (Abdi, 2010), estos factores son similares a los compuestos de un análisis de componentes principales (PCA), por lo que, puede decirse que PLSR está relacionado con PCA. Generalmente es utilizado en situaciones que se tienen gran número de variables predictoras o cuando existe colinealidad entre las variables (Tobias, 1995) (Wehrens & Mevik, 2007).

El modelo PLSR encuentra la matriz X ($m \times n$) en el eje x , y el vector Y ($n \times 1$) en el eje y mientras se construye el modelo. En otras palabras, PLS supone que hay errores en ambas matrices, que son de igual importancia, como se muestra en las Ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$X = TP^t + E_x \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$Y = UQ^t + E_y \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde X y Y son las matrices descompuestas, T y U son las matrices de puntuación (muestras), P^t y Q^t son las matrices de cargas compuestas (variables independientes), E_x y E_y son las matrices de errores de las matrices X y Y , respectivamente.

En la actualidad, no se ha utilizado este tipo de métodos estadísticos para lograr predecir el rendimiento de biodiesel que se puede obtener a partir de las propiedades de los ARC. Solo se han encontrado estudios que aplican PLSR en la determinación de diferentes modelos predictivos en biodiesel y aceites en general (Moreira, Sarraguça, Saraiva, Carvalho, & Lopes, 2015) (Zhang, Yuan, Zhang, & Coronado, 2012). De otra parte, Cozzolino et al. (2005) usaron PLSR para predecir algunas propiedades fisicoquímicas de los aceites de pescados como: ácidos grasos libres, contenido de humedad e índice de peróxidos a partir de espectroscopia de reflectancia de infrarojo cercano (NIR), obteniendo coeficientes de determinación de la calibración (R^2) y

errores estándares de validación cruzada (SECV) de 0,96 (SECV: 0,59) y 0,94 (SECV: 0,03) para los ácidos grasos libres y la humedad respectivamente.

Baptista et al. (2008) usaron PLSR para modelar la predicción de ciertas propiedades de aceites para producir biodiesel a partir de NIR, sus modelos presentaron R^2 y SECV en la predicción de valor de iodo, valor de acidez y contenido de humedad, respectivamente, de 0,99 y 2-3 g I₂ 100 g⁻¹, >0,97 y 0,42 mg KOH g⁻¹, >0,97 y 145-160 mg kg⁻¹. Los mismos autores (Baptista et al., 2008b) también propusieron un modelo de predicción del contenido de Fames en el biodiesel a partir de NIR y obtuvieron un $R^2 > 0,9$ y SECV de 1.1%. De igual forma, Bezerra et al. (2010), predijeron parámetros de calidad del biodiesel, tales como la densidad y contenido de azufre a partir del NIR, con $R^2 > 0,9$ para ambos parámetros. Otro estudio realizado en el 2017 permitió establecer un modelo predictivo de propiedades del biodiesel como densidad, índice de refracción y propiedades de flujo en frío a partir del método de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada horizontal (HATR / mid-FT-IR). Reportaron que PLS modeló con alta precisión la densidad y el índice de refracción (Error de predicción de 0,2 kg/m³ y 0,0001 respectivamente) (Cunha et al., 2017).

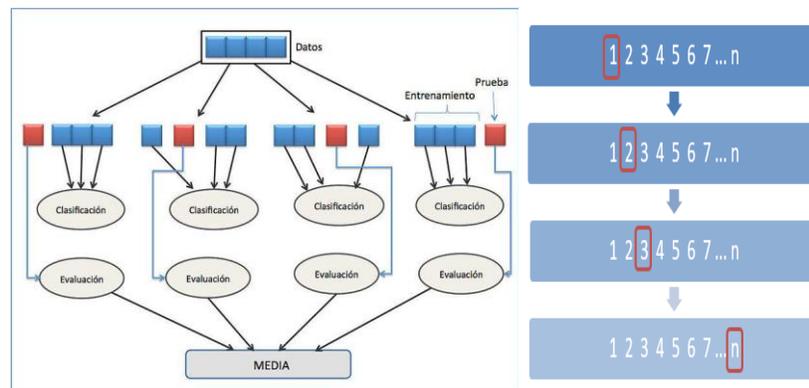
3.2.2. Validación cruzada

La validación cruzada mediante el método de dejar uno afuera (LOO, por sus siglas en inglés) presenta la estimación del error mucho más estable con respecto a otros métodos de validación y además, no tiende a sobreestimar la estimación del error (Refaeilzadeh, Tang, & Liu, 2009) (Elkan, 2012) (Moore, 2001).

En la Figura 3.1 se muestra el esquema con que trabaja la validación cruzada LOO; cada cuadro azul corresponde a una muestra. En el momento de la validación, se escoge la primera muestra (cuadro rojo) y se retira de los demás datos, obteniendo el modelo con las muestras restantes (clasificación). Al obtenerse el modelo con estas muestras (n-1), se utiliza la muestra que se extrajo (se dejó por fuera) para ser introducido en este modelo obtenido, con el fin de evaluar la exactitud y precisión del modelo (evaluación). Después de esto, se introduce a los datos la muestra que se había retirado con anterioridad y se extrae una nueva muestra diferente a la extraído en la primera instancia (segundo cuadro rojo) para solo dejar una afuera. Igualmente, se obtiene el modelo con las (n-1) muestras restantes y, la nueva muestra que se había retirado se introduce para evaluar la exactitud y precisión del modelo nuevamente. Este procedimiento se realiza hasta que todas las muestras hayan quedado por fuera una sola a la vez. Los valores de la validación cruzada se obtienen del promedio de los valores de la totalidad de las muestras (media).

Figura 3.1.

Validación cruzada utilizando el método dejar uno afuera.



Nota. Tomado y adaptado de (Khandelwal, 2018).

Los parámetros que fueron usados para evaluar la exactitud, precisión y predicción de los seis modelos fueron: raíz del error cuadrático medio (RMSE), la pendiente de la línea de regresión entre el valor real y el predicho (Slope), el intercepto con el eje Y (offset), el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de correlación de Pearson. A continuación, se definen cada uno de ellos.

3.2.2.1. Raíz del error cuadrático medio (Root Mean Square Error, RMSE por sus siglas en inglés). Es la raíz de la diferencia entre valor real y el valor estimado de un modelo. Este error es positivo y se comporta como la desviación estándar de la variable dependiente. Cuando este error obtiene un valor de 0, indicará un ajuste perfecto de los datos (sin desviación). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la comparación de este tipo de errores sólo será válida si se trabaja con la misma escala, ya que depende de ésta (Gemperline, 2006) (Wehrens, 2011).

Se calcula 2 diferentes errores para el modelo, como se muestra a continuación:

- *RMSEC (Root mean square error of calibration):* La raíz del error cuadrático medio de calibración se calcula mediante la diferencia de los datos reales de las muestras con los datos estimados, este valor se eleva al cuadrado y se divide por el número total de muestras como se observa en la Ecuación 3.3 (Bugaud & Alter, 2016).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

Ecuación 3.3

Donde y_i son los valores reales de la muestra, \hat{y}_{ic} son los valores estimados por la calibración y n es el número de datos de muestra.

- **RMSEV (Root mean square error of validation):** La raíz del error cuadrático medio de validación se calcula mediante la diferencia de los datos reales de las muestras con los datos estimados de la validación cruzada LOO; este valor se eleva al cuadrado y se divide por el número total de muestras como se observa en la Ecuación 3.4 (Bugaud & Alter, 2016).

$$RMSEV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{iv})^2}{n}}$$

Ecuación 3.4

Donde y_i son los valores reales de la muestra, \hat{y}_{iv} son los valores estimados por la validación y n es el número de datos de muestra.

3.2.2.2. Pendiente (Slope). Es la pendiente de la recta entre los datos observados y predichos. Se encuentra en un rango de 0-1. Cuanto más cercano este a 1, mejor se modelarán los datos.

3.2.2.3. Intercepto (Offset). Esta es la intersección de la recta de los datos con el eje Y cuando el eje X se establece en cero.

3.2.2.4. Coeficiente de correlación de Pearson. Este coeficiente mide la dirección y la fuerza de la asociación entre variables cuantitativas. Sus valores fluctúan entre -1 y 1. Cuando los valores se acercan a 1 significa que la asociación entre esas dos variables es exacta. Cuando no existe asociación entre las variables el valor es 0 (Pedroza & Dicovskyi, 2007). El signo de este coeficiente indica la dirección de asociación. Cuando el valor es positivo existe una correlación positiva; quiere decir, que cuando aumente la variable X, aumentará la variable de asociación Y. Por el contrario, si el valor es negativo se da una correlación negativa; quiere decir que cuando aumente la variable X, disminuirá la variable de asociación Y. Lo adecuado de este coeficiente es que podemos medir la covarianza entre dos variables sin que se vean afectadas las unidades de cada variable.

3.2.2.5. Coeficiente de determinación R^2 . El coeficiente de determinación se define como la proporción de la varianza total de la variable explicada por la regresión y es calculada por medio de la Ecuación 3.5. El coeficiente de determinación, también llamado R^2 , refleja la bondad del ajuste de un modelo a la variable que pretender explicar. Es importante saber que el resultado del coeficiente de determinación oscila entre 0 y 1. Cuanto más cerca de 1 se sitúe su valor, mayor será el ajuste del modelo a la variable que estamos intentando explicar. De forma inversa, cuanto más cerca de cero, menos ajustado estará el modelo y, por tanto, menos fiable será (Economipedia, 2012) (Schneider, Hommel, & Blettner, 2010).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde y_i son los valores de la variable dependiente, \hat{y}_i son los valores predichos de la variable dependiente y \bar{y} es la media de los datos de la variable dependiente.

3.3. Metodología

3.3.1. Aceites residuales de cocina

3.3.1.1. Materia prima y acondicionamiento. Las muestras de ARC recolectadas en establecimientos de comida del área metropolitana de Bucaramanga fueron acondicionadas mediante un pretratamiento que consistió en la filtración en tamiz de tela, centrifugación a 5800 rpm por 20 minutos y filtración al vacío durante 10 minutos utilizando un papel Whatman ($\phi=150\text{mm}$) para garantizar la eliminación de las partículas sólidas de gran tamaño.

Las once muestras de ARC fueron separadas en cuatro categorías de acuerdo con el tipo de establecimiento del que fueron recolectadas: asaderos (A), comida rápida (CR), pasabocas o frituras (P) y restaurantes tradicionales de comida típica (RT). Los ARC recolectados fueron en su mayoría de palma o mezclas de aceites vegetales.

La caracterización de las muestras se realizó para las propiedades que tienen mayor influencia sobre el rendimiento del biodiesel durante una transesterificación básica o sobre las propiedades directas del biodiesel, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Knothe & Steidley, 2009) (Tacias Pascacio et al., 2016) (Wyse-Mason & Beckles, 2012) (Doğan, 2016).

3.3.1.2. Caracterización de las muestras. Las muestras de ARC fueron caracterizadas por duplicado para la determinación de cinco propiedades fisicoquímicas, siguiendo las normas técnicas respectivas para cada una: ácidos grasos libres – AGL (AOAC 940.28), índice de acidez - IA (AOAC 940.28 – NTC 218.20), índice de peróxidos - IP (AOAC 965.33), viscosidad dinámica - VD (ASTM D2196), densidad – D, viscosidad cinemática – VC y el contenido de humedad - H. Esta última se realizó utilizando una muestra de aceite (≈ 5 g) la cual fue introducida en una balanza termogravimétrica analítica AND MX-50, programada con una rampa de calentamiento de 25°C a 120 °C. La densidad se calculó con la ayuda de un picnómetro de 1 mL. El porcentaje de AGL está directamente relacionado con IA; por lo tanto, el uno puede ser calculado a partir del otro usando una correlación sencilla. La viscosidad cinemática se determinó a partir de la Ecuación 3.6, donde VC, VD y D corresponden a la viscosidad cinemática, viscosidad dinámica y densidad, respectivamente, calculados a 40°C.

$$VC = \frac{VD}{D} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

3.3.2. Biodiesel

3.3.2.1. Materiales y reactivos. Todos los reactivos usados son de grado analítico (Metanol, KOH, H₃PO₄) y los aceites transesterificados corresponden a los ARC recolectados del área metropolitana de Bucaramanga previamente acondicionados.

3.3.2.2. Producción y purificación de biodiesel. La transesterificación es el método más empleado para producir biodiesel. Consiste en la reacción entre un triglicérido y un alcohol en presencia de un catalizador para producir monoésteres de ácidos grasos y glicerina (Ramadhas et al., 2005). De acuerdo con el catalizador utilizado, la transesterificación puede ser básica o ácida, los ácidos sulfúrico, sulfónico e hidrociorhídrico son los preferidos en la transesterificación ácida, mientras que los hidróxidos de sodio y potasio junto con el metóxido de sodio y de potasio son los favoritos en la transesterificación básica (Mustafa Canakci, 2007).

La producción de biodiesel se realizó manteniendo las mismas condiciones de reacción para las once muestras de ARC, consistió en una transesterificación básica con metanol, utilizando una relación molar de alcohol – aceite de 6:1, temperatura de reacción de 60°C y concentración del catalizador (KOH) de 1%p de ARC, durante una hora. Estas condiciones de reacción se seleccionaron por ser las condiciones típicas usadas en las industrias y además, por ser las más reportadas en la literatura por diferentes autores y/o, encontrarse entre los rangos reportados (Pinotti, Benevides, Lira, de Oliveira, & Cassini, 2018) (Wang, Ou, Liu, & Zhang, 2007) (López et al., 2015) (Alarcón, Malagón-Romero, & Ladino, 2017) (Ouanji, Khachani, et al., 2015)(Doğan, 2016).

Los ARC se pusieron en un reactor y se calentaron a 60 °C. Se añadió el catalizador [KOH, 1 %p de ARC] disuelto en metanol al reactor agitado a 400 rpm y se inició la reacción. Al finalizar la reacción (1 hora), el contenido del reactor se llevó a un embudo decantador y se dejó durante 12 horas para separar la fase de glicerol del biodiesel. Luego de la decantación, la capa inferior del glicerol se retiró y la capa de ésteres metílicos se purificaron con una serie de lavados

sucesivos, 2 veces con agua acidulada con H₃PO₄ al 5 %v, relación volumétrica 1:1 de agua y biodiesel, y luego, 5 veces con agua destilada a 60 °C en una relación 1:1 de biodiesel a agua, una vez el pH fue neutro, se separaron y se calentó el biodiesel a 110 °C durante 20 min para eliminar el exceso de agua y metanol residual.

3.3.2.3. Rendimiento. Luego de la transesterificación de cada uno de los ARC, se calculó el rendimiento de la reacción (RENDIMIENTO) utilizando la Ecuación 3.7, en la cual, W_{BD} corresponde a la masa de biodiesel producido (ya purificado) y W_A corresponde a la masa de ARC que se transesterificó.

$$\mathbf{RENDIMIENTO} = \frac{W_{BD}}{W_A} * 100 \qquad \text{Ecuación 3.7}$$

3.3.3. *Análisis y modelamiento matemático*

Los datos de la caracterización de los ARC y el rendimiento de biodiesel obtenido a partir de ellos fueron modelados mediante el método de regresión de mínimos cuadrados parciales PLSR, detallado anteriormente. Inicialmente, se realizó un análisis estadístico mediante el coeficiente de correlación de Pearson, el cual permite identificar relaciones entre éstos. Seguidamente, mediante PLSR se determinó un modelo matemático que permitió la predicción del rendimiento del biodiesel a partir de las propiedades de los ARC. Los detalles de los pasos que se realizaron se presentan a continuación.

3.3.3.2. Validación cruzada. La precisión del modelo fue medida usando la validación cruzada LOO debido a que la estimación del error es mucho más estable con respecto a otros métodos de validación y, además, no tiende a sobreestimar la estimación del error. Los parámetros que fueron usados para evaluar la exactitud, precisión y predicción del modelo fueron: RMSE, Slope, offset y el R^2 .

3.3.3.3. Estructuración del modelo de predicción. Al finalizar el desarrollo del modelo matemático y su respectiva validación, se estructuró la ecuación con las variables predictoras para la variable de respuesta planteada.

3.4. Resultados

3.4.1. Caracterizaciones de los ARC

La producción de biodiesel a partir de ARC ha sido estudiada por varios autores (Gebremariam & Marche, 2017) (Fukuda et al., 2001) (Mandolesi De Araújo et al., 2013) (Talebian-kiakalaieh et al., 2013) (Ambat et al., 2018) (M. K. Lam et al., 2010). Sin embargo, su implementación a nivel industrial presenta gran variabilidad en las condiciones de operación y rendimientos alcanzados. Además, los ARC presentan impurezas, como los AGL y H, que generan dificultades en la transesterificación y durante la separación de los productos, como la formación de jabones. Las propiedades fisicoquímicas caracterizadas de los ARC fueron seleccionadas de acuerdo con su importancia en la producción y calidad del biodiesel. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

El IA y los AGL son necesarios para definir si es necesario pre tratar los ARC antes de usarlos para producir biodiesel mediante transesterificación básica, debido a que, a mayor IA, menor rendimiento del biodiesel (M Canakci & Gerpen, 1999). De acuerdo con los valores óptimos reportados en la literatura para producción de biodiesel (Tabla 2.1), sólo una muestra de aceites de comidas rápidas (CR1), una de pasabocas (P1) y todos los de restaurantes típicos (RT1, RT2 y RT3) satisfacen los valores límites reportados para AGL (< 3 %p) e IA (< 2 mg KOH/g), sin embargo, al considerar sólo el límite reportado para los AGL, la mayoría de las muestras serían óptimas, exceptuando a P2. Con respecto al IP (< 2,16 mEq O₂/kg), sólo una de asaderos (A1), y dos de restaurantes típicos (RT1 y RT3) son apropiadas. Finalmente, en cuanto a la H (< 0,1 % p), ninguna muestra sería conveniente.

Tabla 3.3.

Propiedades fisicoquímicas de los ARC (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, H: Humedad, VD: viscosidad dinámica, D: densidad y VC: viscosidad cinemática) para las diferentes muestras de ARC recolectadas en la ciudad de Bucaramanga.

Propiedad		AGL	IA	IP	H	VD	D	VC
Muestra		[%p]	[mg KOH/g]	[mEq O ₂ /kg]	[%p]	[cP]	[g/ml]	[cSt]
ASADEROS	A1	1,59	3,20	1,59	0,16	36,32	0,91	39,91
	A2	2,56	5,17	6,62	0,28	42,40	0,91	46,60
	A3	1,34	2,71	2,19	0,18	48,80	0,92	53,04
COMIDA RÁPIDA	CR1	0,65	1,31	2,84	0,17	45,76	0,91	50,29
	CR3	1,56	3,14	5,91	0,22	47,68	0,92	51,83
PASABOCAS	P1	0,62	1,26	12,47	0,28	48,32	0,91	53,10
	P2	4,36	8,79	6,52	0,19	72,48	0,92	78,78
	P3	2,09	4,21	7,35	0,21	57,12	0,92	62,09
RESTAURANTES TÍPICOS	RT1	0,26	0,51	1,98	0,14	36,16	0,92	39,30
	RT2	0,51	1,04	6,53	0,22	46,72	0,91	51,34
	RT3	0,93	1,87	2,04	0,15	34,08	0,91	37,46

Al considerar los límites para todas las propiedades, exceptuando el contenido de H, sólo las muestras de RT1 y RT3, son las indicadas para ser usadas en la transesterificación básica y permitirán obtener buen rendimiento de biodiesel. Cabe señalar que no todos los aceites con IA altos correspondieron a aceites con IP altos y viceversa, de igual forma con las otras propiedades. La Tabla 3.4, presenta la correlación de Pearson para las propiedades fisicoquímicas de los aceites residuales, según la cual, existe una relación positiva alta entre AGL-IA, IA-VD y IP-H (1, 0.73 y 0.86, respectivamente). La relación entre los AGL y el IA es muy exacta debido a que ya que la una es función de la otra. No obstante, la relación entre las otras propiedades permite deducir que la degradación de los aceites está relacionada entre sí y, por ende, los límites de calidad de la materia prima establecidos por otros autores para la producción de biodiesel por transesterificación básica pueden variar.

Tabla 3.4.

Coeficiente de correlación de Pearson entre las propiedades fisicoquímicas de los ARC estudiadas (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido y H: Humedad).

	AGL	IA	IP	H	VD
AGL	1				
IA	1	1			
IP	0,17	0,17	1		
H	0,19	0,19	0,86	1	
VD	0,73	0,73	0,47	0,25	1

3.4.2. Producción de biodiesel

El rendimiento del biodiesel obtenido luego de la transesterificación básica de los ARC se muestra en la Tabla 3.5. Se encontró que, a excepción de una muestra de pasabocas (P2), todos

los ARC permiten alcanzar rendimientos superiores al 80%p. Esto era de esperarse, ya que P2 fue la única muestra que sobrepasó los límites de todas las propiedades, y en efecto, se alcanzó un rendimiento muy bajo de biodiesel (22,73 %p). Este bajo rendimiento se puede asociar directamente con el alto valor en AGL e IA, ya que el catalizador pudo preferir reaccionar con los AGL antes que con los triglicéridos del aceite o también, el 1%p de KOH no fue capaz de neutralizar los AGL y por ende tampoco se catalizó la conversión de los triglicéridos. Esto es consistente con lo reportado por (Dorado et al., 2002), cuando reportó que valores de AGL > 3% p, inhibían completamente la producción de metilésteres.

Las muestras RT1 y RT3 solo superaban el límite de la literatura para el contenido de humedad, alcanzaron rendimientos superiores al 92 %p. Sin embargo, RT2 y CR1 también lograron un alto rendimiento (> 91%p) pese a que superaban los límites reportados para IP y H. RT2 presenta mayor rendimiento que RT3, aun cuando su valor de IP era tres veces mayor (6,53 y 2,04 mEq O₂/kg respectivamente). Esto indica que el límite establecido para el IP por otros autores puede ser modificado y permitir un rango más flexible.

Tabla 3.5.

Rendimiento (RDTO) del biodiesel en función de tipo de establecimiento donde se recogió las muestras de ARC en la ciudad de Bucaramanga.

	ASADEROS			COMIDA RÁPIDA		PASABOCAS			RESTAURANTES TÍPICOS		
	A1	A2	A3	CR1	CR3	P1	P2	P3	RT1	RT2	RT3
RDTO	89,0	80,4	87,8	91,8	88,1	82,6	22,7	75,4	94,0	93,2	92,9

Al comparar los rendimientos obtenidos con las propiedades caracterizadas en cada muestra podemos identificar que, en efecto, los AGL y el IA tienen gran influencia sobre el rendimiento

del biodiesel. Considerando que, rendimiento $> 85\%p$ sean aceptables a nivel industrial, cuatro muestras no alcanzaron a llegar a este valor; una muestra de asaderos (A2) y las tres muestras de pasabocas (P1, P2 y P3). P1 tuvo el más alto valor de IP y H (12.47 mEq O_2/kg y 0.28 % p, respectivamente) y su rendimiento fue aproximadamente de 83 %p. A2 y P3 solo cumplían con el límite de AGL ($<3\%p$), el primero presentó mejor rendimiento que el segundo (80,38 y 75,42 %p, respectivamente), aun cuando tenía mayor valor en IA y H, lo que permite ver que el IP y la VD tienen una influencia adicional que debe considerarse.

Se determinó el coeficiente de relación de Pearson para identificar la correlación entre las variables y el rendimiento. De acuerdo con éste, existe una alta correlación inversa entre el RDTO-AGL, RDTO-IA y RDTO-VD (-0.9, -0.9 y -0,87 respectivamente), y una correlación casi inexistente RDTO-H (correlación de Pearson = -0,13). No obstante, los valores encontrados de H para todas las muestras estuvieron entre 0.1 y 0.28 %p, y estos podrían ser valores muy bajos que pueden no afectar la reacción y por ende, el rendimiento; lo cual confirmaría lo reportado por algunos autores (Wyse-Mason & Beckles, 2012) (Tacias Pascacio et al., 2016).

A partir de los resultados encontrados, se plantean nuevos valores límites, que amplían el rango de aceptación en el valor de algunas propiedades fisicoquímica de ARC (Tabla 3.6) como materia prima para la producción de biodiesel mediante transesterificación básica con rendimientos superiores a 85 % p. Estos valores que tienen influencia en la reacción de biodiesel se proponen considerando los efectos de multicolinealidad entre las propiedades estudiadas.

Tabla 3.6.

Valores límites máximos de las propiedades fisicoquímicas de los ARC (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, H: Humedad, VD: viscosidad dinámica) propuestos para la producción de biodiesel.

	AGL	IA	IP	H	VD
	[%p]	[mg KOH/g]	[mEq O ₂ /kg]	[%p]	[cP]
Valor límite sugerido	3	2,5	5,6	0,3	50

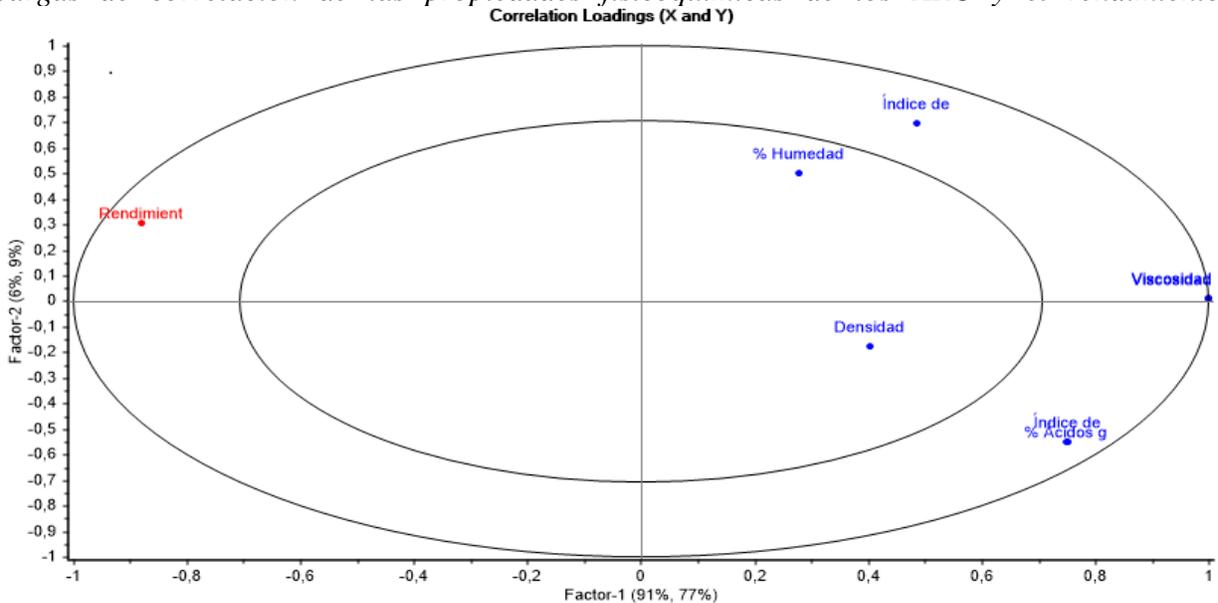
3.4.3. Desarrollo del modelo predictivo del rendimiento de biodiesel a partir de ARC

Se observaron relaciones lineales entre las propiedades fisicoquímicas de los ARC estudiadas y el rendimiento de biodiesel obtenido por transesterificación básica. Las variables independientes o predictoras fueron las propiedades fisicoquímicas de los ARC y la variable dependiente o de respuesta fue el rendimiento de biodiesel.

En la Figura 3.2, se observa el gráfico de correlación de cargas entre las propiedades de los ARC y el rendimiento de biodiesel, explicando la varianza que cada variable ofrece al modelo. Como se ve en esta gráfica, el modelo generado explica el 97% de la varianza total de las variables predictoras (AGL, IA, IP, H, VD, D, VC) y el 86% de la varianza total del rendimiento. La elipse interna muestra el límite de aceptación del 50% de la varianza total, y la elipse mayor, el límite de aceptación del 100%. Sólo las variables que se encuentren en medio de las dos elipses satisfacen o explican satisfactoriamente el modelo. De acuerdo con la gráfica, las propiedades H y D no aportan significativamente a la varianza de los datos experimentales, mientras que, las otras propiedades muestran una relación inversa con el rendimiento de biodiesel.

Figura 3.2.

Cargas de correlación de las propiedades fisicoquímicas de los ARC y el rendimiento.



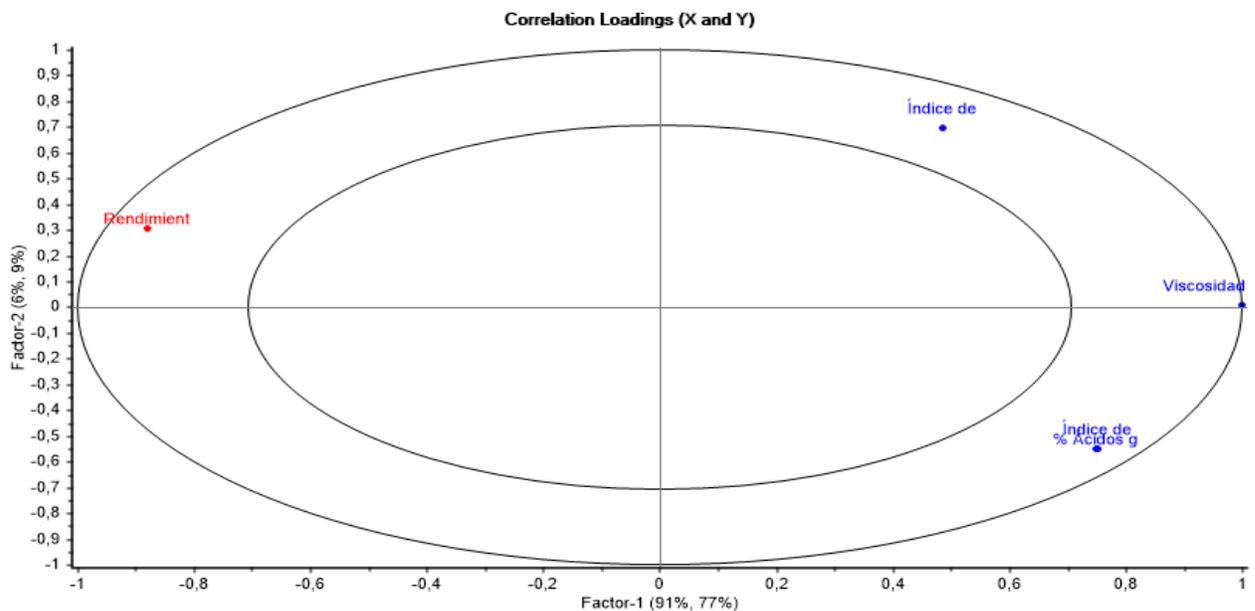
Nota. Vista general de la variación encontrada en los valores de las propiedades fisicoquímicas y del rendimiento a partir de las cargas de correlación. Propiedades de los ARC (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, H: Humedad, VD: viscosidad dinámica, D: densidad y VC: viscosidad cinemática) en azul y rendimiento de biodiesel en rojo.

Considerando lo anterior, se decidió realizar un nuevo análisis de correlación de cargas, pero sobre una regresión ajustada en la que únicamente se consideraron las propiedades de los ARC que permitían, en el análisis anterior, una varianza total superior a 50%; es decir: AGL, IA, IP, VD, VC. Para ello se procedió a eliminar las dos propiedades que no satisfacían dicho criterio y se planteó un nuevo modelo con las propiedades que lo superaron. La nueva correlación de cargas a partir de estas cinco propiedades y en función del rendimiento de biodiesel muestra, esta vez, que la viscosidad cinemática (VC) explica menos del 50% de la varianza total, por lo tanto, no es significativa a la varianza y, además, desfavorece la precisión del modelo. Así las cosas, se replanteó el modelo de predicción del rendimiento de biodiesel a partir de las cuatro propiedades

restantes de los ARC (AGL, IA, IP y VD), tal y como se muestra en la Figura 3.3. De acuerdo con la gráfica, las cuatro propiedades de los ARC (AGL, IA, IP y VD) muestran una relación inversa con el rendimiento de manera satisfactoria puesto que la varianza total calculada para cada una es superior a 50%. A partir de estos resultados, se procedió a estructurar el modelo de regresión usando únicamente estas cuatro variables.

Figura 3.3.

Vista general de la variación encontrada en los valores de cuatro propiedades fisicoquímicas y del rendimiento a partir de las cargas de correlación.



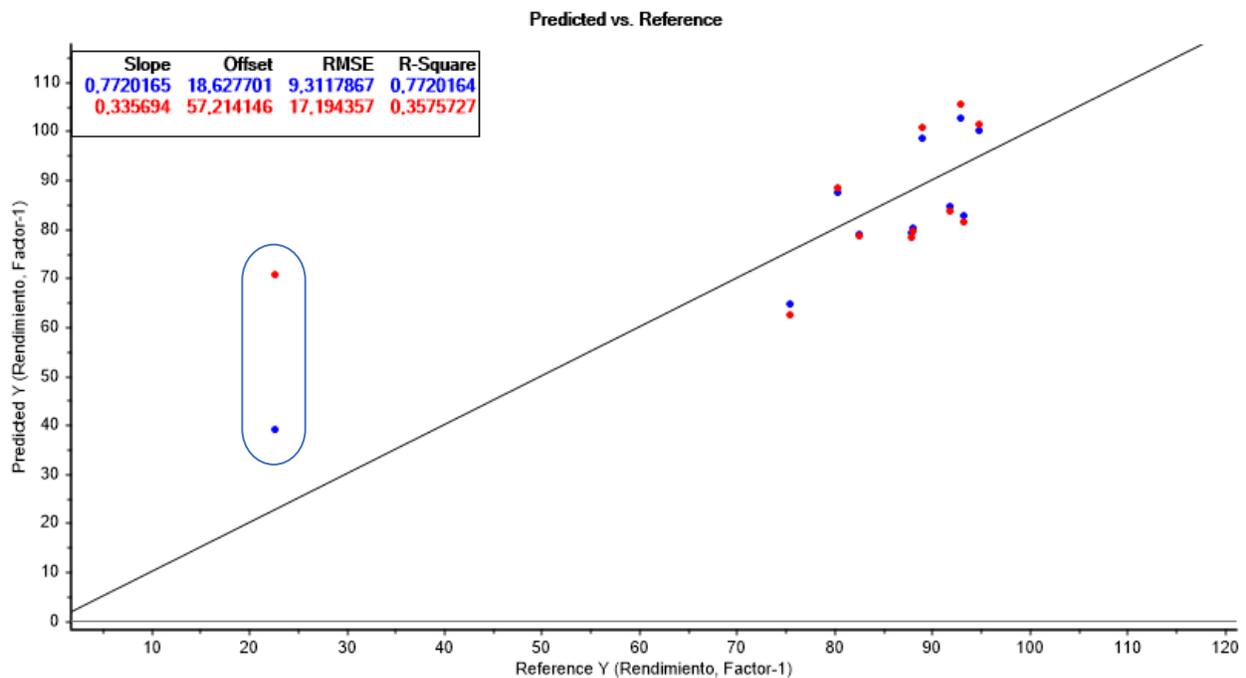
Nota. Propiedades de los ARC consideradas (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, VD: viscosidad dinámica) en azul y rendimiento de biodiesel en rojo.

La Figura 3.4, muestra los datos de la calibración y validación LOO teniendo en cuenta la variable de respuesta con los valores de Y reales (reference) y Y estimados (predicted) obtenidos por PLSR. Se puede observar que el modelo presenta un ajuste adecuado tanto para los datos usados para la calibración como los de la validación a excepción de un solo par de valores en la

parte baja de la curva de pendiente (encerrados en la figura). En consecuencia, la regresión calculada (R^2) para la calibración fue de 0,77 mientras que para la validación fue de tan solo 0,36. Este valor tan bajo del R^2 para la validación hace que el modelo predictivo no sea el mejor, ya que significa que el modelo no es aplicable a muestras diferentes a las usadas para construir el modelo.

Figura 3.4.

Regresión del rendimiento de biodiesel con los valores de Y (reales y estimados) en la calibración (azul) y en la validación (rojo) a partir de las propiedades fisicoquímicas de los 11 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P2, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3).

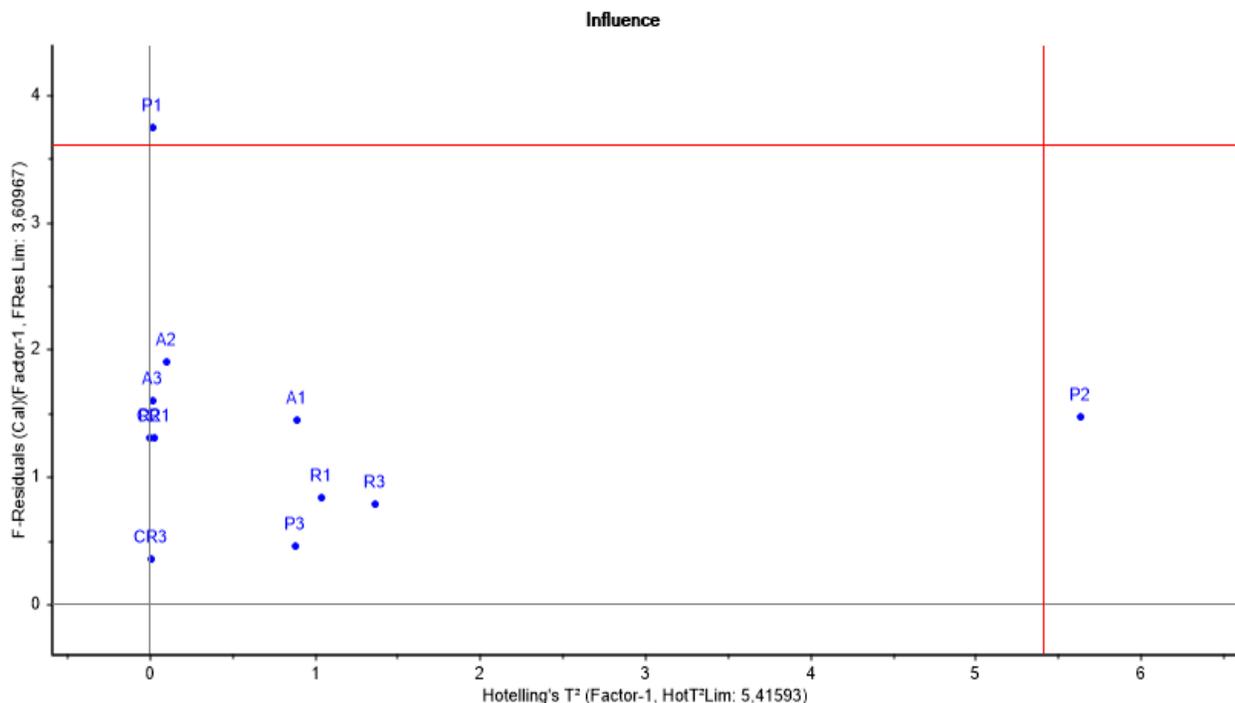


En consecuencia, para descartar que dicho bajo coeficiente de regresión esté asociado a un punto atípico o a una muestra *outlier*, se procedió a analizar la gráfica de residuos vs

apalancamientos que se observa en la Figura 3.5. Como se puede evidenciar en la figura, hay una muestra identificada como P1, que supera el límite de los residuos (F-Residuals) indicando un valor de rendimiento muy distanciado del obtenido por el modelo para un ARC con el mismo conjunto de propiedades fisicoquímicas. Aun así, esta diferencia no es influyente para el modelo ya que no muestra un gran apalancamiento (Hotelling's T^2). Por otra parte, se observa que la muestra P2 supera el límite del apalancamiento, esto es muy importante ya que significa que dicha muestra, aunque está muy bien descrita por el modelo, tiene gran influencia sobre éste y, por ende, hace que el mismo, no sea confiable. De acuerdo con lo anterior, se consideró a P2 como un *outlier* o punto atípico, debido a que, al tener gran apalancamiento, se limita el modelo.

Figura 3.5.

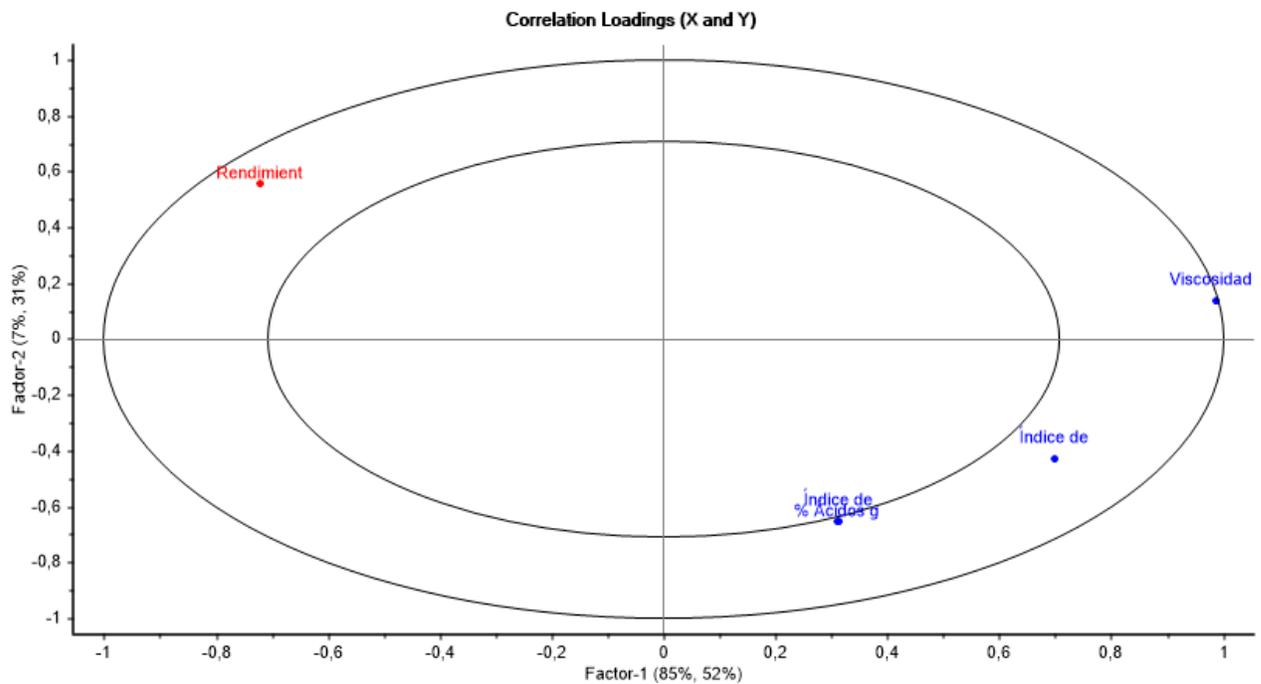
Diagrama de influencia con T^2 – Hotelling en la abscisa y F-Residual en la ordenada para los 11 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P2, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3).



Así las cosas, se procedió a eliminar la muestra P2 en el desarrollo del modelo y se verificó la gráfica de correlación de cargas una vez más (Figura 3.6) utilizando únicamente las diez muestras restantes y utilizando cuatro propiedades fisicoquímicas (AGL, IA, IP y VD). Se observa que el modelo se representa adecuadamente; con una varianza total superior a 50%.

Figura 3.6.

Correlación de cargas de la variación encontrada a partir de los datos de 10 ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3).

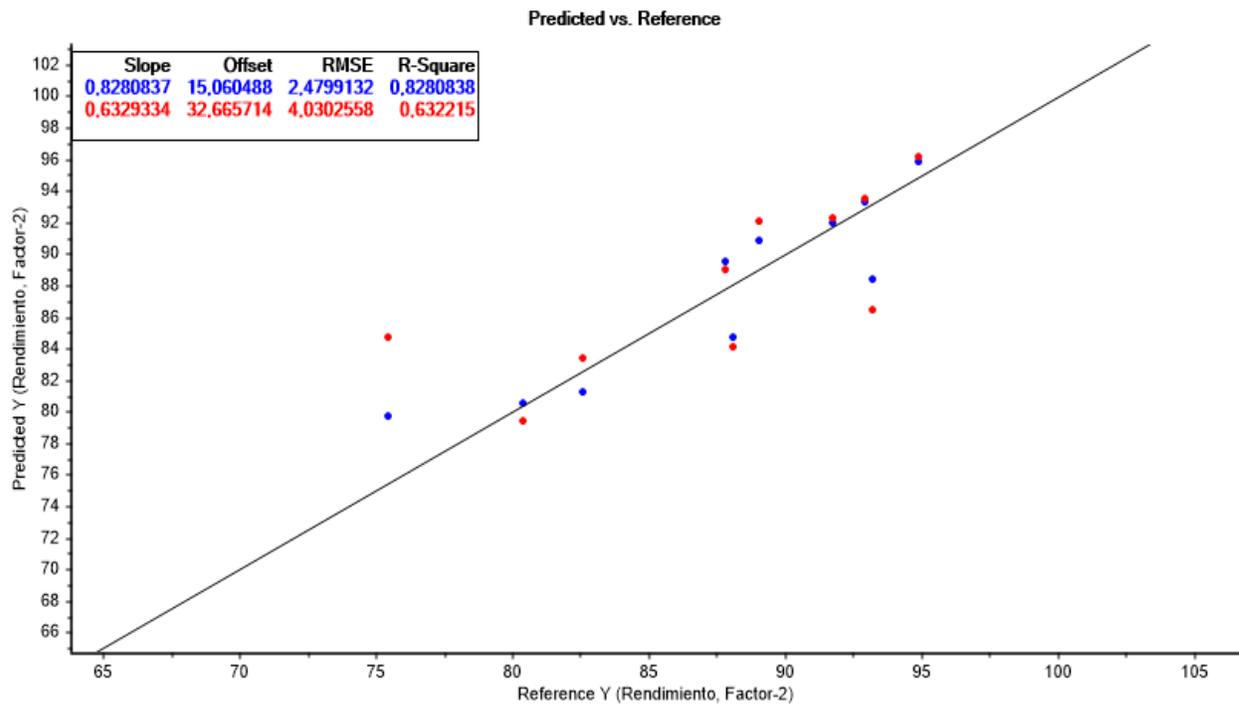


El gráfico de regresión del modelo mostrado en la Figura 3.7, contiene los valores de calibración y validación obtenidos para este modelo ajustado obtenido usando 10 muestras de ARC (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3) y cuatro propiedades fisicoquímicas (AGL: ácidos grasos libres, IA:

índice de acidez, IP: índice de peróxido, VD: viscosidad dinámica). Se puede observar que en la línea de regresión los puntos de calibración son muy similares a los puntos de validación para las muestras con un valor de R^2 0,83 y 0,63, respectivamente. Cabe señalar que el valor para los puntos de calibración y validación es mucho mejor que el encontrado con 11 muestras (R^2 0,77 y 0,36, respectivamente), por lo que, excluir a P2 permitió mejorar el nivel de predicción del modelo, y disminuir los errores.

Figura 3.7.

Regresión del Rendimiento con los valores de Y (reales y estimados) en la calibración (azul) y en la validación cruzada (roja) a partir de las propiedades de las 10 muestras de ARC recolectados en diferentes tipos de restaurantes de la ciudad de Bucaramanga (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3).

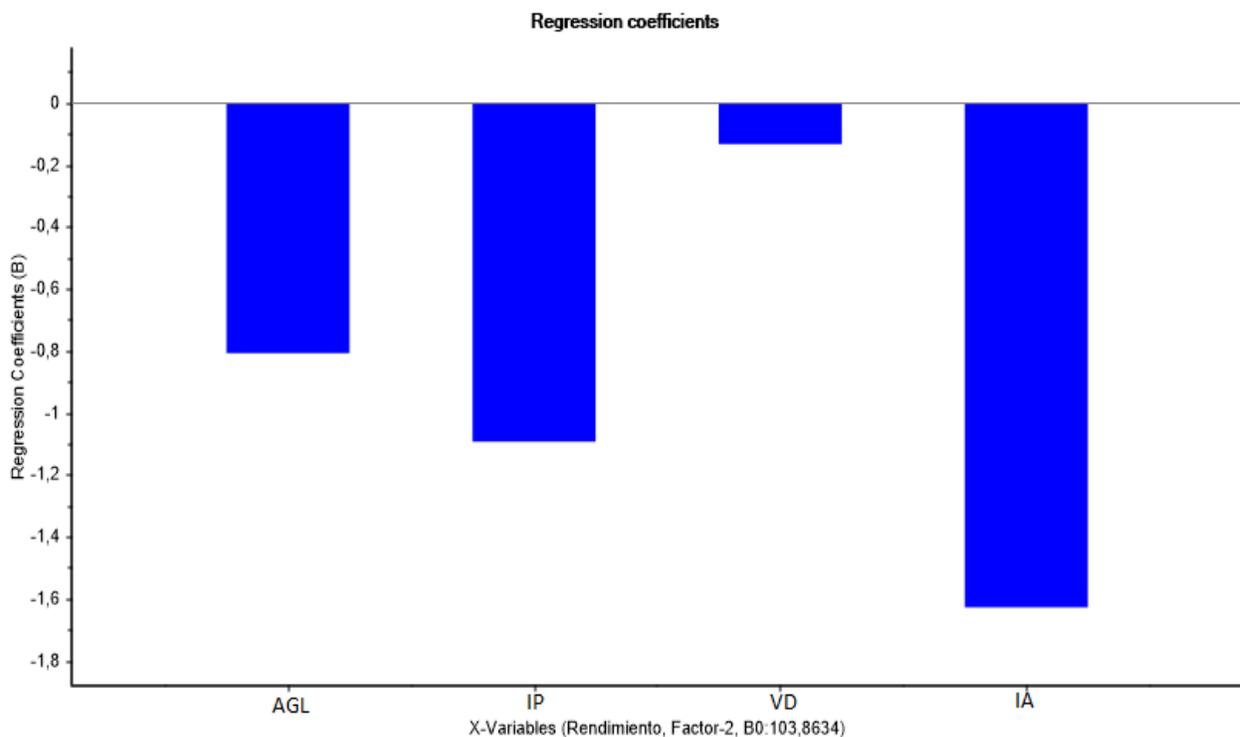


Uno de los principales indicadores de rendimiento para un modelo predictivo de regresión son los errores cuadráticos medios. Estos miden la diferencia media entre los valores estimados por

el modelo y los valores reales. Además, proporcionan una estimación de la capacidad del modelo para predecir el valor destino (precisión). Cuanto menor sea el valor de RMSE (calibración y validación), más preciso será el modelo de regresión. Un modelo predictivo perfecto tendría un valor de RMSE de 0. Por otro lado, estos errores son la desviación estándar de la variable dependiente y se encuentran en las mismas unidades. El RMSE para la calibración y validación fue de 2,48 y 4,03 %, respectivamente, lo cual son errores bajos que muestran la buena precisión del modelo planteado.

Figura 3.8.

Valores de los coeficientes de regresión para el modelo propuesto usando 10 muestras de ARC (Asaderos: A1, A2, A3, Comidas rápidas: CR1, CR3, Pasabocas: P1, P3 y restaurantes típicos: RT1, RT2, RT3) y cuatro propiedades fisicoquímicas (AGL: ácidos grasos libres, IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, VD: viscosidad dinámica).



Otra característica de buen ajuste se observa cuando se encuentran datos cercanos a la línea de regresión que pasa a través del origen (*offset*) y un valor de pendiente (*slope*) de 1. Esta es una buena manera de verificar la calidad del modelo de regresión. Los valores de *offset* y *slope* fueron de 15,06 y 0,83 respectivamente, lo que indica un buen ajuste de explicación de varianza en el modelo.

Los coeficientes de regresión de cada variable independiente con sus respectivos pesos y su afectación (positiva o negativa) a la variable de respuesta se evidencian en la Figura 3.8. Se evidencia que la relación de todas las propiedades con el rendimiento del biodiesel es negativa, y que IA e IP son las propiedades que tienen una influencia más significativa sobre el modelo, por tal razón, se presentará una mayor variación en el rendimiento a medida que estas propiedades presenten cambios, incluso mínimos cambios.

3.4.4. Estructuración del modelo predictivo de rendimiento de biodiesel a partir de propiedades de aceites residuales de cocina (ARC)

Teniendo en cuenta los datos obtenidos por el software Unscramble X, se estructuró el modelo de predicción del rendimiento de biodiesel a partir de cuatro propiedades de ARC, el cual se muestra en la Ecuación 3.8.

$$Rdto (\%) = 103,8634 - (0,8073 * AGL) - (1,013 * IP) - (0,133 * VD) - (1,622 * IA)$$

Ecuación 3.8.

El rendimiento de biodiesel se expresa en porcentaje (% p). Las unidades con las que se deben ingresar las variables deben ser: AGL [%p], IP [mEq O₂/kg], VD [cP] e IA [mg KOH/g].

3.5. Conclusiones

Este estudio permitió replantear los valores límites para las propiedades fisicoquímicas estudiadas de los ARC, que permiten obtener un rendimiento del biodiesel superior a 85 %p. Los valores obtenidos son AGL < 3 %p, IA < 2,5 mg KOH/g, IP < 5,6 mEq O₂/g, H < 0,3 %p y VD < 50 cP.

Se determinó un modelo matemático predictivo del rendimiento de biodiesel en función de las propiedades fisicoquímicas del ARC usado como materia prima para su producción. El modelo determinado por el método PLSR es función de cuatro propiedades de los aceites residuales de cocina: IA, IP, AGL y VD. La precisión del modelo planteado fue de $R^2=0,83$.

3.6. Recomendaciones

Con el objetivo de obtener mejores niveles de predicción, es necesario alimentar el modelo con una mayor cantidad de muestras de ARC caracterizadas, que permitan determinar modelos más confiables y precisos, de igual forma, se recomienda estudiar otras condiciones de reacción en la transesterificación para identificar efectos correlacionados entre los modelos que se hallen.

4. CAPÍTULO III: Efecto de los procesos de cocción sobre el rendimiento y propiedades del biodiesel de aceites residuales de cocina

4.1. Introducción

Producir biodiesel a partir de aceites residuales de cocina supone beneficios económicos y ambientales que hacen del biodiesel un biocombustible más atractivo (Knothe & Razon, 2017)(Ramadhas et al., 2005). Sin embargo, las propiedades más influyentes de esta materia prima en la producción del biodiesel dependen principalmente del proceso de cocción al que fue sometido el aceite vegetal (Knothe & Steidley, 2009).

La composición química y el aspecto físico de los aceites vegetales se alteran tras el calentamiento y el contacto con los alimentos (Casallas Olaya, 2017). Las altas temperaturas y el contenido de humedad presente en los diferentes tipos de alimentos, ocasionan reacciones como la hidrólisis, que genera ácidos grasos libres (Cassia et al., 2009)(Mandolesi De Araújo et al., 2013), o la oxidación y polimerización de los triglicéridos, que alteran las propiedades de los ARC (Casallas Olaya, 2017).

Muchos autores han estudiado la producción de biodiesel a partir de aceites residuales de cocina (ARC) (Gebremariam & Marche, 2017)(Fukuda et al., 2001)(Mandolesi De Araújo et al., 2013)(Talebian-kiakalaieh et al., 2013)(Ambat et al., 2018)(M. K. Lam et al., 2010)(Abbaszaadeh et al., 2012)(Sahar et al., 2018)(Mulla MAsoomraja, Patil Pravinkumar, & Wagh Mahesh, 2017)(Math, Prem, & Chetty, 2010). Algunos autores han encontrado que las propiedades más relevantes para la transesterificación de los ARC se ven afectadas por los diferentes procesos de cocción a los que se pueden someter según el establecimiento del que

proviene (Knothe & Steidley, 2009)(Ullah et al., 2014)(Wyse-Mason & Beckles, 2012)(Tacias Pascacio et al., 2016)(Carmona-cabello, Leiva-candia, Castro-cantarero, & Pinzi, 2018).

Hasta el momento, son limitados los estudios en los que se ha propuesto investigar el efecto del proceso de cocción sobre las propiedades del aceite residual de cocina junto con la influencia de la composición del aceite en el rendimiento y las propiedades del biodiesel obtenido a partir de aceite residual (Knothe & Steidley, 2009)(Wyse-Mason & Beckles, 2012)(Doğan, 2016). En esos estudios, se evidenció que los procesos de cocción originan aceites residuales con propiedades muy diferentes entre sí, que al ser transesterificados en medio básico producen un biodiesel que puede no cumplir los requerimientos de las normas técnicas vigentes, con rendimientos tan bajos que no posibilitan su producción a escala industrial (Wyse-Mason & Beckles, 2012).

Por otra parte, sólo un estudio ha investigado el efecto de algunas variables de los procesos de cocción sobre las propiedades del biodiesel que se obtiene a partir de los ARC. Doğan Tuba (2016) relacionó la variación del contenido de humedad, sal, tiempo y temperatura de cocción de aceites de girasol, maíz y canola, con las propiedades de flujo en frío, índice de acidez, densidad, viscosidad cinemática del biodiesel producido a partir de estos aceites residuales. Encontró que el aumento en el contenido de sal y agua, tiempo y temperatura de cocción, llevaban al deterioro de las propiedades físicas y de flujo en frío de las muestras del biodiesel producido; sin embargo, reportó que el poder calorífico de todas las muestras de biodiesel se mejoraba o incrementaba a medida que se aumentaba el contenido de sal.

Por todo lo anterior, este capítulo busca establecer si existe una relación entre los procesos de cocción (tipo de aceite, temperatura y tiempo de cocción, días de uso, tipo de alimento freído) a los que fueron sometidos los ARC usados como materia prima en la producción de biodiesel y su

rendimiento. Además, busca identificar si las propiedades del biodiesel producido están relacionadas con el rendimiento alcanzado y a su vez, con los procesos de cocción a los que fueron sometidos la materia prima. Los parámetros de calidad del biodiesel fueron: el poder calorífico, la viscosidad cinemática, el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), la estabilidad oxidativa, el contenido de glicerina libre y total, y el tiempo de filtrado y contenido de precipitados. Cabe señalar que, los resultados obtenidos en este estudio son de gran importancia para los productores de biodiesel colombianos quienes ven como alternativa para sus procesos, la inclusión de los ARC dentro de la dieta de sus unidades de producción.

4.2. Metodología

4.2.1. Materia prima y sus caracterizaciones

Se recolectaron 11 muestras de ARC en diversos establecimientos de comida del área metropolitana de Bucaramanga. Las muestras fueron pretratadas para eliminar las partículas sólidas que pudieran contener y evitar su degradación después de la recolección, siguiendo el procedimiento indicado en la sección 2.2.1.

Las 11 muestras se clasificaron en cuatro categorías de acuerdo con el tipo de comida que ofrecía el establecimiento en que se recolectaron: asaderos (A), comida rápida (CR), pasabocas o frituras (P) y restaurantes típicos (RT). En cada establecimiento se aplicó una encuesta relativa a los procesos de cocción usados en ellos.

La caracterización de las muestras se enfocó en cinco propiedades fisicoquímicas: ácidos grasos libres – (AGL) (AOAC 940.28), índice de acidez – (IA) (AOAC 940.28 – NTC 218.20), índice de peróxidos – (IP) (AOAC 965.33), viscosidad dinámica – (VD) (ASTM D2196) y

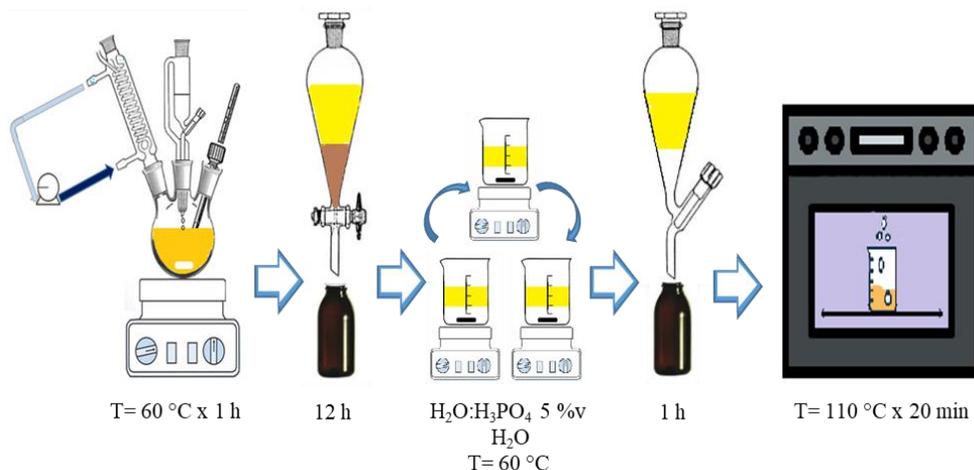
contenido de humedad – (H), siguiendo el procedimiento reportado en la sección 2.2.1 del capítulo 1. Estas propiedades fueron seleccionadas por su influencia sobre la transesterificación básica de aceites o sobre las propiedades del biodiesel según múltiples autores (Knothe & Steidley, 2009) (Tacias Pascacio et al., 2016) (Wyse-Mason & Beckles, 2012) (Doğan, 2016).

4.2.2. Producción y purificación del biodiesel

La selección de las condiciones de transesterificación básica se seleccionaron de acuerdo con las comúnmente reportadas en la literatura (Pinotti et al., 2018) (Wang et al., 2007) (Alarcón et al., 2017) (Ouanji, Khachani, et al., 2015)(Doğan, 2016).

El esquema de producción y purificación del biodiesel se muestra en la Figura 4.1. Los ARC se calentaron a 60°C dentro de un reactor de vidrio. Luego de añadir el catalizador [KOH, 1% p de ARC] disuelto en metanol al reactor, se garantizó una agitación a 400 rpm y, se inició la reacción. Al pasar una hora de reacción, el contenido del reactor se llevó a un embudo decantador y se dejó durante 12 horas para separar el glicerol del biodiesel. Posteriormente, la capa inferior del glicerol se retiró y la capa de ésteres metílicos se purificó con una serie de lavados sucesivos con agua acidulada (H_3PO_4 , 5% v) primero y luego con agua destilada a 60°C, en relación volumétrica 1:1 de agua y biodiesel, hasta que el pH fue neutro. Luego se separaron las fases, y el biodiesel se calentó a 110°C durante 20 minutos para eliminar el exceso de agua y metanol residual. El biodiesel obtenido fue almacenado en botellas ámbar bajo atmósfera de nitrógeno para evitar su degradación mientras se realizaba la caracterización. Finalizada la transesterificación, se calculó el rendimiento del biodiesel para cada una de las muestras.

Figura 4.4.

Esquema de producción y purificación del biodiesel.**4.2.3. Caracterización del biodiesel**

Las 11 muestras de biodiesel se caracterizaron mediante la determinación del rendimiento, contenido de ésteres (FAMES, por sus siglas en inglés), el poder calorífico superior (PCS), la viscosidad dinámica y la viscosidad cinemática a 40 °C. El rendimiento del proceso se definió como la relación entre la masa de biodiesel obtenida y la masa de aceite utilizada. El PCS se determinó en una bomba calorimétrica PARR 6200. La viscosidad cinemática se calculó mediante la relación entre la viscosidad dinámica (ASTM D2196) y la densidad del biodiesel a 40 °C.

El contenido de FAMES se determinó por GC-FID (Agilent 7890^a, columna DB-WAX: 30 m x 0.25 µm ID x 0.25 µm). El gas portador fue helio a 1,21 ml / min, y se realizaron inyecciones automáticas sin división de flujo (splitless, 1 µL). La temperatura del horno se mantuvo inicialmente a 60 °C (2 min), rampa de 10 °C/min hasta 200 °C, posteriormente rampa de 5

°C/min hasta 240 °C (15 min). Las temperaturas del inyector y del detector se ajustaron a 250 °C. Los picos de ácidos grasos se identificaron mediante comparación con los estándares de referencia (Supelco 37 Component Fame Mix, Sigma-Aldrich Inc, Saint Louis, MO). El patrón interno utilizado para la cuantificación fue el estándar nonadecanoato metílico (>98% p, Sigma-Aldrich Inc).

Otras caracterizaciones como el contenido de glicerina libre y total (ASTM D6584), la estabilidad oxidativa (EN 14112), el tiempo de filtrado (ASTM D7501) y la contaminación total, fueron determinadas para la mezcla producida a partir de las muestras pertenecientes a una misma categoría. Cabe señalar que no fue posible realizar este estudio para cada establecimiento debido a que la muestra de ARC suministrada en la mayoría de éstos no superaba los 1000 mL. Sin embargo, para garantizar reproducibilidad en los resultados, cada análisis se realizó por duplicado.

Antes de tomar una muestra de 300 ml de las mezclas por categoría, se re-suspendieron los precipitados en el biodiesel mediante agitación manual durante 5 minutos (EN 12662). Continuando con el acondicionamiento, se eliminó el historial térmico del biodiesel; es decir, se generó un umbral de partida sin precipitados formados. La muestra de biodiesel se calentó durante 3 horas a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Por último, la muestra se dejó reposar durante 24 horas a 25 °C antes de realizar la prueba del tiempo de filtrado (CSFT, por sus siglas en inglés). El tiempo de filtrado y el contenido de precipitados se determinaron de acuerdo con las normas ASTM D7501 y D7321 respectivamente, con algunas modificaciones (Plata, Haagensohn, Dagdelen, Wiesenborn, & Kafarov, 2015). La muestra de 300 mL de mezcla se dejó

a 4 °C (16 h), y posteriormente, se calentó a 25 °C (4 h). Luego, se filtró a través de una membrana de microfibras de vidrio de 0,7 μm (Whatman GF/ F, \varnothing 47 mm, Piscataway, NJ, USA) bajo 80 kPa de vacío. La filtración continuó hasta el final, contrario a las indicaciones de la norma, de detenerla a los 720 segundos. El tiempo requerido para que el biodiesel pasara a través de la membrana se registró como el tiempo de filtrado. Después de la filtración, el recipiente de la muestra se lavó con n-heptano previamente filtrado a través de un filtro de microfibras de vidrio de 0,4 μm (Millipore AP40, \varnothing 47 mm, Billerica, MA, USA). El n-heptano del lavado se vertió en el embudo y se filtró a través de la membrana de microfibras de vidrio de 0,7 μm . Del mismo modo, el embudo se lavó y se filtró el agua de lavado. Con el vacío aplicado, el embudo fue separado de su base, y la periferia de la membrana se lavó con n-heptano, dirigiendo una corriente suave desde el borde hasta el centro de la membrana. Para eliminar el exceso de n-heptano en la membrana, se mantuvo el vacío durante 10-15 segundos después del lavado. Posteriormente, se retiró la membrana de la base de embudo y se secó en un horno a 100 °C (30 min), contrario a la temperatura indicada por la norma (90 °C). Cuando se enfrió la membrana, se pesó usando la balanza analítica. El contenido de precipitados se calculó a partir del aumento de la masa de la membrana y se reportó en partes por millón (ppm).

4.2.4. Análisis y modelamiento matemático

Los datos de las caracterizaciones y el rendimiento obtenido fueron analizados mediante el coeficiente de correlación de Pearson para identificar relaciones entre ellos, así como el rendimiento obtenido con las propiedades del biodiesel. Seguidamente, mediante mínimos

cuadrados parciales, se generó un modelo matemático que permita la predicción del rendimiento a partir de las propiedades del biodiesel.

Se utilizó la regresión de mínimos cuadrados parciales para obtener el modelo del rendimiento de biodiesel. Para tal fin, se consideró como variables independientes o predictoras a las propiedades fisicoquímicas del biodiesel, mientras que la variable de respuesta o dependiente fue el rendimiento de biodiesel. Se trabajó con el paquete de análisis de datos multivariantes The Unscramble X 10.5.1 del Software CAMO.

La precisión del modelo fue medida usando la validación cruzada mediante el método de dejar uno afuera (LOO). Los parámetros que fueron usados para evaluar la exactitud, precisión y predicción del modelo fueron: RMSE, Slope, offset y el R^2 . Al finalizar el desarrollo del modelo matemático y su respectiva validación, se estructuró la ecuación con las propiedades del biodiesel y el rendimiento de este.

4.3. Resultados

4.3.1. Efecto de los procesos de cocción de aceites vegetales sobre el rendimiento de biodiesel

Las condiciones de los procesos de cocción reportados por los diferentes establecimientos se muestran en la Tabla 1.2. Los rendimientos obtenidos luego de la transesterificación de los ARC se encuentran en la Tabla 2.5. Los diversos procesos de cocción originan gran heterogeneidad de ARC (Knothe & Steidley, 2009), y por ende, afectan el rendimiento y las propiedades del biodiesel. Para poder relacionar los datos encontrados en las encuestas, relativos a los procesos de cocción de los aceites en cada establecimiento, se determinó, de acuerdo con la literatura, la

influencia que cada proceso de cocción tiene sobre el rendimiento del biodiesel, y se categorizó de acuerdo con la susceptibilidad encontrada. Las categorías de susceptibilidad se establecieron de mayor a menor influencia en un intervalo de (1) a (-1), respectivamente, según la influencia que cada variable de cocción tiene sobre el rendimiento del biodiesel (Ver Tabla 4.1).

El tipo de aceite que se utiliza para la cocción interfiere directamente sobre la degradación de este. El aceite de palma, por su alto contenido de ácidos grasos saturados (50,74%) (Che Man et al., 1999), y la presencia de antioxidantes naturales como los tocofenoles, tocotrienoles y β -carotenos, es más estable en la cocción, y por ende, su degradación por los procesos térmicos es menor (Mba et al., 2015). Otros tipos de aceites, como el de oliva, con alto contenido de ácido oleico, también son más estables a altas temperaturas (Dana & Saguy, 2006). Considerando lo anterior, los aceites de palma favorecen positivamente el rendimiento del biodiesel (+1), las mezclas de aceites vegetales que suelen tener algún porcentaje de aceite de palma tendrían un poco de influencia positiva (0), mientras que, aceites con alto contenido de ácidos grasos insaturados, al ser menos resistentes a la degradación térmica, afectarían el rendimiento (-1).

El tiempo de uso diario es uno de los factores más influyentes sobre las propiedades de los ARC (Choe & Min, 2007); a mayor tiempo de uso, se disminuye la estabilidad del aceite y se producen diferentes compuestos tóxicos (Tirado, Acevedo, & Guzmán, 2012), así como se incrementa el contenido de ácidos grasos libres (Mazza & Qi, 1992). El incremento en el tiempo de uso y de reuso produce mayor alteración del aceite. El tipo de calentamiento es muy importante, ya que si se hace de manera discontinua afecta mucho más el aceite (Tirado et al., 2012). Calentamientos repetitivos (reusos) aceleran el deterioro del aceite durante un tiempo prolongado de uso y a temperaturas entre 170-180 °C comparado con un calentamiento continuo (Pokorny & Reblova, 1999). Debido a esto, los procesos de cocción que presentaban menor

tiempo de uso y reuso se consideraron con influencia positiva para el rendimiento de biodiesel (+1) a diferencia de aquellos con mayores horas de uso y días de reuso (influencia alta y negativa, -1).

Tabla 4.1.

Codificación de las variables de cocción estudiadas (tipo de aceite, tiempo de uso, tiempo de reuso, tipo de alimento, temperatura de cocción) en el intervalo (1) a (-1) según su nivel de susceptibilidad sobre el rendimiento de biodiesel.

PROCESO DE COCCIÓN	Variable del Proceso de cocción	Categoría de susceptibilidad o favorecimiento	Grado-Valor	PROCESO DE COCCIÓN	Variable del Proceso de cocción	Categoría de susceptibilidad o favorecimiento	Grado-Valor
TIPO DE ACEITE	Palma	Alta	1	TIPO DE ALIMENTO*	T	Alta	1
	Mezcla de Vegetales	Media	0		H	Media	0,5
	Aceites insaturados	Baja	-1		T-H	Media-Baja	0
TIEMPO DE USO (h/día)	3-5	Alta	1	TIPO DE ALIMENTO*	T-C-E	Baja	-0,5
	5-8	Media	0,5		T-C-H	Muy Baja	-1
	8-11	Media-Baja	0				
	11-15	Baja	-0,5				
	>15	Muy Baja	-1				
TIEMPO DE REUSO (días)	1	Alta	1	TEMPERATURA DE COCCIÓN (°C)	<150	Alta	1
	1-3	Media	0,33		150-200	Media	0,33
	3-7	Baja	-0,33		200-250	Baja	-0,33
	7-30	Muy Baja	-1		>250	Muy Baja	-1

* T: Tubérculos; H: Harinas; T-H: Tubérculos y Harinas; T-C-E: Tubérculos, Carnes y Embutidos; T-C-H: Tubérculos, Carnes y Harinas.

La temperatura de cocción interfiere altamente en la calidad de los ARC debido a que se acelera la oxidación térmica y la polimerización de los aceites a altas temperaturas (Tyagi &

Vasishtha, 1996). Las reacciones oxidativas se desarrollan en la superficie de contacto con el aire. En calentamientos discontinuos, durante el enfriamiento, se favorece la entrada de aire al aceite, provocando mayor formación de hidroperóxidos y radicales libres al iniciar nuevamente la cocción a altas temperaturas (Sánchez-Muniz & Cuesta, 1991) (Tirado et al., 2012). Por tanto, altas temperaturas tienen influencia negativa sobre el rendimiento del biodiesel (-1) con respecto a las bajas temperaturas, que lo favorecen (+1).

En cuanto al tipo de alimento, la influencia se debe considerar teniendo en cuenta qué alimentos afectan menos la calidad del aceite, ya que sus lixiviados y residuos sólidos se pueden quedar en los ARC (Paul & Mittal, 1997). La mínima migración de los alimentos al aceite afectan la calidad y el comportamiento del aceite durante la fritura (Bravo, 2008)(Dobarganes, Márquez-Ruiz, & Velasco, 2000). Altas temperaturas, durante tiempos prolongados y en presencia de oxígeno y agua proveniente de los alimentos, causan la oxidación del aceite y contribuyen a la formación de compuestos volátiles, de no volátiles y a su polimerización (Tirado et al., 2012). Los alimentos cárnicos, como pollo, carne de res o embutidos permiten la lixiviación de grasas que contaminan y contribuyen al temprano deterioro del aceite.

Los residuos sólidos de apanados y otros alimentos, al quedarse en el aceite hasta su carbonización, contribuyen al cambio de color del ARC. Los alimentos con mayor contenido de humedad, como los tubérculos, favorecen mucho más la hidrólisis (Stevenson et al., 1984). Las categorías de tipo de alimento que sólo presentaban un tipo de alimento (tubérculos o harinas) se consideraron las mejores para favorecer el rendimiento del aceite (+1 y +0,5), por lo tanto, se asignó la misma puntuación a los establecimientos que reportaron freír tubérculos con carnes y tubérculos con embutidos (-0,5), y la mayor afectación se le asignó a aquellos que en su reporte

dijeron freír carnes, tubérculos y harinas (-1), porque aumentaban la degradación del aceite debido a la sumatoria de deterioro que aporta cada alimento de manera independiente.

De la Figura 4.2., se evidencia que existe una gran diferencia entre los procesos de cocción y los rendimientos de biodiesel obtenidos. El rendimiento más bajo lo presentó el establecimiento 2 de la categoría pasabocas (P2), aun cuando reportaron usar aceite de palma y la temperatura de cocción no era tan alta. Esto permite inferir que el tipo de comida y el uso discontinuo (16 horas al día, en uso por lotes de alimentos), así como el reuso del aceite (4 a 5 días), afectan significativamente el rendimiento del biodiesel.

El establecimiento 2 de la categoría asaderos (A2), por su parte, permite ver que aunque casi no usan el aceite a diario, su alta temperatura (350 °C) ocasiona mayor degradación del aceite al igual que los procesos de cocción discontinuos (Sánchez-Muniz & Cuesta, 1991)(Tirado et al., 2012). El siguiente rendimiento más bajo se obtuvo de P3, sin embargo, de acuerdo con la categorización realizada, todos los procesos de cocción reportados por este establecimiento favorecen positivamente el rendimiento. Esta contradicción deja en evidencia que la información suministrada en este establecimiento puede no ser completamente exacta, de igual forma para P1, que presenta bajo rendimiento con condiciones relativamente favorables.

Los mejores rendimientos obtenidos fueron los de RT1 y CR1. Del primer establecimiento se puede decir que éste usa las mejores prácticas de cocción entre todos los establecimientos consultados, ya que se permite el uso de rangos más amplios en las variables de cocción estudiadas y, aun así, se logra obtener un buen rendimiento de biodiesel. Con CR1 se puede ver

que, al usar aceite de palma para freír tubérculos con tiempos de uso y reuso normales, se puede usar alta temperatura sin afectar el rendimiento de biodiesel obtenido.

Figura 4.2.

Efecto de las variables del proceso de cocción estudiadas (tipo de aceite, tiempo de uso, tiempo de reuso, tipo de alimento, temperatura de cocción) sobre el rendimiento del biodiesel de acuerdo con la codificación asignada según el nivel de susceptibilidad.



Nota. Los intervalos se presentan de mayor a menor (1) a (-1), respectivamente, para los 11 establecimientos consultados (A: asaderos, CR: comidas rápidas, P: pasabocas, RT: restaurantes típicos).

De la categoría de restaurantes típicos (RT1, RT2 y RT3) se puede observar que la mezcla de aceites vegetales puede tener una buena resistencia a la degradación térmica cuando los procesos de cocción (alimento freído, tiempo de uso, tiempo de reuso y temperatura) se encuentran en un grado de susceptibilidad baja en su influencia sobre el rendimiento de biodiesel.

Usando la codificación dada a los procesos de cocción (Tabla 4.1) sobre los datos brindados por cada establecimiento (Capítulo 1 Tabla 2.2) y el rendimiento del biodiesel obtenido, se intentó establecer un modelo matemático para predecir el rendimiento del biodiesel a partir de los procesos de cocción usados, mediante el método de regresión de mínimos cuadrados parciales. No obstante, no se logró obtener ningún modelo con alto ajuste de precisión ($R^2= 0,42$ para la calibración de los datos).

4.3.2. Efecto de las propiedades de los ARC sobre el rendimiento de biodiesel

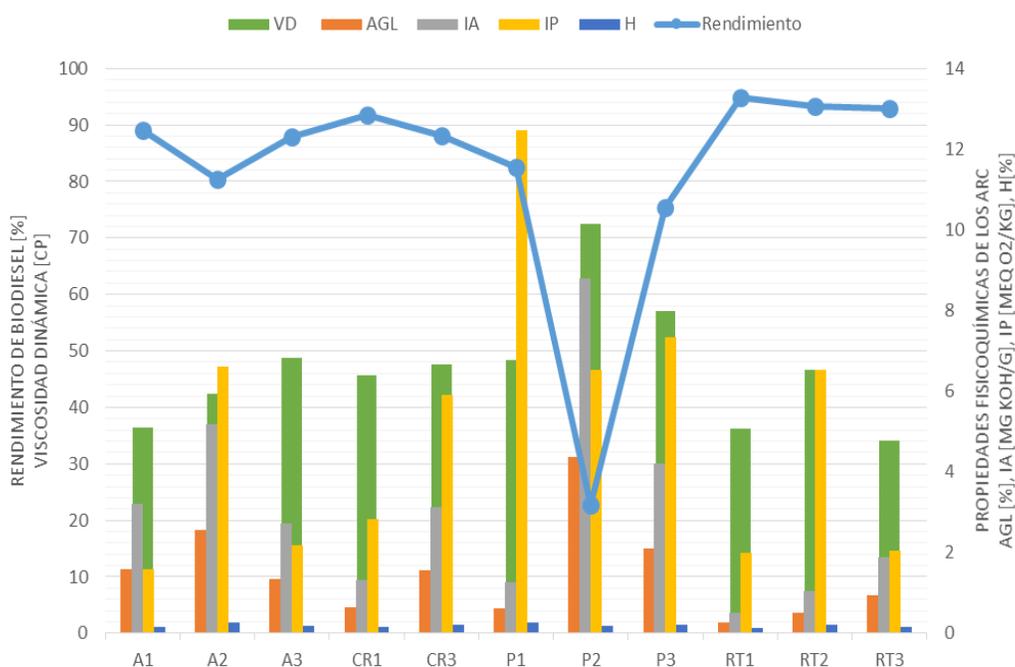
La Figura 4.3, presenta una comparación entre las propiedades fisicoquímicas de los ARC estudiadas (Ver Ítem 2.3.2 del capítulo 1) y el rendimiento del biodiesel obtenido. Como se puede observar, existe una tendencia entre las propiedades de los ARC y el rendimiento de biodiesel que se obtiene. En general, las muestras de aceite con altos valores en sus propiedades presentaron los rendimientos de biodiesel más bajos. De P2 se observa que el mayor valor de las propiedades de ácidos grasos libres, índice de acidez y viscosidad dinámica afectó la reacción y esto se vio reflejado en que fue el menor rendimiento de biodiesel obtenido. Los rendimientos más bajos (P2, P3, A3 y P1 en orden ascendente, respectivamente), provenían de las muestras de aceite residual con los valores más altos en las propiedades fisicoquímicas caracterizadas, esto concuerda con lo reportado por Wyse-Mason & Beckles (Wyse-Mason & Beckles, 2012).

Por otro lado, es necesario destacar que no todas las muestras con índices de acidez alto correspondieron a las de mayor viscosidad o índice de peróxidos, esto muestra que el rendimiento del biodiesel no es función únicamente de una propiedad específica, sino que puede

depender de dos o más propiedades, o incluso, las propiedades pueden estar relacionadas entre sí. Lo anterior se evidencia, por ejemplo, en la muestra P1 que, aunque tenía el mayor valor del índice de peróxidos, no tuvo el más bajo rendimiento. El tratamiento matemático de estos resultados con el fin de definir un modelo de ajuste para la predicción del rendimiento de biodiesel a partir de las propiedades fisicoquímicas de los ARS se muestra en el capítulo 2 (Sección 3.4.3).

Figura 4.3.

Propiedades fisicoquímicas de los ARC (IA: índice de acidez, IP: índice de peróxido, AGL: ácidos grasos libres, H: humedad, viscosidad dinámica) vs el rendimiento de biodiesel.



Nota. Datos respecto a los 11 establecimientos consultados (A: asaderos, CR: comidas rápidas, P: pasabocas, RT: restaurantes típicos).

4.3.3. Producción y caracterización del biodiesel

La transesterificación alcalina de los ARC recolectados se realizó para determinar los rendimientos y las cualidades de los biodiesel que se obtuvieron de ellos. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos para las caracterizaciones realizadas a cada muestra de biodiesel por duplicado, así como las referencias normativas existentes. Como se puede observar, al comparar los resultados obtenidos para la viscosidad cinemática con los valores de referencia en las normativas, el biodiesel obtenido a partir de la muestra de aceites del establecimiento P2 no satisface ninguna de las normativas presentadas. Por otro lado, el biodiesel de las muestras A1, A3, RT1 y RT3, presentan valores que satisfacen la referencia más estricta (EN 14214 y NTC 5444), mientras que los demás biodiesel, excepto P2, cumplen con la norma ASTM D6751.

Respecto al PCS, ninguna norma tiene un valor exacto de referencia permitida, sin embargo, la NTC 5444 sugiere que el valor de un biodiesel adecuado para ser mezclado con el diésel convencional debe tener un poder calorífico alrededor de los 39,5 MJ/kg, por lo que, sólo P2 presenta un poder calorífico no adecuado.

Todas las muestras se encuentran dentro del límite requerido para el contenido del éster metílico del ácido linolénico, y los resultados son muy inferiores al sugerido (P2= 0,38, es el valor más alto). Esto es favorable ya que puede permitir que los biodiesel producidos tengan mejor estabilidad oxidativa durante su almacenamiento (Tacias Pascacio et al., 2016). Para el contenido de FAMES, ninguna de las muestras alcanzó el límite permitido (>96,5 % p). Sin embargo, tres muestras (RT1, A3 y P1) estuvieron cerca de alcanzarlo (>92 % p), lo que sugiere

que, de ser factible realizar una optimización, el biodiesel producido podría satisfacer los estándares de calidad.

Tabla 4.2.

Caracterizaciones de los biodiesel producidos a partir de las muestras de ARC de 11 establecimientos consultados (A: asaderos, CR: comidas rápidas, P: pasabocas, RT: restaurantes típicos).

	Rendimiento [% p]	Viscosidad Cinemática [cSt]	PCS [MJ/kg]	FAMES [%p]	Contenido de éster metílico del ácido linolénico C18:3n6 [% p]
A1	89,04	4,70	39,95	86,70	0,18
A2	80,38	6,40	39,58	85,77	0,16
A3	87,84	4,91	39,89	93,58	0,15
CR1	91,76	6,54	39,79	86,17	0,13
CR3	88,07	5,35	40,08	80,35	0,13
P1	82,56	5,52	39,76	92,65	0,12
P2	22,73	51,63	35,72	23,45	0,00
P3	75,42	5,85	39,77	83,30	0,11
RT1	94,86	4,45	39,93	95,09	0,38
RT2	93,21	5,19	39,80	61,88	0,16
RT3	92,90	4,73	39,98	85,87	0,27
ASTM D6751-20	-	1,9 - 6	-	-	-
EN 14214	-	3,5 - 5	-	> 96,5	<12
NTC 5444	-	3,5 - 5	≈ 39,5	>96,5	<12

Otras caracterizaciones como el contenido de glicerina libre y total, la estabilidad oxidativa, el tiempo de filtrado y la contaminación total, fueron determinadas para la mezcla producida a

partir de las muestras pertenecientes a una misma categoría, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3.

Caracterización fisicoquímica (estabilidad oxidativa, glicerina libre y total, MG: monoglicéridos, DG: diglicéridos y TG: triglicéridos, CSTF y contenido de precipitados) por tipo de establecimiento (asaderos, comidas rápidas, pasabocas y restaurantes típicos) de los biodiesel producidos a partir de las muestras de ARC de 11 establecimientos consultados.

	LÍMITES EN14214	ASADEROS	COMIDA RÁPIDA	PASABOCAS	RESTAURANTES TÍPICOS
Rdto Promedio [%]	-	85,8	89,9	60,2	93,7
Estabilidad Oxidativa [h]	> 3* / > 6	7,8	7,1	7,4	9,8
Glicerina Libre [%m/m]	0,02	0	0,1	0	0,1
MG** [%m/m]	0,8	0,8	0,9	0,8	1,1
DG** [%m/m]	0,2	2,3	3,3	1,6	5,4
TG** [%m/m]	0,2	6,5	6,6	1,8	7,4
GLICERINA TOTAL [%m/m]	0,24	1,3	1,5	0,7	1,9
CSFT [s]	< 360 s*	523	187	353	373
Contenido de precipitados [ppm]	20***	122,6	58,4	107,3	121,7

*Referencia de la norma ASTM D6751. **MG: Monoglicéridos, DG: Diglicéridos, TG: Triglicéridos. ***Reporte sugerido por (Plata et al., 2015).

Para la estabilidad oxidativa, los tiempos establecidos por las normas varían entre 3 y 6 horas; tiempo que se cumple en todas las muestras pese al hecho de que la mayoría de las muestras pueden contener gran cantidad de ésteres metílicos insaturados (ver composición de ácidos

grasos Tabla 2.6.), los cuales, al reaccionar con el oxígeno del aire, forman hidroperóxidos y promueven otras reacciones de oxidación secundarias que producen a su vez una variedad de compuestos como aldehídos, cetonas y productos de polimerización. Generalmente, para disminuir estos efectos secundarios, se sugiere la adición de antioxidantes que retarden la oxidación y degradación del combustible (Knothe, 2010).

Sólo las categorías de asaderos (A) y pasabocas (P), satisfacen la norma para el contenido de glicerina libre y monoglicéridos (MG), para los demás parámetros (glicerina libre, total, mono, di, tri - glicéridos y contenido de precipitados) ninguna categoría cumple con las especificaciones sugeridas. El bajo rendimiento de FAMES y el alto contenido de los glicéridos (glicerina libre, total, mono, di, tri - glicéridos) son el reflejo de una reacción de transesterificación incompleta. Ningún valor de las muestras para los triglicéridos superó el 10% p, por lo que, según Carmona-cabello *et al.* (2018), no representa un impacto significativo; según estos autores, el valor estándar para el contenido de triglicéridos (0,2% p) es muy conservador, ya que sólo su presencia en altas concentraciones (> 10% p) puede dificultar la separación del glicerol, ocasionar daños a los motores durante el almacenamiento y aumentar las emisiones de aldehídos, no obstante, se debe considerar que tres categorías presentaron valores superiores al 6% p. Por otro lado, los altos valores de viscosidad pueden asociarse con la alta presencia de glicéridos en el biodiesel y pudieron haber afectado su filtrabilidad y contenido de precipitados. No obstante, las categorías comidas rápidas y pasabocas tuvieron un tiempo de filtrado menor que 360 s. Las otras categorías no cumplieron la norma, pero tampoco superaron los 760 s. Estos resultados son muy satisfactorios si se comparan con los reportados para el biodiesel de aceite palma virgen (CSFT > 6 h). En general, los resultados obtenidos para las propiedades de la mezcla de biodiesel obtenidos por establecimientos de una misma categoría son buenos

resultados (aun cuando superaron la mayoría de los límites establecidos), al ser comparados con los valores típicos obtenidos para estas propiedades en biodiesel de aceite de palma virgen (Contenido de precipitados > 500 ppm), ya que a partir de ARC se obtendrían mejores valores en estas características sin requerir procesos adicionales para la purificación y disminución de estos valores típicos para el biodiesel de palma.

4.3.4. Efecto del rendimiento sobre las propiedades del biodiesel (viscosidad, poder calorífico y fames)

Para identificar la relación que existe entre las propiedades del biodiesel y el rendimiento, se realizó un análisis de correlación de Pearson, y su resultado se muestra en la Tabla 4.4. Cabe señalar que para esta sección del trabajo solo se analizó el efecto de las propiedades: viscosidad cinemática, poder calorífico y FAMES sobre el rendimiento por ser las propiedades que lograron medirse para cada una de las muestras de los 11 establecimientos consultados. La Tabla 4.4 pone en evidencia que existe una fuerte relación entre todas las propiedades con el rendimiento (todas las propiedades superan 0,8) e incluso, entre las mismas propiedades entre sí.

Tabla 4.4.

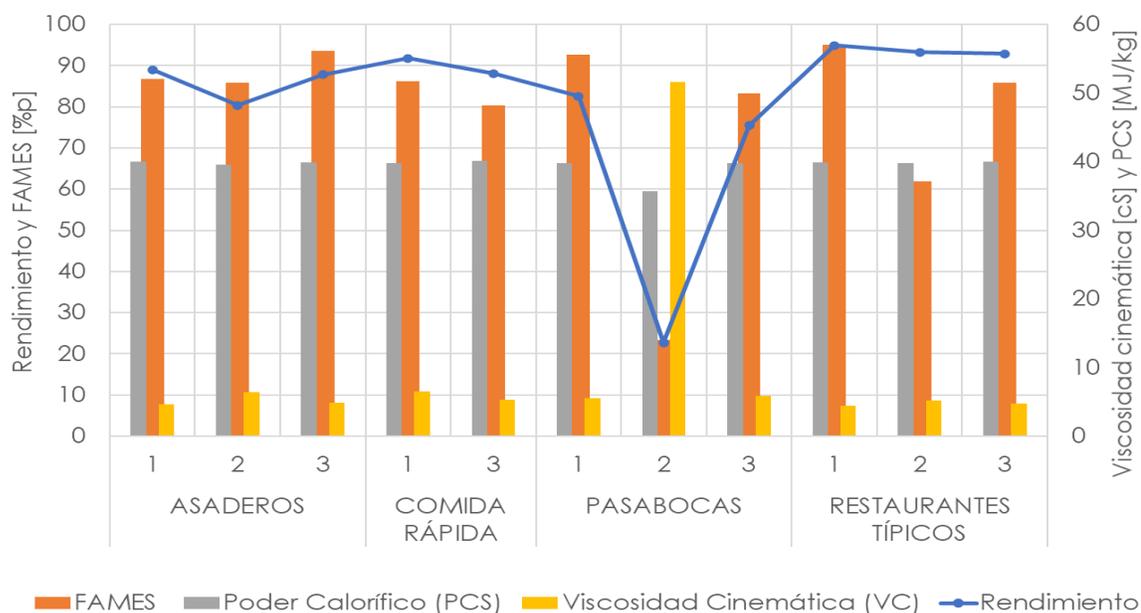
Correlación de Pearson, Rendimiento vs propiedades del biodiesel.

	Rendimiento	Viscosidad Cinemática	PCS	FAMES
Rendimiento	1			
Viscosidad Cinemática	-0,96	1		
PCS	0,97	-0,99	1	
FAMES	0,85	-0,90	0,90	1

Por otro lado, es importante destacar que la viscosidad cinemática tiene una fuerte relación inversa con las otras propiedades caracterizadas y con el rendimiento del biodiesel, mientras que, PCS y FAMES presentan correlación directa. La relación de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel con el rendimiento se puede ver en la Figura 4.4, en la que se observa que el biodiesel producido a partir de la muestra P2, al tener el mayor valor de viscosidad cinemática, presenta el menor rendimiento, de igual forma que en A2 y P3. Es importante destacar que no necesariamente las muestras con altos rendimientos tuvieron los más altos contenidos de FAMES; como se ve en A3 y P1. Teniendo en cuenta la relación encontrada entre las propiedades y el rendimiento, se procedió a establecer un modelo que permita relacionarlos (Ver Anexo A).

Figura 5

Propiedades fisicoquímicas (FAMES, poder calorífico y viscosidad) vs rendimientos del biodiesel.



4.4. Conclusiones

Este estudio permitió verificar la influencia que tienen los procesos de cocción sobre el rendimiento de biodiesel, mediante la codificación del nivel de susceptibilidad (positiva o negativa) de las variables de proceso de cocción. Se encontró que se puede permitir hasta grados de susceptibilidad baja (es decir, que afectan negativamente el rendimiento) para alcanzar rendimientos > 85 %p. Las propiedades fisicoquímicas de los ARC que más afectan el rendimiento del biodiesel son: índice de acidez, índice de peróxidos y viscosidad dinámica.

Se determinó un modelo matemático predictivo del rendimiento de biodiesel a partir de los procesos de cocción sin obtener una buena precisión ($R^2=0,42$), este resultado reflejó que los datos de las encuestas respecto a los procesos de cocción usados no fueron del todo verídicos, por lo que, no se pudo establecer el modelo de predicción del rendimiento del biodiesel a partir de los procesos de cocción.

4.5. Recomendaciones

Para poder establecer un modelo matemático predictivo del rendimiento del biodiesel y los procesos de cocción a los que fueron sometidos los ARC, se sugiere realizar un estudio de simulación de los procesos de cocción, en los que se tenga control de las variables que intervienen y se cuente con datos reales y confiables.

5. Conclusiones generales

Se encontró que los múltiples procesos de cocción tienen influencia en las propiedades fisicoquímicas estudiadas de los aceites residuales de cocina (ARC). De acuerdo con los resultados obtenidos, los procesos de cocción mostraron una influencia significativa sobre el índice de acidez, el contenido de humedad y la viscosidad dinámica de los aceites. Sin embargo, no se presentaron diferencias significativas entre las categorías de establecimiento de cocina objetos del estudio (valor- $p > 0,05$).

Se planteó un modelo matemático predictivo para deducir el rendimiento del biodiesel a partir de cuatro propiedades fisicoquímicas de los ARC. El modelo fue determinado por el método de regresión de mínimos cuadrados parciales, en función del índice de acidez, índice de peróxidos, ácidos grasos libres y viscosidad dinámica, con una precisión de $R^2=0,83$.

Se replantearon los valores límites para que las propiedades fisicoquímicas de los ARC permitan alcanzar rendimientos de biodiesel superiores al 80 %p mediante transesterificación básica. Estos nuevos rangos de valores permisibles son: ácidos grasos libres < 3 %p, índice de acidez $< 2,5$ mg KOH/g, índice de peróxidos $< 6,5$ mEq O_2 /kg, contenido de humedad $< 0,3$ %p y viscosidad dinámica < 50 cP.

Se establecieron criterios de susceptibilidad sobre los procesos de cocción según el nivel de influencia de ellos sobre el rendimiento del biodiesel producido usando ARC. Se encontró que

los procesos de cocción tienen una fuerte influencia sobre el rendimiento de biodiesel. Los procesos clasificados en el rango de susceptibilidad de baja influencia permitieron alcanzar rendimientos de biodiesel superiores a 80 %p.

De acuerdo con la codificación planteada los establecimientos pueden permitirse incluir en sus procesos de cocción hasta determinadas variables para que los aceites que generen no generen gran afectación al rendimiento del biodiesel, estas variables de cocción son: usar mezclas de aceites vegetales con tiempos de uso diario entre 8 y 11 horas por hasta 7 días de reuso, con temperaturas de entre 200 - 250 °C y friendo mezclas de alimentos como tubérculos y harinas o tubérculos, carnes y embutidos.

Referencias bibliográficas

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies : A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- Abdi, H. (2010). Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 97–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.4135/9781412952644>
- Al-Hamamre, Z., & Yamin, J. (2014). Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 79, 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.027>
- Alarcón, R., Malagón-Romero, D., & Ladino, A. (2017). Biodiesel production from Waste Frying Oil and palm oil mixtures. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 571–576. <https://doi.org/10.3303/CET1757096>
- Alarcón Rodríguez, R. A. (2014). *Obtención de biodiésel a partir de mezclas de aceite usado de cocina y aceite de palma*. Universidad Santo Tomás.
- Ambat, I., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2018). *Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock : A review*. 90(March), 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>
- Asri, N. P., Agustina, D., Sari, P., & Poedjojono, B. (2015). Pre-Treatment of Waste Frying Oils for Biodiesel Production Pre-Treatment of Waste Frying Oils for Biodiesel Production. *Modern Applied Science*, 9. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n7p99>

- Baptista, P., Felizardo, P., Menezes, J. C., & Correia, M. J. N. (2008a). Monitoring the quality of oils for biodiesel production using multivariate near infrared spectroscopy models. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *16*(5), 445–454. <https://doi.org/10.1255/jnirs.814>
- Baptista, P., Felizardo, P., Menezes, J. C., & Correia, M. J. N. (2008b). Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. *Analytica Chimica Acta*, *607*(2), 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.044>
- Bravo, J. E. (2008). *Contribución al estudio de la fritura al vacío: Deshidratación de rodajas de manzana*.
- Bugaud, C., & Alter, P. (2016). Volatile and non-volatile compounds as odour and aroma predictors in dessert banana. *Postharvest Biology and Technology*, *112*, 14–23.
- Canakci, M., & Gerpen, J. Van. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE*, *42*(1984), 1203–1210.
- Canakci, Mustafa. (2007). The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, *98*(1), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.022>
- Carmona-cabello, M., Leiva-candia, D., Castro-cantarero, J. L., & Pinzi, S. (2018). *Valorization of food waste from restaurants by transesterification of the lipid fraction*. *215*(September 2017), 492–498.
- Casallas Olaya, I. D. (2017). *Estudio de prefactibilidad técnico económica para la instalación de una planta procesadora de aceite usado de cocina obtenido en la ciudad de Bogotá Colombia*. Universidad Santo Tomás.
- Cassia, R. De, Schneider, D. S., Mocellin, R., Moura, M., Roni, L., Lara, S., & Ferrão, M. F. (2009). Used Frying Oil Biodiesel Production: Experimental Factorial Design and Multivariate Analysis. *Tecnologica*, (January 2015), 19–24.

- Cayli, G., & Küseföglu, S. (2008). Increased yields in biodiesel productions from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*, 118–122.
- Che Man, Y. B., Haryati, T., Ghazali, H. M., & Asbi, B. A. (1999). Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(2), 237–242. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0224-y>
- Choe, E., & Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72(5). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>
- Cozzolino, D., Murray, I., Chree, A., & Scaife, J. R. (2005). Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near-infrared spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 38(8), 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.10.007>
- Cunha, C. L., Luna, A. S., Oliveira, R. C. G., Xavier, G. M., Paredes, M. L. L., & Torres, A. R. (2017). Predicting the properties of biodiesel and its blends using mid-FT-IR spectroscopy and first-order multivariate calibration. *Fuel*, 204, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.057>
- Dana, D., & Saguy, I. S. (2006). Review: Mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, 267–272.
- de Fátima Bezerra de Lira, L., de Vasconcelos, F. V. C., Pereira, C. F., Paim, A. P. S., Stragevitch, L., & Pimentel, M. F. (2010). Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 89(2), 405–409. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.028>

- Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G., & Velasco, J. (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200009\)102:8/9<521::aid-ejlt521>3.3.co;2-1](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200009)102:8/9<521::aid-ejlt521>3.3.co;2-1)
- Doğan, T. H. (2016). The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils. *Renewable Energy*, 94, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.088>
- Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., & Krause, R. (2002). An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. *Trans ASAE*, 45, 525–529.
- Economipedia. (2012). *Coefficiente de determinación*. Retrieved from <https://economipedia.com/definiciones/r-cuadrado-coeficiente-determinacion.html>
- Elkan, C. (2012). Evaluating Classifiers. *University of San Diego, California*, Retrieved [01-11-2012] from <Http://Cseweb.Ucsd.Edu/~Elkan.B>. <https://doi.org/10.1145/775107.775137>
- Fedebiocombustibles. (2018). Biodiesel de aceite de palma. Retrieved from http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm
- Firestone, D. (2007). Regulation of Frying Fat and Oil. In *Deep Frying: Chemistry, Nutrition, and Practical Applications: Second Edition* (Second Edi). <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-92-9.50027-X>
- Frega, N., Mozzon, M., & Lercker, G. (1999). Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 325–329. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0239-4>
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 405–416.

- Gebremariam, S. N., & Marche, J. . (2017). Biodiesel production technologies: review. *AIMS Energy*, 425–457.
- Gemperline, P. (2006). *Measurement error and measures of prediction error* (p. 114). p. 114.
- Goburdhun, D., Seebun, P., & Ruggoo, A. (2008). Effect of deep-fat frying of potato chips and chicken on the quality of soybean oil. *Journal of Consumer Studies & Home Economics*, 24(4), 223–233. <https://doi.org/10.1111/j.1470-6431.2000.00142.x>
- Guerrero F, C. A., Guerrero-Romero, A., & Sierra, F. E. (2011). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. In *Biodiesel - Feedstocks and processing technologies* (pp. 23–47). <https://doi.org/10.5772/25313>
- Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. (2016). Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 112–120.
- Hoekman, S. K., & Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology*, 96, 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.036>
- Khandelwal, R. (2018). *Cross-validation techniques*. Retrieved from <https://medium.com/datadriveninvestor/k-fold-and-other-cross-validation-techniques-6c03a2563f1e>
- Knothe, G. (2010). Biodiesel fuel quality and the astm standard. *Palmas*, 31, 162–171.
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Knothe, G., & Steidley, K. R. (2009). A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. *Bioresource Technology*, 100(23), 5796–5801. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.064>

- Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(9), 2901–2913. <https://doi.org/10.1021/ie0510526>
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lam, S. S., Liew, R. K., Jusoh, A., Chong, C. T., Ani, F. N., & Chase, H. A. (2016). Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53(September 2016), 741–753. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.005>
- List, G. R. (2016). 2 - Oilseed Composition and Modification for Health and Nutrition. In *Functional Dietary Lipids*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-247-1.00002-8>
- Lombana Coy, J., Vega Jurado, J., Britton Acevedo, E., & Herrera Velásquez, S. (2015). Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro. In *Universidad del Norte: Editorial*.
- López, L., Bocanegra, J., & Malagón-Romero, D. (2015). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Ingeniería y Universidad*, 19(1), 155–172. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.iyu19-1.sprq>
- Mandolesi De Araújo, C. D., de Andrade, C. C., de Souza e Silva, E., & Dupas, F. A. (2013). Biodiesel production from used cooking oil : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.014>
- Math, M. C., Prem, S., & Chetty, S. V. (2010). Energy for Sustainable Development

- Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy for Sustainable Development*, 14(4), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.08.001>
- Mazza, G., & Qi, H. (1992). Effect of after-cooking darkening inhibitors on stability of frying oil and quality of french fries. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(9), 847–853. <https://doi.org/10.1007/BF02636331>
- Mba, O. I., Dumont, M. J., & Ngadi, M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry - A review. *Food Bioscience*, 10, 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
- Medina Villadiego, M., Ospino Roa, Y., & Tejeda Benitez, L. (2015). Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. *Luna Azul*, (40), 25–34. <https://doi.org/10.17151/luaz.2015.40.3>
- MinAmbiente. (2018). Ministerio de Ambiente reglamenta disposición de aceites de cocina usados en el país. Retrieved from <http://www.minambiente.gov.co/index.php/noticias/3673-ministerio-de-ambiente-reglamenta-disposicion-de-aceites-de-cocina-usados-en-el-pais>
- Monyem, A., Canakci, M., & Gerpen, J. H. Van. (2000). *Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions*. 16(4), 373–378.
- Moore, A. W. (2001). *Cross-validation for detecting and preventing overfitting*.
- Moreira, S. A., Sarraguça, J., Saraiva, D. F., Carvalho, R., & Lopes, J. A. (2015). Optimization of NIR spectroscopy based PLSR models for critical properties of vegetable oils used in biodiesel production. *Fuel*, 150, 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.082>
- Mulla MAsoomraja, Z., Patil Pravinkumar, D., & Wagh Mahesh, M. (2017). A NOVEL REVIEW ON BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE COOKING OIL. *International Journal of Research Publications in Engineering and Technology*, 3(4), 220–

226.

- Murcia Ordoñez, B., Chaves, L. C., Rodríguez-pérez, W., Murcia, M. A., & Alvarado, E. R. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina Characterization of Biodiesel obtained from waste cooking oil. *Rev. Colomb. Biotecnol.*, XV(1), 61–70.
- Naz, S., Sheikh, H., Siddiqi, R., & Sayeed, S. A. (2004). *Food Chemistry Oxidative stability of olive , corn and soybean oil under different conditions.* 88, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.042>
- Naz, S., Siddiqi, R., Sheikh, H., & Sayeed, S. A. (2005). Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International*, 38(2), 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.08.002>
- Ouanji, F., Benyounes, A., & Nachid, M. (2015). *Experimental Optimization of Biodiesel Production From Moroccan Used Frying Oil.* 0–3.
- Ouanji, F., Khachani, M., & Kacimi, M. (2015). *Large-scale Biodiesel Production From Moroccan Used Frying Oil.*
- Paul, S., & Mittal, G. S. (1997). Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(7), 635–662. <https://doi.org/10.1080/10408399709527793>
- Pedroza, H., & Dicovskyi, L. (2007). *Sistema de análisis estadísticos con SPSS.*
- Phan, A. N., & Phan, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel*, 87(5), 3490–3496. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.008>
- Pinotti, L. M., Benevides, L. C., Lira, T. S., de Oliveira, J. P., & Cassini, S. T. A. (2018). Biodiesel Production from Oily Residues Containing High Free Fatty Acids. *Waste and Biomass Valorization*, 9(2), 293–299. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9776-x>

- Plata, V., Haagenson, D., Dagdelen, A., Wiesenborn, D., & Kafarov, V. (2015). Improvement of Palm Oil Biodiesel Filterability by Adsorption Methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 92(6), 893–903. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2646-z>.
- Pokorny, J., & Reblova, Z. (1999). Effect of food components on changes in frying oil. *Food Technology and Biotechnology*, 37, 139–143.
- Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84(4), 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.016>
- Refaeilzadeh, P., Tang, L., & Liu, H. (2009). Cross-Validation. In LIU L. ÖZSU M.T. *Encyclopedia of Database Systems*.
- Ribeiro, A., Castro, F., & Carvalho, J. (2011). *INFLUENCE OF FREE FATTY ACID CONTENT IN BIODIESEL PRODUCTION ON NON-EDIBLE OILS*. (c).
- Sahar, Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Bhatti, H. N., Nouren, S., ... Iqbal, M. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society*, 220–226.
- Sánchez-Muniz, F. J., & Cuesta, C. (1991). Tecnología de la fritura: alteraciones de las grasas utilizadas en frituras debidas al proceso, tipo de grasa culinaria y alimento. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 10 no. 3, 101–116.
- Schneider, A., Hommel, G., & Blettner, M. (2010). Linear regression analysis. *Deutsches Arzteblatt*, 107(44), 776–782.
- Sharma, Y. C., & Singh, B. (2009). *Development of biodiesel : Current scenario*. 13, 1646–1651. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.009>
- Stevenson, S. G., Vaisey-Genser, M., & Eskin, N. A. M. (1984). Quality control in the use of

- deep frying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(6), 1102–1108.
<https://doi.org/10.1007/BF02636232>
- Tacias Pascacio, V. G., Rosales Quintero, A., & Torrestiana Sanchez, B. (2016). Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales de cocina para la producción de biodiesel: un caso de estudio. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 32(3), 303–313.
<https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.03.05>
- Talebian-kiakalaieh, A., Aishah, N., Amin, S., & Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *APPLIED ENERGY*, 104, 683–710. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>
- Távora Orozco, L., Bautista Garcia, F., Limache García, A., Ruiz Ninapaytán, M., & Nole Sanche, M. (2007). *Guías para la promoción de la salud orientada a la prevención y control del cancer*. Lima, Perú.
- Tirado, D., Acevedo, D. ., & Guzmán, L. . (2012). Freído por inmersión de los alimentos. *Reciteia*, (72–80).
- Tobias, R. (1995). An introduction to partial least squares regression. In *Proceedings of the 20th Annual SAS Users Gruop International Conference*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1159/000018947>
- Tyagi, V. K., & Vasishtha, A. K. (1996). Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(4), 499–506. <https://doi.org/10.1007/BF02523926>
- Ullah, Z., Bustam, M. A., & Man, Z. (2014). *Characterization of Waste Palm Cooking Oil for Biodiesel Production*. (April). <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.366>

- Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *62*, 1063–1071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., & Zhang, Z. (2007). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *48*, 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.04.016>
- Wehrens, R. (2011). Chemometrics with R: multivariate data analysis in the natural sciences and life sciences. *Springer Science & Business Media*.
- Wehrens, R., & Mevik, B. H. (2007). The PLS package: principal component and partial least squares regression in R. *Journal of Statistical Software*, *18*(2).
- Wyse-Mason, R. R., & Beckles, D. M. (2012). An investigation of restaurant waste oil characteristics for biodiesel production in Trinidad and Tobago. *Energy for Sustainable Development*, *16*(4), 515–519. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2012.05.005>
- Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., & Alam, Z. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *18*, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>
- Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, *52*(7), 2741–2751. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.004>
- Zhang, W., Yuan, W., Zhang, X., & Coronado, M. (2012). Predicting the dynamic and kinematic viscosities of biodiesel-diesel blends using mid- and near-infrared spectroscopy. *Applied Energy*, *98*, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.013>

Apéndices

Apéndice A: Encuesta realizada

Encuesta: Propiedades y manejo posconsumo del aceite residual de cocina

- **Presentación**

Esta encuesta tiene como propósito establecer las propiedades más importantes del aceite residual de cocina y su relación con los procesos de cocción. También, identificar aspectos relacionados con la recolección, almacenamiento y eliminación del aceite (manejo posconsumo). Hace parte de un ejercicio que está siendo desarrollado conjuntamente por la Universidad Santo Tomás y la Universidad Industrial de Santander. La información suministrada será tratada con confidencialidad y será utilizada únicamente con fines académicos. Agradecemos diligenciar todos los campos.

1. Utilizando una escala del 1 al 5, indique qué tipo de aceite se utiliza para cocinar en el restaurante (1 representa el 0% de las veces y 5 el 100% de las veces).

Tipo de aceite	1	2	3	4	5
Aceite de palma					
Aceite de soya					
Aceite de girasol					
Aceite de canola					
Otro, ¿cuál?					

2. Indique con qué frecuencia se cambia el tipo de aceite (Marque sólo una opción).

A diario	
Día por medio	
Entre 2 y 3 veces a la semana	
Una vez a la semana	
Una vez cada 15 días	
Una vez al mes	
Nunca	

3. Indique qué cantidad de aceite virgen se utiliza a diario, en promedio (Marque sólo una opción).

Menos de 5 litros	
Entre 5 y 10 litros	
Entre 10 y 15 litros	
Entre 15 y 25 litros	
Entre 25 y 40 litros	
Entre 40 y 65 litros	
Más de 65 litros	

4. Indique qué cantidad de aceite residual se genera a diario, en promedio (Marque sólo una opción).

Menos de 5 litros	
Entre 5 y 10 litros	
Entre 10 y 15 litros	
Entre 15 y 25 litros	
Entre 25 y 40 litros	
Entre 40 y 65 litros	
Más de 65 litros	

5. Indique en cuál época del año se genera una mayor cantidad de aceite residual (Marque sólo una opción).

Primer trimestre	
Segundo trimestre	
Tercer trimestre	
Cuarto trimestre	

6. Utilizando una escala del 1 al 5, indique qué criterio se utiliza para desechar el aceite residual (1 representa el 0% de las veces y 5 el 100% de las veces).

Criterio de eliminación	1	2	3	4	5
Cambios en el color					
Cambios en el olor					
Cambios en el sabor					
Días de uso					
Otro, ¿cuál?					

7. Indique de qué forma se almacena el aceite residual antes de ser desechado.

Forma de almacenamiento	1	2	3	4	5
Se deposita directamente en un recipiente de almacenamiento					
Se separan los restos de comida mediante sedimentación antes de depositar el aceite en el recipiente					
Se separan los restos de comida mediante filtración antes de depositar el aceite en el recipiente					
Otro, ¿cuál?					

8. Indique de qué material está hecho el recipiente de almacenamiento.

Material del recipiente	1	2	3	4	5
Vidrio					
Plástico					
Metal					
Otro, ¿cuál?					

9. Indique qué características tiene el recipiente de almacenamiento.

Características del recipiente	1	2	3	4	5
El recipiente es opaco y tiene tapa					
El recipiente es opaco, pero no tiene tapa					
El recipiente tiene tapa, pero no es opaco					
El recipiente no tiene tapa ni es opaco					

10. Indique en qué lugar se almacena el aceite residual.

Lugar de almacenamiento	1	2	3	4	5
En la cocina					
En una bodega					
En un patio					
Otro, ¿cuál?					

11. Indique en qué condiciones se almacena el aceite residual.

Condiciones de almacenamiento	1	2	3	4	5
Protegido de la luz directa y el calor					
Protegido de la luz directa pero expuesto al calor					
Protegido del calor, pero expuesto a la luz directa					
Expuesto al calor y a la luz directa					

12. Indique cuánto tiempo dura almacenado el aceite residual antes de ser desechado, en promedio (Marque sólo una opción).

1 día	
Entre 1 y 3 días	
Entre 3 días y 1 semana	
Entre 1 y 2 semanas	
Entre 2 semanas y 1 mes	
Más de 1 mes	

13. Utilizando una escala del 1 al 5, indique de qué forma se desecha el aceite residual (1 representa el 0% de las veces y 5 el 100% de las veces).

Forma de eliminación	1	2	3	4	5
Se vierte en el fregadero					
Se desecha junto con los residuos sólidos					
Se vende					
Se lleva a un centro de reciclaje					
Otro, ¿cuál?					

14. Indique cuántos días se reutiliza el aceite antes de ser desechado, en promedio (Marque sólo una opción).

1 día	
Entre 1 y 3 días	
Entre 3 días y 1 semana	
Entre 1 y 2 semanas	
Entre 2 semanas y 1 mes	
Más de 1 mes	

15. Indique a qué temperatura se cuecen los ingredientes (alimentos y aditivos) en el aceite, en promedio (Marque sólo una opción).

Por debajo de 150 °C	
Entre 150 y 200 °C	
Entre 200 y 250 °C	
Por encima de 250 °C	

16. Indique cuántas horas al día se utiliza el aceite, en promedio (Marque sólo una opción).

Menos de 1 hora	
Entre 1 y 2 horas	
Entre 2 y 3 horas	
Entre 3 y 5 horas	
Entre 5 y 8 horas	
Más de 8 horas	

17. Utilizando una escala del 1 al 5, indique qué ingredientes se cuecen en el aceite (1 representa el 0% de las veces y 5 el 100% de las veces).

Tipo de ingrediente	1	2	3	4	5
Carnes					
Cereales					
Harinas					
Tubérculos					
Salsas					
Especias					
Otro, ¿cuál?					

18. Indique con qué frecuencia se cambia el menú ofrecido en el restaurante (Marque sólo una opción).

A diario	
Día por medio	
Entre 2 y 3 veces a la semana	
Una vez a la semana	
Una vez cada 15 días	
Una vez al mes	
Nunca	

19. Utilizando una escala del 1 al 5, indique qué utensilios se utilizan durante la cocción de los ingredientes (1 representa el 0% de las veces y 5 el 100% de las veces).

Tipo de utensilio	1	2	3	4	5
Freidora					
Sartén					
Sartén con teflón					
Wok					
Otro, ¿cuál?					

20. Si existe un sistema de recolección de aceite residual en la zona donde queda ubicado el restaurante, indique cuántas veces lo utilizan al mes, en promedio (Marque una sola opción).

A diario	
Día por medio	
Entre 2 y 3 veces a la semana	
Una vez a la semana	
Una vez cada 15 días	
Una vez al mes	
Nunca	

21. Si no existe, indique qué tan interesados estarían en utilizar un sistema de recolección de este tipo, utilizando una escala del 1 al 5 (1 representa que no estarían interesados y 5 que estarían muy interesados).

1	2	3	4	5

22. Indique con cuáles de los siguientes usos del aceite residual está más familiarizado (Marque una sola opción)

Producción de biocombustibles	
Producción de biolubricantes	
Producción de bioplásticos	
Otro, ¿cuál?	

Información suplementaria

- **Glosario**

- ✓ Aceite residual: Aceite que ha sido sometido a un proceso de cocción
- ✓ Aceite virgen: Aceite que no ha sido utilizado
- ✓ Filtración: Proceso que consiste en la separación de una suspensión formada por fase sólida y una líquida por acción de un medio filtrante. El medio filtrante retiene los sólidos de mayor tamaño que sus poros mientras la fase líquida pasa a través de él
- ✓ Sedimentación: Proceso que consiste en la separación de una suspensión formada por una fase sólida y una líquida por acción de la gravedad. La fase sólida se deposita en el fondo de la fase líquida, y el líquido sobrenadante es separado mediante trasvase
- ✓ Tubérculo: Tallo subterráneo engrosado donde se acumulan los nutrientes de reserva para la planta. Ejemplos: arracacha, papa, yuca

- **Escala de valoración**

- 1: 0% de las veces
- 2: menos el 30 % de las veces
- 3: entre el 30 y 70% de las veces
- 4: más del 70 % de las veces
- 5: 100 % de las veces

- **Aspectos a tener en cuenta**

El manejo posconsumo de los aceites residuales comprende tres aspectos importantes. El primero de ellos consiste en la recolección, que depende de la cantidad de aceite virgen utilizado y de aceite residual generado. Otro aspecto importante es la recolección, que comprende la forma, condiciones y tiempo de almacenamiento. Estos factores pueden afectar las propiedades del aceite residual marcadamente. El último aspecto es la eliminación.

Durante el proceso de cocción, las propiedades organolépticas de los aceites cambian (color, olor, sabor). Los cambios en esas propiedades son utilizados en algunos restaurantes como un criterio para desechar los aceites residuales. Sin embargo, en muchos restaurantes reutilizan el aceite antes de desecharlo debido a la estabilidad oxidativa de algunos aceites.

Dos de los factores más influyentes sobre las propiedades organolépticas de los aceites son la temperatura y el tiempo de cocción. Entre mayor son la temperatura y el tiempo, mayor es el efecto sobre estas propiedades. Otro factor influyente es el tipo de ingredientes que se cuecen y los utensilios utilizados.

Apéndice B: Modelo de relación entre el rendimiento y las propiedades fisicoquímicas del biodiesel

- **Desarrollo del modelo predictivo del rendimiento de biodiesel a partir de sus propiedades fisicoquímicas**

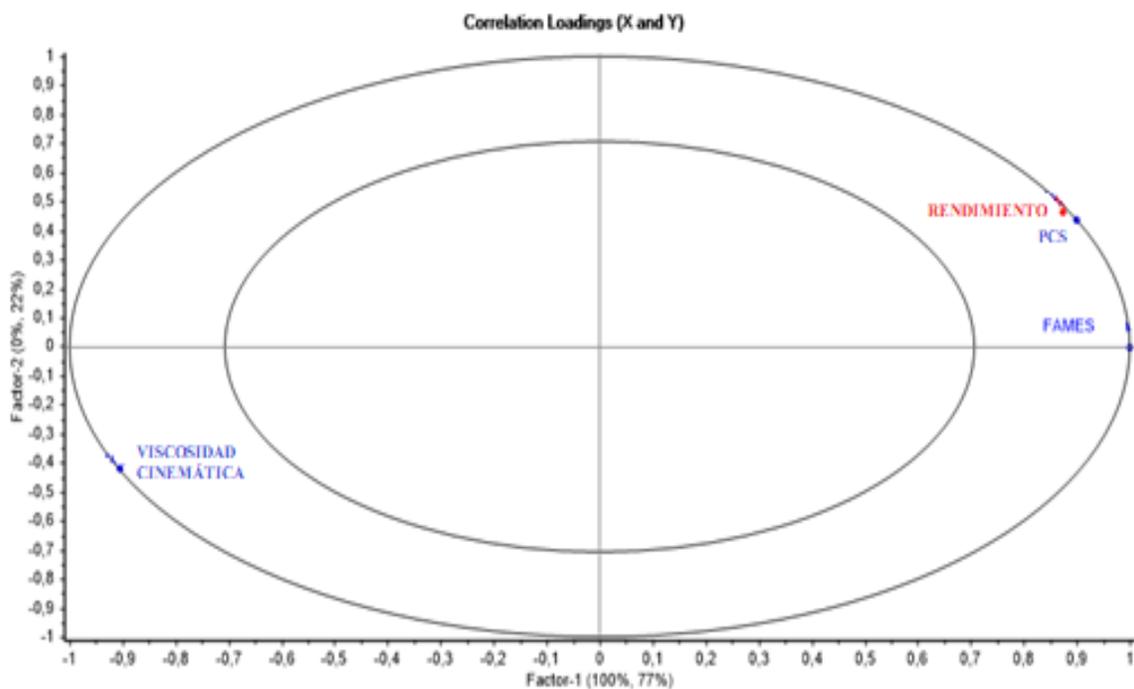
En la Figura B1 se observa el gráfico de correlación de cargas entre las propiedades y el rendimiento de biodiesel usando un modelo lineal multivariable, explicando la varianza que cada variable ofrece al modelo. Las variables independientes o predictoras fueron las propiedades fisicoquímicas del biodiesel y la variable dependiente o de respuesta fue el rendimiento de biodiesel. Como se ve en esta gráfica, el modelo generado explica el 100% de la varianza total de las variables predictoras (viscosidad cinemática, poder calorífico y FAMES) y el 99 % de la varianza total del rendimiento. Cabe señalar que la elipse interna explica hasta el 50% de la varianza total, y la elipse mayor explica hasta el 100%. Sólo las variables que se encuentren en medio de las dos elipses satisfacen o explican satisfactoriamente el modelo, por lo que, en este caso las variables predictoras explican muy bien la varianza total de los datos y permite una predicción con buena precisión del modelo.

La Figura B2 muestra los datos de la calibración y validación (validación cruzada, método LOO) teniendo en cuenta la variable de respuesta con los valores de Y reales (reference) y Y estimados (predicted) obtenidos por PLSR, y permite ver qué tan ajustado es el modelo. Se evaluó la regresión mediante los parámetros del error cuadrado medio (RMSE), coeficiente de determinación (R-square, R^2), compensación (offset) y pendiente (slope). Se puede observar que

en la línea de regresión los puntos de calibración son muy similares a los puntos de validación para las muestras. Para el modelo de ajuste, el valor de R^2 dado para los datos de calibración y validación fue de 0,98 y 0,96, respectivamente; estos valores confirman que el nivel de predicción del modelo es muy bueno.

Figura B1.

Cargas de correlación. Propiedades fisicoquímicas de biodiesel (azul) (FAMES, Poder calorífico y Viscosidad Cinemática) y rendimiento de biodiesel producido a partir de ARC (rojo).

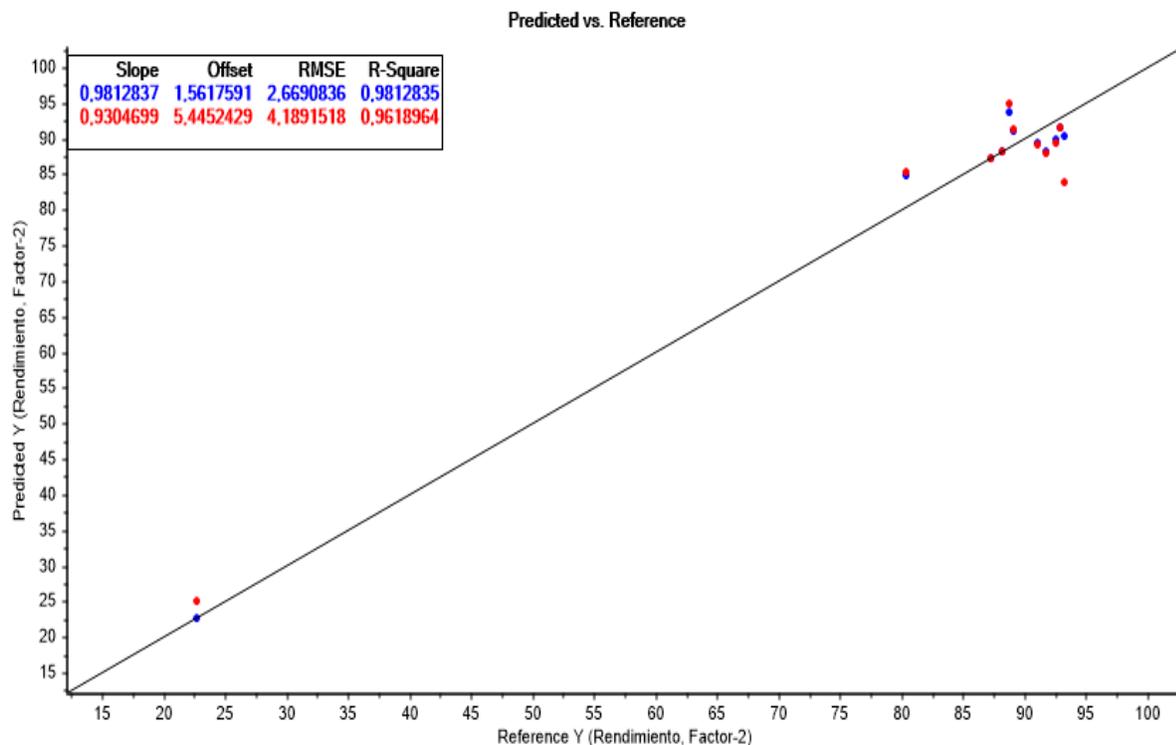


Por otro lado, uno de los principales indicadores de rendimiento para un modelo predictivo de regresión son los errores cuadráticos medios. Estos miden la diferencia media entre los valores estimados por el modelo y los valores reales. Además, proporcionan una estimación de la capacidad del modelo para predecir el valor destino (precisión). En otras palabras, estos errores

son la desviación estándar de la variable dependiente y es dado en las mismas unidades de ésta. El RMSE para la calibración y validación fue de 2,67 y 4,19 %, respectivamente, lo cual son errores bajos que permiten suponer una buena precisión del modelo. Otra característica de buen ajuste se observa cuando se encuentran datos cercanos a la línea de regresión que pasa a través del origen (offset) y un valor de pendiente (slope) de 1. Los valores de offset fueron 1,56 y 5,45 y los de slope fueron de 0,98 y 0,93 para la calibración y validación, respectivamente, lo que indica un buen ajuste de explicación de varianza en el modelo.

Figura B2.

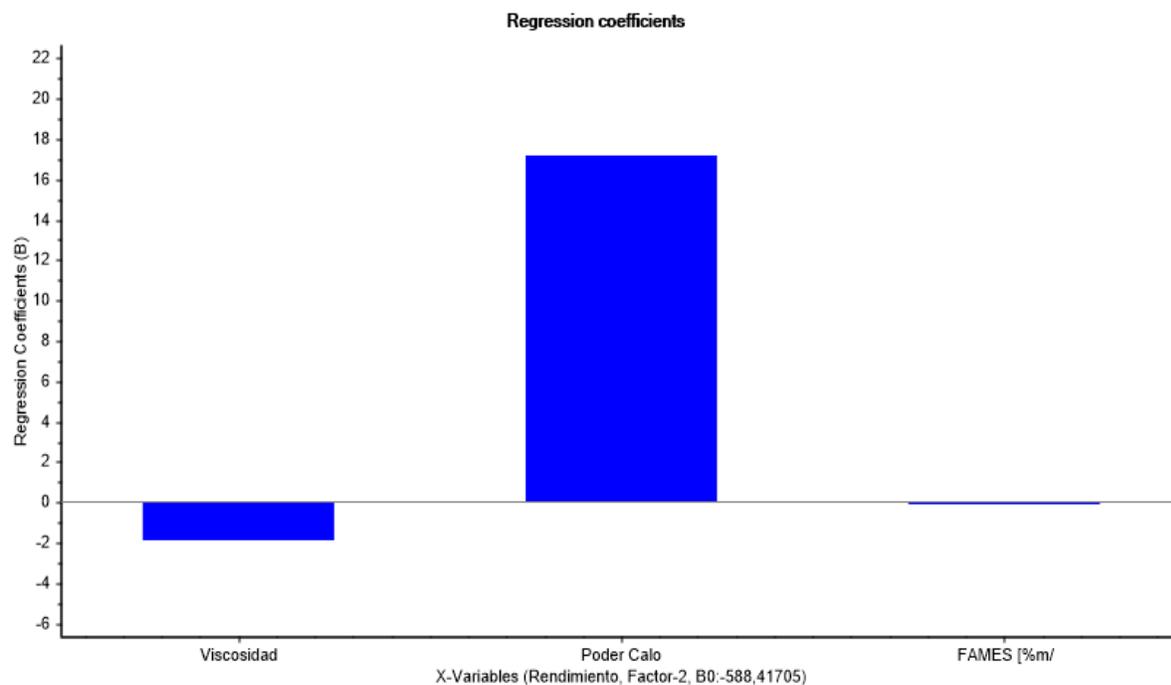
Regresión del rendimiento con los valores de Y (reales y estimados) en la calibración (azul) y en la validación cruzada (roja) a partir de las propiedades del biodiesel (viscosidad, poder calorífico y FAMES) producido con ARC.



Los coeficientes de regresión de cada variable independiente con sus respectivos pesos y su afectación (positiva o negativa) a la variable de respuesta, se evidencian en la Figura B3. Se puede ver que la relación del poder calorífico es la más influyente de las tres estudiadas sobre el rendimiento, además su influencia es positiva, lo que permite afirmar que, a mayor poder calorífico, mayor es el rendimiento del biodiesel obtenido y viceversa. Por otra parte, la influencia de la viscosidad cinemática y FAMES, es muy pequeña y su influencia es negativa, puede decirse que es muy poco significativa ya que la correlación de Pearson muestra una alta correlación positiva entre el rendimiento y FAMES (0,85) y el valor del coeficiente de regresión es muy pequeño (0,08).

Figura B3.

Valores de los coeficientes de regresión para el modelo obtenidos por PLSR del rendimiento de biodiesel en función de sus propiedades fisicoquímicas (viscosidad, poder calorífico y FAMES).



- **Estructuración del modelo predictivo de rendimiento de biodiesel a partir de las propiedades del biodiesel.**

Teniendo en cuenta los datos obtenidos por el software Unscramble X, se estructuró el modelo de predicción del rendimiento de biodiesel (Rdto) a partir de tres de sus propiedades. El modelo de ajuste se muestra en la Ecuación B1.

$$Rdto = -588,41 - (1,8606 * X1) + (17,19 * X2) - (0,0825 * X3)$$

Ecuación B1

En donde, el rendimiento de biodiesel se expresa en porcentaje [%p], X1 corresponde a la viscosidad cinemática [cSt], X2 es el poder calorífico [MJ/kg] y X3 es el contenido de FAMES [%p].