



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERA EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES
NO CONVENCIONALES A PARTIR DE ACEITE DE PALMA.**

AUTORA: LISETH JOHANA CHACÓN MOLINA

DIRECTOR: MOLERO MORAN HEBERT MARIO PhD.

LATACUNGA

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el proyecto de investigación, **“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES NO CONVENCIONALES A PARTIR DE ACEITE DE PALMA”** realizado por **LISETH JOHANA CHACÓN MOLINA**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software antiplagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **LISETH JOHANA CHACÓN MOLINA** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, junio del 2017



Ph.D Hebert Molero Morán

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, Liseth Johana Chacón Molina, con cedula de ciudadanía N° 0503972010 declaro que el presente proyecto de investigación **“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES NO CONVENCIONALES A PARTIR DE ACEITE DE PALMA”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas. Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, junio del 2017


Liseth Johana Chacón Molina

C.C: 0503972010



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, LISETH JOHANA CHACÓN MOLINA, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES NO CONVENCIONALES A PARTIR DE ACEITE DE PALMA”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, junio del 2017


Liseth Johana Chacón Molina

C.C: 0503972010

DEDICATORIA

A mis abnegados padres: Wilson y Anita, a mis queridos hermanos: Lesly y Adrian, a mi estimada tía Paty y a la persona que complementa mi vida: Cristian.

AGRADECIMIENTO

A la Virgencita del Cisne por todos los favores concedidos. A mis padres por su amor y apoyo incondicional en mi formación académica y personal.

Y a todos quienes aportaron en el desarrollo de este trabajo, de manera especial a los profesores: Hebert Molero y Roman Rodríguez.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA.....	i
CERTIFICACIÓN.....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xv

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema.....	4
1.3. Justificación e importancia	5
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. Objetivo general	6
1.4.2. Objetivos específicos.....	6
1.5. Hipótesis.....	7

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. Aceites vegetales.....	8
2.1.1. Aspectos generales	8
2.1.2. Aceite de palma.....	9
a. Composición química	10
b. Producción nacional.....	11

2.2.	Diagrama de fases del metanol.....	12
2.3.	Catálisis homogénea.....	14
2.4.	Biodiesel.....	14
2.4.1.	Definición.....	14
2.4.2.	Composición química.....	15
2.4.3.	Propiedades físico-químicas.....	16
a.	Densidad.....	16
b.	Viscosidad.....	17
c.	Punto de inflamación.....	18
d.	Humedad.....	18
e.	Contenido de ésteres.....	19
e.1.	Cromatografía de gases (GC).....	19
e.2.	Espectrometría de masas (MS).....	20
e.3.	Técnica acoplada GC/MS.....	21
e.4.	Método de normalización de áreas.....	22
2.4.4.	Ventajas y desventajas del biodiesel.....	23
2.4.5.	Obtención de biodiesel.....	26
a.	Reacción de transesterificación.....	30
b.	Purificación del biodiesel.....	33
c.	Secado y almacenamiento.....	34
d.	Variables que afectan el proceso.....	35
d.1.	Contenido de ácidos grasos libres en aceites o grasas.....	35
d.2.	Tipo de alcohol.....	37
d.3.	Tipo de catalizador y concentración.....	38
d.4.	Relación molar alcohol:aceite.....	41
d.5.	Temperatura y tiempo de reacción.....	42
d.6.	Agitación.....	42
2.5.	Diseño experimental.....	43
2.5.1.	Definición y generalidades.....	43
2.5.2.	Fases del diseño experimental.....	44
2.5.3.	Diseño factorial.....	47

a.	Diseño factorial 2^k	47
b.	Diseño Factorial 2^k sin replicas	48

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1.	Materiales y equipos.....	50
3.1.1.	Reactivos.....	50
3.1.2.	Reactores	51
a.	Reactor para la síntesis del biodiesel de “referencia”	51
b.	Reactor para el estudio de los parámetros de reacción	52
3.1.3.	Equipos de análisis	54
3.2.	Caracterización del aceite de palma.....	55
3.2.1.	Densidad	55
3.2.2.	Acidez.....	57
3.2.3.	Humedad	58
3.3.	Síntesis de biodiesel.....	60
3.3.1.	Condiciones de reacción.....	60
3.3.2.	Selección del diseño experimental.....	62
3.3.3.	Análisis estadístico	63
3.3.4.	Metodología para la obtención de biodiesel	66
a.	Cálculos	66
b.	Desarrollo experimental	70
b.1.	Obtención de biodiesel de “referencia”.....	70
b.2.	Obtención de biodiesel según el plan experimental.....	72
b.3.	Purificación del biodiesel	72
3.4.	Caracterización de biodiesel	74
3.4.1.	Densidad	74
3.4.2.	Viscosidad cinemática.....	75
3.4.3.	Punto de inflamación	77
3.4.4.	Rendimiento de biodiesel	79
3.4.5.	Contenido de ésteres	79

a.	Determinación de contenido de ésteres	81
----	---	----

CAPÍTULO IV

4.	RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES	82
4.1.	Caracterización del aceite de palma	82
4.1.1.	Densidad	82
4.1.2.	Acidez	82
4.1.3.	Humedad.....	83
4.2.	Caracterización del biodiesel de “referencia”	84
4.2.1.	Rendimiento.....	84
4.2.2.	Densidad	84
4.2.3.	Viscosidad cinemática.....	85
4.2.4.	Punto de inflamación	85
4.2.5.	Contenido de ésteres	86
4.3.	Resultados del estudio de los parámetros de reacción.....	90
4.3.1.	Rendimiento de biodiesel	90
4.3.2.	Caracterización de biodiesel de los ensayos efectuados.....	93
a.	Densidad.....	93
b.	Viscosidad cinemática	94
c.	Punto de Inflamación	98
4.3.3.	Contenido de ésteres	98
4.4.	Resultados del diseño experimental.....	100

CAPÍTULO V

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	104
5.1.	Conclusiones.....	104
5.2.	Recomendaciones	106

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
---	------------

ANEXOS	113
---------------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Perfil de ácidos grasos del aceite de palma	10
Tabla 2.	Propiedades del Biodiesel vs Diésel de Petróleo	23
Tabla 3.	Métodos de producción de biodiesel.	26
Tabla 4.	Requisitos Biodiesel según Norma NTE INEN 2482:2009	28
Tabla 5.	Aceites y grasas empleadas en la producción de Biodiesel.	35
Tabla 6.	Catalizadores para la síntesis de Biodiesel. Ventajas y desventajas.	39
Tabla 7.	Reactivos empleados.	50
Tabla 8.	Equipos de análisis empleados	54
Tabla 9.	Factores y niveles del Diseño Experimental aplicado.....	62
Tabla 10.	Plan de experimentación del estudio.....	63
Tabla 11.	Composición de Ácidos grasos del Aceite de Palma empleado	66
Tabla 12.	Composición de ácidos grasos y triglicéridos del Aceite de Palma.....	67
Tabla 13.	Condiciones cromatografías	80
Tabla 14.	Resultados de la Densidad del aceite de palma.....	82
Tabla 15.	Resultados de la Acidez del aceite de palma.	83
Tabla 16.	Resultados de la humedad del aceite.....	83
Tabla 17.	Resultados del coeficiente de compensación de temperatura para la densidad del Biodiesel	84
Tabla 18.	Resultados de la densidad del Biodiesel de “referencia”	85
Tabla 19.	Resultados de la viscosidad cinemática del Biodiesel de “referencia”.....	85
Tabla 20.	Resultados del punto de inflamación del Biodiesel de “referencia”.....	86
Tabla 21.	FAMES identificados en el biodiesel de “referencia” obtenido del aceite de palma.....	87

Tabla 22.	Composición cuantitativa de los FAMES del biodiesel de “referencia”	89
Tabla 23.	Rendimiento de Biodiesel de los ensayos efectuados.....	90
Tabla 24.	Densidad del biodiesel de los ensayos efectuados	93
Tabla 25.	Viscosidad cinemática del biodiesel de los ensayos efectuados	95
Tabla 26.	Análisis de varianza para la viscosidad cinemática	96
Tabla 27.	Área total de FAMES de los ensayos efectuados	99
Tabla 28.	Análisis de varianza para el área total de metil ésteres.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Molécula de triglicérido	8
Figura 2.	Producción consumo y excedentes de aceite de palma en el Ecuador.....	12
Figura 3.	Diagrama de fases del Metanol.....	13
Figura 4.	Proceso para la producción de Biodiesel	30
Figura 5.	Reacción general de transesterificación	31
Figura 6.	Etapas de la Reacción de Transesterificación	32
Figura 7.	Reactor empleado para la síntesis del biodiesel de “referencia”.....	51
Figura 8.	Reactor empleado para el estudio de los parámetros de reacción.....	53
Figura 9.	Diagrama de fases del Metanol. (40-140 °C)).....	61
Figura 10.	Gráfica de la Distribución F.....	64
Figura 11.	Sistema para la preparación del metóxido de sodio.....	70
Figura 12.	Separación de fases ricas en glicerina y biodiesel.....	71
Figura 13.	Lavado del Biodiesel.....	73
Figura 14.	Densímetro digital	74
Figura 15.	Viscosímetro Cannon- Fenske	76
Figura 16.	Equipo Pensky-Martens de copa cerrada	78
Figura 17.	Cromatógrafo se gases acoplado al espectrómetro de masas (GC/MS)	80
Figura 18.	Cromatograma del biodiesel de “referencia”.....	87
Figura 19.	Efectos de la interacción de factores en el rendimiento de biodiesel.....	92
Figura 20.	Efecto de relación molar en la viscosidad cinemática de biodiesel.	97
Figura 21.	Efecto de temperatura-presión en la viscosidad de biodiesel.	97
Figura 22.	Efecto de la interacción de factores estadísticamente significativos en el área total de metil ésteres.	102

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia los parámetros de reacción para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, metanol e hidróxido de sodio, empleando condiciones no convencionales de presión y temperatura, con el propósito de plantear una nueva metodología de síntesis que pueda constituir una alternativa favorable a la tradicional. Para determinar las condiciones óptimas y la influencia de las variables en la reacción de transesterificación, se usó el diseño factorial 2^4 , analizándose las respuestas experimentales con el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II. Los factores y niveles de estudio fueron: temperatura (55-75 °C), presión (1-5 atm), relación molar metanol:aceite (4:1-6:1) y tiempo de reacción (30-60 minutos). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de acero inoxidable provisto con controladores de temperatura, presión y velocidad de agitación. Las 16 muestras de biodiesel se caracterizaron con análisis físico-químicos como densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación, según la norma NTE INEN 2482; además de cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC/MS) para conocer su composición cualitativa y cuantitativa, mediante esta técnica se identificó un total de 7 esteroides metílicos de ácidos grasos (FAMEs). Se utilizó el área total de los picos cromatográficos como una medida relativa del contenido de FAMEs en las muestras (variable de respuesta), estableciendo que las mejores condiciones para la síntesis del biodiesel fueron: 55°C de temperatura con 5 atm de presión, relación molar de 4:1 y 60 minutos de reacción.

PALABRAS CLAVES

- **BIODIESEL**
- **TRANSESTERIFICACIÓN**
- **COMBUSTIBLES**

ABSTRACT

In the present work the reaction parameters for the production of biodiesel from palm oil, methanol and sodium hydroxide are studied, using non-conventional conditions of pressure and temperature, in order to propose a new synthesis methodology that may constitute a favorable alternative to the traditional one. To determine the optimum conditions and the influence of the variables on the transesterification reaction, the factorial design 2^4 was used, analyzing the experimental responses with the software STATGRAPHICS Centurion XVI.II. The factors and levels of study were: temperature (55-75 ° C), pressure (1-5 atm), molar ratio methanol: oil (4: 1-6: 1) and reaction time (30-60 minutes). The reactions were carried out in a stainless steel batch reactor provided with temperature, pressure and agitation speed controllers. The 16 biodiesel samples were characterized by physical-chemical analysis such as density, kinematic viscosity and flash point, according to the NTE INEN standard 2482; in addition to gas chromatography with mass spectrometry (GC / MS) to know its qualitative and quantitative composition, a total of 7 fatty acid methyl esters (FAMEs) were identified using this technique. The total area of the chromatographic peaks was used as a relative measure of the FAME content in the samples (response variable), establishing that the best conditions for biodiesel synthesis were: 55 ° C temperature, 5 atm of pressure, molar ratio of 4: 1 and 60 minutes of reaction. .

KEYWORDS

- BIODIESEL
- TRANSESTERIFICATION
- FUELS

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El concepto de biocombustible tiene su inicio a finales del siglo XIX cuando el ingeniero alemán Rudolf Diesel, planteó la idea de utilizar aceites vegetales como combustible para motores de combustión interna, desarrollando el primer motor diesel cuyo prototipo funcionó bien en las pruebas iniciales empleando aceite de maní (Salinas & Gasca, 2009). Sin embargo la investigación en este campo no se potenció sino hasta 1937 cuando en Bélgica G. Chavanne obtuvo la primera patente que describía la transesterificación de aceites vegetales para su uso como combustibles empleando metanol o etanol (Guerra & Ramos, s.f.); por otra parte y años más tarde en 1980, el científico brasileño Expedito Parente, inventó y patentó el proceso de producción de biodiesel a nivel industrial (Álvarez, 2009).

En 1913, Rudolph Diesel, manifestó que “el uso de aceites vegetales como combustible y fuente energética podrá parecer insignificante hoy, pero con el curso del tiempo será tan importante como el petróleo y el carbón lo son en nuestros días” (Haga,2004 citado en (López & De los santos Reyes, s.f.)). Aseveración que en los últimos años evidentemente se está volviendo realidad debido al calentamiento global, la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos fósiles; se ha visto la necesidad de impulsar el uso de combustibles alternativos entre ellos el biodiesel, por lo que una gran cantidad de investigaciones han sido desarrolladas en miras a determinar la ruta más eficiente para la obtención de éste biocombustible.

Actualmente se pueden destacar dos alternativas que han sido ampliamente estudiadas en el campo de la producción de biodiesel: síntesis a presión atmosférica y bajo condiciones supercríticas; la mayoría de dichos trabajos investigativos se han enfocado en hallar la mejor combinación de

variables de reacción (tipo de aceite y alcohol, su relación molar, clase de catalizador y concentración, temperatura y tiempo de reacción, etc.) que den como resultado el mayor rendimiento posible de biodiesel.

A presión atmosférica los parámetros típicos de reacción son: temperaturas entre 30-65 °C, relación molar alcohol-aceite que van desde 6:1 hasta 12:1, catalizadores alcalinos de sodio (NaOH) o potasio (KOH) en una concentración de entre 0,5-2 %p/p, tiempos de reacción que varían entre 1-2 h; dando rendimientos que oscilan entre 80-93 %p/p. (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) (Harvey, Eze, & Anh, 2014) (Verma & Sharma, 2016).

Darnoko y colaborador en su investigación determinaron que para transformar aceite de palma en biodiesel las condiciones más apropiadas son: 60°C, relación molar de metanol-aceite de 6:1, 1%p-p de catalizador alcalino y una hora de reacción, obteniendo un rendimiento de 90% (Darnoko & Cheryan, 2000); por otro lado Khoshandam y colaboradores obtuvieron rendimientos de 88% y 93% al llevar a cabo la transesterificación de aceite de palma en un reactor Batch con NaOH y KOH respectivamente, a 60°C, 1 atm de presión, con una relación molar de alcohol-aceite de 6:1, 600 rpm y un tiempo de reacción de 60 min. (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012)

Mientras tanto que en condiciones supercríticas de metanol los parámetros de reacción estudiados varían entre: 250-380°C, 80 – 345 atm; 20:1-45:1 relación molar alcohol-aceite, 10-90 minutos de reacción para dar como resultado rendimientos de biodiesel de 80-99,5% (Kiss, F et al., 2014) (Olivares, P et al., 2015) (Salar, MJ. et al., 2016). El trabajo investigativo de Song Choi y colaboradores ha reportado un rendimiento de 94,96% de biodiesel obtenido a partir de aceite de palma a 350°C, 345 atm, 40:1 de relación molar de alcohol-aceite y un tiempo de residencia de 20 minutos. (Song Choi, Ch. et al., 2011), Más recientemente en la investigación de Salazar, Ortiz y colaboradores se han establecido las condiciones óptimas para la producción supercrítica de biodiesel con un rendimiento de 99,5% a

325°C, relación molar alcohol-aceite de 42:1 y tiempo de reacción de 90 minutos. (Salar, MJ. et al., 2016)

Por otra parte considerando las ventajas del empleo de metanol supercrítico, varios investigadores se han centrado en obtener un método que mejore las condiciones de reacción desfavorables, es decir disminuir la temperatura y presión de reacción; para ello se ha planteado el uso de co-solventes que al ser añadidos disminuyen el punto crítico del metanol permitiendo de esta manera que la reacción se lleve a condiciones menos severas (19,7 atm y 250 °C). Entre los co-solventes más empleados están: el dióxido de carbono el hexano, que además aumentan la solubilidad entre el metanol y el aceite vegetal. (Yin,J, et al., 2008, citado en (Dinis & Pardal, 2012)).

Así también a nivel nacional se han desarrollado varios trabajos en el área, entre los más recientes se tiene: el efectuado por Imbaquingo y Flores en el que se determinó que las revoluciones por minuto y el tiempo de reacción óptimos para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado, son 300rpm y 60 minutos respectivamente. (Imbaquingo & Flores, 2015). Por otro lado Arias efectuó un estudio comparativo entre dos metodologías para la transesterificación de aceites comestibles usados: empleando calor por convección y por microondas, determinando que para la primera las mejores condiciones son: relación molar metanol: aceite 7.5:1, 0,5% de sodio metálico como catalizador y un tiempo de reacción de 60 minutos; mientras que al usar microondas las condiciones que proporcionan mejor rendimiento son: relación molar metanol: aceite 6:1, 0,5% de sodio metálico como catalizador y una potencia de salida de 200W. (Arias, 2012).

1.2. Planteamiento del problema

Durante los últimos años, varios estudios se han llevado a cabo con el fin de determinar la mejor alternativa para la producción de biodiesel, tomando en consideración el costo-beneficio de producción y los impactos ambientales generados en el proceso. Para ello se han analizado variables tales como: tipo de aceite (contenido de ácidos grasos libres), alcohol empleado, relación molar alcohol:aceite, tipo de catalizador y concentración, temperatura (métodos de calentamiento), presión y tiempo de reacción.

Actualmente la vía más común para la producción de biodiesel es la transesterificación catalítica homogénea en reactores batch, en presencia de catalizador ácido/base (H_2SO_4 , $NaOH$), bajo condiciones convencionales de calentamiento y a presión atmosférica. Este método a pesar de haber ofrecido muy buenos resultados, presenta varias desventajas a lo largo del proceso de producción, entre ellas se puede mencionar: proceso extenso, formación de productos saponificados, dificultad al separar los productos del catalizador, exceso de desechos de álcalis y principalmente el requerimiento de materia prima de alta pureza; los cuales obviamente elevan los costos de producción de biodiesel.

Una alternativa promisoriosa que soluciona la mayor parte de los inconvenientes mencionados es la producción de biodiesel en condiciones supercríticas de metanol, bajo estos parámetros no es indispensable que la materia prima sea pre tratada o de alta pureza, no se necesita catalizador y la purificación de los productos no genera demasiados residuos en comparación con el método convencional descrito. Sin embargo, todos estos beneficios no recompensan la excesiva cantidad de energía requerida en el proceso de producción, limitando su aplicación a nivel industrial.

Por todo esto queda en evidencia que el factor limitante para que el biodiesel sea comercialmente difundido y aceptado, es que su costo final es más elevado en comparación con otros combustibles de origen fósil. Por lo tanto, el desafío actual es la investigación de variables de reacción

innovadoras y no convencionales que hagan al biodiesel económicamente más atractivo.

1.3. Justificación e importancia

Los combustibles desempeñan un papel fundamental en el diario vivir, de manera especial en los sectores automotriz e industrial, dicha demanda es cubierta de forma mayoritaria por combustibles de origen fósil tales como el carbón, el gas natural y el petróleo; sin embargo, la utilización de estas fuentes de energía constituyen una de las principales causas de contaminación ambiental aportando directamente en el cambio climático, además que son recursos no renovables en progresivo agotamiento, razón por la cual se ha visto la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía que brinden solución a los inconvenientes mencionados.

El biodiesel es una de las alternativas más promisorias debido a que es un combustible renovable “verde” y presenta ventajas técnicas importantes en comparación con el diésel de petróleo, entre las más relevantes se puede mencionar: baja toxicidad, no contiene compuestos de azufre ni aromáticos, el número de cetano es alto, buena lubricidad, alto punto de inflamación, bajas emisiones de dióxido de carbono, etc. (Encinar, Pardal, & Sánchez, 2015).

La generación y empleo de biodiesel en el Ecuador es relativamente incipiente en comparación con otros países de la región, esto se debe a su elevado costo en comparación con el diésel de origen fósil subsidiado por el estado. Sin embargo, en el 2012 el gobierno dispuso mediante decreto ejecutivo (1303) (Correa, 2012) que el biodiesel de origen vegetal deberá ser incluido inicialmente en un 5 % en el diésel Premium, hasta llegar progresivamente al 10 %, incremento que se aplicaría en función de la oferta nacional de biodiesel (Paredes, 2015).

Por esto investigar alternativas para la producción de este biocombustible: experimentando con parámetros de reacción no

convencionales o muy poco estudiados, es primordial, de tal manera que se logre abaratar los costos finales de producción sin mermar la calidad del producto final.

1.4 Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Estudiar los parámetros de reacción para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, en condiciones no convencionales de presión y temperatura, para establecer las condiciones óptimas.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar la densidad, acidez libre y pérdida por calentamiento del aceite de palma, según la norma NTE INEN 1640:2012.
- Sintetizar biodiesel de “referencia” a las condiciones óptimas de reacción descritas en investigaciones previas (55 °C, 1 atm, 6:1 de relación molar metanol: aceite, 0,5 %p/p de catalizador y 60 minutos), que cumpla con las especificaciones de: densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación de la norma NTE INEN 2482:2009; y determinar su contenido de ésteres mediante cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC/MS)
- Determinar las condiciones óptimas de reacción para la producción de biodiesel, mediante un diseño factorial 2^k , que involucre las variables: temperatura, presión, relación molar alcohol: aceite y tiempo de reacción de entre los niveles: 55-75 °C, 1-5 atm, 4:1-6:1 y 30-60 minutos respectivamente.

- Caracterizar las muestras de biodiesel obtenidas, determinando la densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación según la norma NTE INEN 2482:2009, para analizar la influencia de las variables de reacción en dichas propiedades.

1.5. Hipótesis

La temperatura, presión, relación molar metanol:aceite, el tiempo de reacción y las respectivas interacciones entre ellos, influyen de manera significativa en el contenido relativo de metil ésteres del biodiesel.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Aceites vegetales

2.1.1. Aspectos generales

Los aceites vegetales son compuestos hidrofóbicos que se obtienen de las semillas o frutos de plantas oleaginosas tales como: soya, girasol, coco, maíz, ricino, palma africana, entre otras. Se componen principalmente de triglicéridos (una mol de glicerol unida a tres mol de ácidos grasos iguales o diferentes) (figura 1); y otros compuestos minoritarios como monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres, vitaminas, entre otros.

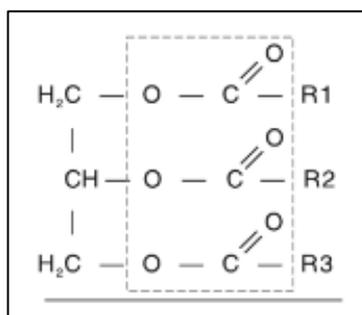


Figura 1. Molécula de triglicérido

Fuente: (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009)

De acuerdo a su procedencia los aceites vegetales tienen diferentes composiciones de ácidos grasos, cuya longitud de cadena puede variar entre cuatro y veinticuatro átomos de carbono con enlaces saturados e insaturados. Los ácidos grasos saturados más comunes son: laúrico (C-12:0) (donde C-12 representa el número de carbonos y 0 el número de insaturaciones presentes en la molécula), mirístico (C-14:0), palmítico (C-16:0), esteárico (C-18:0), araquídico (C-20:0), behénico (C-22:0) y el ácido

lignocérico (C-24:0); así mismo, los ácidos grasos mono-insaturados más importantes son: oleico (C-18:1) y yerúxico (C-22:1); mientras que entre los ácidos grasos poli-insaturados destacan: el ácido linoleico (C-18:2) y el linolénico (C-18:3). Cada uno posee distintas propiedades físicas y químicas, por lo que el perfil de ácidos grasos es uno de los parámetros más importantes que determina las propiedades correspondientes del aceite vegetal. (O'brien, 2004, citado en (Franco, 2013)).

Las principales ventajas de los aceites vegetales como combustibles diesel, es la disponibilidad, ser renovables, tener menor contenido de azufre y contenido de aromáticos y ser biodegradables; mientras que sus principales desventajas son: mayor viscosidad, menor volatilidad y la reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados. (Dinis & Pardal, 2012). Los aceites vegetales más comúnmente usados para la síntesis de biodiesel son: aceite de soya, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de semilla de algodón, aceite de *Jatropha* y aceite de ricino.

2.1.2. Aceite de palma

El aceite crudo de palma se obtiene del mesocarpio de la fruta de la palma africana (*Elaeis guineensis*) mediante prensado y otros procesos mecánicos; posteriormente pasa a un proceso de refinación en el que es sometido a subprocesos de: desgomado para extraer gomas e impurezas y evitar problemas en su almacenamiento; desodorización con el fin de eliminar sustancias volátiles provenientes de reacciones de oxidación que dan un olor indeseable al aceite ; neutralización para reducir su acidez y eliminar fosfolípidos y monoglicéridos; blanqueo o decoloración mediante arcillas tierras filtrantes o carbón activado, y finalmente un proceso de fraccionamiento que separa las fases sólida y líquida del aceite de palma. (Toinga, 2016).

El aceite de palma refinado se utiliza en una amplia variedad de productos para la industria de alimentos, entre los cuales se encuentran los

aceites de cocina, mantecas, bases para margarinas, y para la industria oleoquímica, además constituye la materia prima para la fabricación de jabón, velas, grasas lubricantes, biocombustibles, entre otros. (Fattore et al., 2014 citado en (Durán, Torres, & Sanhueza, 2015)).

a. Composición química

Los ácidos grasos saturados que constituyen los triglicéridos del aceite de palma son palmítico, esteárico y en menor proporción el laúrico y mirístico; además posee ácidos grasos insaturados como el oleico, linoleico, linolénico, palmitoleico y araquídico. En la tabla 1 se detalla la composición másica de cada uno. El aceite de palma se caracteriza además por la presencia de vitamina E (tocoferoles y tocotrienoles) y por su alto contenido de antioxidantes naturales como el β -caroteno y el α -caroteno. (Rincón & Martínez , 2009)

Tabla 1.

Perfil de ácidos grasos del aceite de palma

NOMBRE	% Másico
Ácido Laúrico	< 5,0
Ácido Mirístico	0,5-2,0
Ácido Palmítico	39,3-47,5
Ácido Palmitoleico	<0,6
Ácido Esteárico	3,5-6,0
Ácido Oleico	36,0-44,0
Ácido Linoleico	9,0-12,0
Ácido Linolénico	<0,5
Ácido Araquídico	<0,1

Fuente: (Zapata et al., 2007, citado en (Ramos, Cortés, & Marriaga, 2010))

b. Producción nacional

Ecuador es el segundo productor regional de aceite de palma, el primer lugar lo ocupa Colombia y el tercero Honduras. La Fundación de Fomento de Exportaciones de Aceite de Palma (FEDAPAL) reportó que la palma aceitera cuenta con una superficie sembrada de alrededor de 280 000 hectáreas, que representa el 4,2 % de la superficie total destinada a la producción agropecuaria en el país y el 17 % del total de cultivos principales, solo superada por el arroz. (PRO ECUADOR, 2014).

El cultivo de palma africana tuvo sus inicios en la provincia de Santo Domingo de los Tsachilas, posteriormente se fue extendiendo a otros sectores como Quinindé, La Unión y Las Golondrinas en Esmeraldas convirtiendo a esta provincia en la de mayor desarrollo palmero. Así mismo los cultivos se ampliaron hacia la zona sur del país en la provincia de Los Ríos con plantaciones en Buena Fe, Luz de América, Quevedo entre otros. Para lograr mejores estándares productivos, las empresas han explorado la zona oriental del país, en la provincia de Sucumbíos y Orellana logrando muy buenos resultados. (PRO ECUADOR, 2014).

En la figura 2 se muestra cómo la producción de aceite de palma ha ido creciendo en los últimos años, hasta alcanzar un valor de 519 693 TM en el 2015, mientras que el consumo interno se ha mantenido más o menos constante; por lo que el excedente es exportado como aceite de palma crudo a países como Colombia, Venezuela, México, Chile, EE.UU, entre otros.

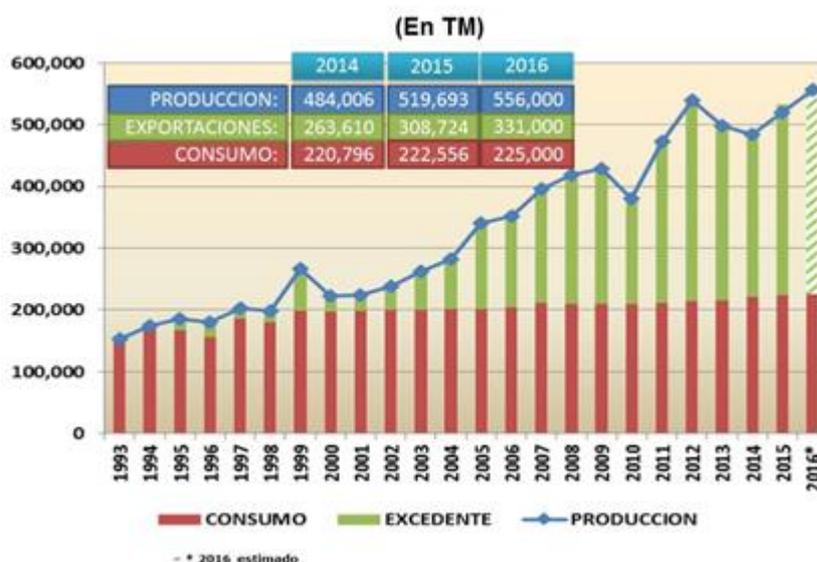


Figura 2. Producción consumo y excedentes de aceite de palma en el Ecuador.

Fuente: (FEDAPAL, 2015)

Según el informe presentado en el 2015 por la Asociación Nacional de Cultivadores de Palma Africana (ANCUPA), el 45 % de la producción nacional de aceite de palma, cubre plenamente la demanda local de aceites y grasas vegetales, contribuyendo a la soberanía alimentaria del país. (ANCUPA , 2015). Por lo tanto el resto en lugar de ser exportado, podría someterse a un proceso de tratamiento y convertirse en la materia prima con mayor potencial para la producción de biodiesel en el Ecuador con miras a contribuir al cambio de la matriz productiva.

2.2. Diagrama de fases del metanol

El diagrama de fases de una sustancia es un mapa de las regiones de presiones y temperaturas a las cuales cada una de las fases (sólida, líquida y gaseosa) es termodinámicamente estable, y en el que las líneas que separan las regiones (límites de fase) representan la coexistencia en equilibrio de las dos fases colindantes; constituyéndose en una de las formas más concisas de representar los cambios físicos de estado que una

sustancia puede experimentar. (Atkins & de Paula, 2008). El diagrama de fases del metanol se representa en la figura 3.

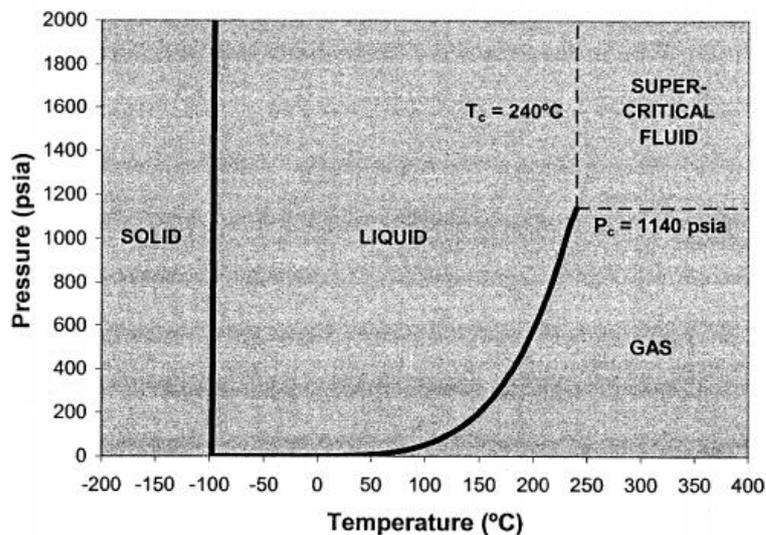


Figura 3. Diagrama de fases del Metanol

Fuente: (NIST, 2002 citado en (Schulte, 2007))

El conocimiento de los diagramas de fase resulta crucial en muchas aplicaciones, ya que permite predecir el comportamiento de las sustancias a determinados valores de presión y temperatura. De esta manera en base al diagrama mostrado en la figura 3, se establecerán las condiciones de reacción que permitan que el metanol se mantenga en fase líquida durante la reacción de transesterificación; tal y como se detalla en el capítulo correspondiente a la metodología.

Por otra parte es importante enfatizar que la presencia de hidróxido de sodio (catalizador) no influye en el punto de ebullición del metanol, cuando su concentración inicial es menor a 1.25 mol/L, es decir el diagrama de fases no se altera. Sin embargo a concentraciones mayores el efecto de sal del hidróxido de sodio y metóxido de sodio disminuye la presión de vapor saturada del metanol e incrementa el punto de ebullición del metanol. . (Xiong, Wang, & Shao, 2014)

2.3. Catálisis homogénea

Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción sin experimentar ningún cambio químico neto, su función es suministrar una vía alterna con menor energía de activación, evitando de esta manera la etapa lenta determinante de la velocidad correspondiente a la reacción no catalizada. Cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa, el proceso se denomina catálisis homogénea, mientras que si éstos se encuentran en distinta fase, tiene lugar la catálisis heterogénea. (Atkins & de Paula, 2008).

En general la catálisis homogénea presenta altos niveles de actividad, la velocidad de reacción es elevada y similar en todos los puntos, debido a la uniformidad del catalizador en el medio de reacción; adicionalmente el mecanismo de reacción se puede estudiar de mejor manera y es más fácil controlar y manipular los parámetros del proceso. (Clavijo, 2014). Sin embargo una de las desventajas que limita su aplicación es la dificultad y el costo que conlleva separar y recuperar el catalizador una vez finalizada la reacción, y que en muchos de los casos es imposible. Entre los sistemas catalíticos homogéneos se pueden mencionar: catálisis ácido base, catálisis por iones metálicos, catálisis por complejos organometálicos, catálisis por ácidos de Lewis, catálisis por enzimas y catálisis por complejos de porfirina. (NPTEL, s.f.)

2.4. Biodiesel

2.4.1. Definición

La ASTM - American Society for Testing and Materials- define al biodiesel como “el éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores Diesel”.

De manera general el término biodiesel se ha empleado para referirse a toda clase de combustibles alternativos tales como: aceites vegetales, mezcla de aceites vegetales con gasóleo, microemulsiones de aceites vegetales, productos de pirolisis de aceites vegetales, ésteres metílicos y etílicos obtenidos a partir de aceites vegetales o grasa de animales. Sin embargo, con la creciente producción de los ésteres metílicos y etílicos, el término biodiesel se refiere cada vez más únicamente a dichos ésteres. (Ariza P, et al., 2012).

Dependiendo de la materia prima utilizada para su fabricación suele identificárseles con las siguientes siglas en inglés:

- RME - Rape Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Colza)
- SME - Soya Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Soja). Estas mismas siglas también identifican al Ester Metílico de Aceite de Girasol – (Sunflower Methyl Ester)
- PME - Palm Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Palma)
- FAME - Fatty Acid Methyl Ester (Ester Metílico de Ácidos Grasos), siglas y término que engloba, además, a otros tipos de aceites y grasas vegetales y/o animales, así como sus mezclas.

2.4.2. Composición química

El biodiesel es una mezcla relativamente simple constituida por monoalquilésteres de ácidos grasos saturados e insaturados, con cantidades normalmente bajas de otros compuestos considerados como impurezas. El tipo de alquilésteres y la proporción en que se encuentran depende del alcohol y del aceite o grasa utilizados en las reacciones de transesterificación y esterificación. Un monoalquiléster es un compuesto oxigenado con dos cadenas ligadas a su estructura : $R-COO-R'$; la cadena corta (R) corresponde al grupo alquílico del alcohol utilizado en la reacción, mientras que la cadena más larga (R') proviene de uno de los

ácidos grasos que estaban esterificados en los triglicéridos (presentes en el aceite) o de un ácido graso libre. (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009).

2.4.3. Propiedades físico-químicas.

En esta sección se describe algunas de las propiedades físico-químicas requeridas en la norma NTE INEN 2482, correspondiente a los requisitos de calidad del biodiesel establecidos por el Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN.

a. Densidad

Propiedad física de una sustancia o cuerpo definida como el cociente entre su masa por unidad de volumen, se representa con la letra griega rho (ρ). Las medidas precisas de esta propiedad deben tener en cuenta la temperatura ya que las densidades de la mayor parte de los materiales, incluso del agua, varían con la temperatura. Las unidades de la densidad son kilogramos por metro cúbico en el sistema internacional (SI) y gramos por centímetro cúbico en el sistema cgs. (Serway & Faughn, 2001).

Los métodos más comunes para la medición de la densidad de un fluido incluyen el empleo de una balanza hidrostática, un picnómetro, un densímetro o un hidrómetro de vidrio. Sin embargo el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), establece métodos específicos de medición para cada sustancia, para el caso del biodiesel se establece que la densidad debe ser determinada mediante la norma ASTM D 1298, y su valor a 15 °C debe estar entre 860-900 kg/m³ (INEN, 2009).

La densidad es una de las propiedades más importantes de los combustibles, influye directamente en el correcto funcionamiento de los sistemas de inyección, puesto que bombas e inyectores deben suministrar la cantidad de combustible con precisión para proporcionar la combustión

adecuada (Dzida, M., 2008, citado en (Dinis & Pardal, 2012)). La densidad del biodiesel depende del contenido de ésteres y de la cantidad remanente de alcohol, por lo tanto, esta propiedad viene determinada básicamente por el aceite vegetal empleado como materia prima y, en cierta medida, por las etapas de purificación aplicadas al producto. (Predojevic, Z., 2008, citado en (Dinis & Pardal, 2012)).

b. Viscosidad

La viscosidad es una característica de los fluidos que muestra el movimiento relativo entre sus moléculas, debido a la fricción o rozamiento entre las mismas y se puede definir como la propiedad que determina la cantidad de resistencia opuesta a las fuerzas cortantes. Sus unidades son Pa.s ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ o $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$) y centipoise (cp) ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) en los sistemas internacional y cgs respectivamente. Esta propiedad depende también de la temperatura, al incrementarse la temperatura, la viscosidad de todo líquido disminuye, mientras que la de todo gas aumenta. La viscosidad así definida se denomina también viscosidad absoluta o dinámica y se representa con la letra griega μ (μ).

Existe otra manera de expresar la viscosidad y es la llamada viscosidad cinemática la cual relaciona la viscosidad absoluta con la densidad de la sustancia. Se la representa con la letra griega " ν " y sus unidades son m^2/s en el SI y cm^2/s (stoke) para el sistema cgs. (Díaz, 2006). Los equipos que se utilizan para determinar la viscosidad son los viscosímetros y reómetros, los hay de varios tipos, y existen diversos modos de medida; para el biodiesel, de acuerdo al INEN se debe aplicar el procedimiento descrito en la norma ASTM D 445; el intervalo permitido a 40 °C es 3,5-5 mm^2/s (INEN, 2009).

La viscosidad es una propiedad que aumenta con la longitud de la cadena (número de átomos de carbono) y con el grado de saturación (dobles enlaces); además influye también la configuración de los dobles

enlaces, por ejemplo, el doble enlace cis da una viscosidad inferior que la trans, mientras que la posición de doble enlace afecta en menor medida. (Dinis & Pardal, 2012). La viscosidad en los combustibles es importante porque afecta su atomización en la cámara de combustión, lo que a su vez influye en la formación de depósitos en el motor y consecuentemente en su vida útil (Peña, R. et al., 2009, citado en (Dinis & Pardal, 2012)).

c. Punto de inflamación

El punto de inflamación o flash point, se define como la mínima temperatura a la cual los vapores originados en el calentamiento de una muestra, se inflaman al ponerse en contacto con una llama piloto de una forma determinada. Por lo tanto en los combustibles el punto de inflamación podría dar una idea de la cantidad de compuestos volátiles que pueda éste contener.

Este parámetro generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad, en cuanto se refiere al manejo y almacenamiento de combustibles y materiales inflamables. En el caso de biodiesel, también es útil como un indicativo de presencia de alcohol remanente, al obtener un bajo punto de inflamación. (Dinis & Pardal, 2012). Según la norma INEN para la determinación de este parámetro se debe emplear el procedimiento detallado en la norma ASTM D 93; el valor mínimo permitido es de 120 °C. (INEN, 2009).

d. Humedad

La humedad es una medida de la cantidad de agua, vapor de agua o cualquier otro líquido presente en la superficie o el interior de un cuerpo o en el aire. Este parámetro es importante en los combustibles puesto que su presencia puede afectar el funcionamiento del motor, causando su corrosión o al producir lodos que causarían obstrucción de los filtros y en general de

las líneas por las que circula el combustible. (Mittelbach, M.,1996, citado en (Dinis & Pardal, 2012)).

De acuerdo con (Dinis & Pardal, 2012), los ésteres metílicos son más higroscópicos que los combustibles a base de petróleo y, durante su almacenamiento, pueden absorber más agua, pudiendo tener lugar a la acumulación de ésta en el fondo de los tanques de acopio si sobrepasa los 1000 ppm. Además la presencia de agua en el biodiesel puede reaccionar con glicéridos para producir jabones y glicerina, o promover el crecimiento de microorganismos que lo degradan, reduciendo así su capacidad de almacenamiento. La norma INEN establece que el contenido máximo de agua permitido en el biodiesel es 500 mg/Kg y debe ser determinado mediante la norma ASTM D95. (INEN, 2009).

e. Contenido de ésteres

e.1. Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía es una técnica analítica que permite separar los componentes de mezclas complejas para su análisis cualitativo y/o cuantitativo. Para ello la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica, la elución se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte, el cual se hace pasar a través de una fase líquida estacionaria inmisible, fija en una columna; las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil, en cambio los componentes unidos débilmente a fase estacionaria se mueven con rapidez; por lo tanto como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas. (Skoog, Holler , & Nieman, 2001).

El resultado que se muestra al final del proceso cromatográfico es una representación gráfica de la señal de los solutos presentes en la muestra en

función de sus tiempos de retención; obteniéndose así varios picos a diferentes tiempos. (Martínez, Sánchez, & Suárez, 2007). A partir de los cromatogramas se pueden efectuar análisis tanto cualitativos como cuantitativos.

Un cromatograma proporciona sólo un elemento de información cualitativa a cerca de las especies de la muestra, a saber, su tiempo de retención o su posición en la fase estacionaria tras cierto periodo de elución; por lo que esta técnica es un excelente instrumento para confirmar la presencia o ausencia de un supuesto componente en una mezcla, siempre y cuando se disponga de un patrón, tras la adición del compuesto conocido a la muestra, el cromatograma no debe presentar ningún pico nuevo, y debe observarse el aumento de alguno de los picos ya existentes. Aun así la confirmación de la identidad requiere la investigación química o espectral de los componentes aislados.

Por otra parte el análisis cuantitativo se basa en la comparación de la altura, o del área, del pico del analito con la de uno o más patrones. El método más sencillo para el análisis cuantitativo implica la preparación de una serie de disoluciones patrón de composición parecida a la de la muestra, a continuación se obtienen los cromatogramas de los patrones y se representan las alturas o áreas de pico en función de la concentración, la representación gráfica de los datos debería originar una línea recta que pasará por el origen de coordenadas; los análisis se basarán entonces en esta gráfica. (Skoog, Holler , & Nieman, 2001).

e.2. Espectrometría de masas (MS)

La espectrometría de masas es una técnica de análisis de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas, por si sola o en combinación con otras técnicas analíticas. Se basa en la obtención de iones a partir de moléculas en fase gaseosa, los cuales son separados de acuerdo con su masa y su carga y finalmente detectados mediante un dispositivo

adecuado, por lo tanto un espectro de masas representa la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos. (MNCN, s.f.)

En el interior del espectrómetro de masas, se efectúa la ionización de la muestra mediante diferentes métodos, el más frecuente es el sistema de ionización de impacto electrónico, el cual bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, con el fin de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas, luego son aceleradas y conducidas hacia el sistema colector mediante campos electrónicos o magnéticos, la velocidad alcanzada por cada ión estará en función de su masa; entonces la detección de dichos iones formados a partir de las moléculas de la muestra produce el espectro de masas que es diferente para cada elemento y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado.

Entre las principales cualidades de un espectrómetro de masas se puede mencionar: capacidad de identificación prácticamente inequívoca, permite medir la concentración de las sustancias, ofrece gran sensibilidad pudiendo detectar concentraciones del orden de ppm o ppt, proporciona información estructural sobre las moléculas analizadas, es una técnica rápida, entre otras ventajas. (Gutiérrez & Droguet, 2002)

e.3. Técnica acoplada GC/MS

Como se mencionó anteriormente la cromatografía de gases es una técnica de separación que permite aislar los componentes de mezclas muy complejas, sin embargo una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato disponible para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Esta información no es suficiente para una identificación infalible, sobre todo

cuando se requiere analizar muestras con un número elevado de componentes.

Por otro lado la espectrometría de masas permite identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, sin embargo normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas GC-MS, permite aprovechar las ventajas individuales: capacidad de separación de la GC y la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de MS, y así obtener una técnica eficiente para la separación e identificación de mezclas complejas. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles.

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al detector de espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. (Gutiérrez & Droguet, 2002). La identificación de los componentes presentes en la muestra generalmente consiste en utilizar el espectro de masas obtenido como una “huella química”, y compararlo con los espectros de compuestos patrón de librerías disponibles en el software del ordenador que controla el equipo de análisis. (MNCN, s.f.).

e.4. Método de normalización de áreas

Cuando se sabe que el cromatograma representa la muestra completa, que todos los componentes se han separado y que cada pico se ha resuelto

completamente, la normalización de áreas es un medio rápido para efectuar la cuantificación relativa de cada componente en la muestra. Se calcula dividiendo el área de cada componente entre el área total y multiplicando por 100 %, el valor obtenido se puede tomar como una concentración relativa de los componentes.

Esta metodología se puede aplicar únicamente para una serie homologa de compuestos de punto de ebullición muy parecidos y con similares respuestas del detector, es decir si iguales cantidades de distintos componentes dan la misma área. En otro caso las áreas deberían ser corregidas por un factor de respuesta de cada componente. (Escuela de Química., 2008).

2.4.4. Ventajas y desventajas del biodiesel

Las propiedades del biodiesel son muy similares a las del diésel de origen fósil, razón por la cual puede sustituirlo parcial o totalmente dependiendo de su composición química final. En la tabla 2 se comparan las propiedades físicas y químicas promedio del biodiesel y del diesel de petróleo, como se puede apreciar la diferencia entre ambos radica principalmente en el contenido de metiléster, % de oxígeno y punto de inflamación; las demás propiedades presentan valores similares.

Tabla 2.

Propiedades del Biodiesel vs Diésel de Petróleo

PROPIEDADES	BIODIESEL	DIÉSEL
Composición	C12-C22 FAME	C10-C21 HC
Metiléster	95,5-98 %	-
Carbono (% peso)	77	86,5
Azufre (% peso)	0-0,0024	0,05 máx.
Agua (ppm)	0,05 % máx.	161
Oxígeno (% peso)	11	0

CONTINÚA



Hidrógeno (% peso)	12	13
N° de cetano	48-55	40-55
PCI (KJ/Kg)	37,700	41,860
Viscosidad	1,9-6	1,3-4,1
cinemática (40°C)		
Punto de Inflamación (°C)	100-170	60-80
Punto de ebullición (°C)	182-338	188-343
Gravedad específica (Kg/l)	0,88	0,85
(60°C)		
Relación aire-combustible	13,8	15

Fuente: (Campus & Marcos, 2001)

El biodiesel exhibe ciertas ventajas medioambientales, técnicas, económicas y sociales sobre el diesel de origen fósil, entre ellas se pueden destacar:

- No contiene azufre, ni compuestos aromáticos.
- Es biodegradable, se degrada cuatro veces más rápido que el diésel.
- No es tóxico.
- Combustible seguro en su manejo y almacenamiento, debido a su alto punto de inflamación. (Dinis & Pardal, 2012)
- El uso de biodiesel puro permite reducir el total de hidrocarburos no combustionados (-67 %), emisiones de monóxido de carbono (-48 %), generación de dióxido de carbono (-79 %), emisiones de material particulado (-47 %), formación de compuestos del tipo SO_x (-100%), generación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (-80 %). (Encinar, Pardal, & Sánchez, 2015).
- Adecuada combustión con menor relación de aire / combustible, lo cual se debe al contenido de oxígeno que posee en su estructura, lo que reduce además las emisiones contaminantes. (Torres, 2008).
- Mayor índice de cetano, lo que mejora la combustión.

- Se puede mezclar con gasóleo en cualquier proporción y la mezcla se mantiene estable, además de aumentar el rendimiento de los motores.
- Tiene mejores propiedades lubricantes. (Dinis & Pardal, 2012).
- Al utilizar mezclas diesel-biodiesel en fuentes móviles se reduce significativamente el desgaste del circuito de combustible y se extiende la vida útil de los inyectores que dependen de la lubricación del mismo. (Valencia, 2013)
- Permite reducir la dependencia del petróleo.
- Permite el fortalecimiento de la agroindustria , evitando el abandono de tierras de cultivo
- Induce al desarrollo regional sostenible. (Dinis & Pardal, 2012)
- Aporta al cambio de la matriz productiva del Ecuador.

Sin embargo existen ciertas propiedades y aspectos de producción del biodiesel que disminuyen su probabilidad de éxito en el mercado, entre ellas se pueden citar:

- Alto costo de producción.
- Baja estabilidad a la oxidación.
- Deficientes propiedades de flujo a baja temperatura. (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009).
- Densidad y viscosidad ligeramente superiores a la del diesel de origen fósil, lo que puede causar problemas de congelamiento a bajas temperaturas. (Encinar, Pardal, & Sánchez, 2015).
- Los ácidos grasos no saturados presentan inestabilidad (por lo que debe utilizarse rápidamente), produciendo residuos durante las reacciones de oxidación que se depositan en inyectores (obstrucción); combustión incompleta y por lo tanto, emisión de contaminantes. (Torres, 2008).
- El biodiesel tiene 12 % menor contenido energético.
- Requiere de mayor presión de inyección. (Tsoutsos,T. et al., 2014).
- Problemas de congelación del combustible en invierno, ya que debido al alto punto de congelación (entre 0 y -5 °C), puede empezar a

solidificar y formar cristales, que pueden obstruir los conductos y manguitos a través de los cuales fluye el combustible.

- Problemas de almacenamiento por la degradación del combustible en depósito si se deja durante un tiempo prolongado. (Dinis & Pardal, 2012)

2.4.5. Obtención de biodiesel.

En la actualidad existen varios métodos disponibles para convertir aceites o grasas en carburantes, sin embargo se pueden destacar 4 formas principales de transformación: el uso directo de aceites y mezcla de las mismas con gasóleo mineral, micro-emulsiones, craqueo térmico y la transesterificación, que es la ruta que ofrece mejores resultados y por lo tanto la más empleada. (Dinis & Pardal, 2012). La tabla 3 resume dichas metodologías con sus principales ventajas y desventajas.

Tabla 3.

Métodos de producción de biodiesel.

MÉTODOS	
Uso directo y mezcla con gasóleo	
Definición	Uso directo como combustible diesel o mezcla con gasóleo
Ventajas	Naturaleza líquida-portabilidad Contenido de calor (80% del combustible diesel)
Desventajas	Fácilmente disponibles. Renovable Mayor viscosidad Baja volatilidad
Problemas de utilización en motores	Reactividad de las cadenas de hidrocarburos Formación de coque Depósitos de carbono

CONTINÚA



Microemulsiones	
Definición	Microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diesel N° 2 ¹
Ventajas	Microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles Buena pulverización durante la combustión
Desventajas	Viscosidades de combustible más bajas Menor número de cetano
Problemas de utilización en motores	Bajo contenido de energía Combustión incompleta Formación de depósitos de carbón pesados Aumento de la lubricación del aceite
Craqueo térmico (Pirolisis)	
Definición	Conversión de cadenas largas y sustancias saturadas (base de la biomasa) en biodiesel por medio de calor
Ventajas	Químicamente similar a los derivados de petróleo, gasolina y diesel
Desventajas	Uso intensivo de energía durante el craqueo, por lo tanto mayores costes
Transesterificación	
Definición	Reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerina
Ventajas	Renovable Mayor número de cetano Menos emisiones
Desventajas	Alta eficiencia de combustión Eliminación de subproductos (glicerina y aguas residuales)

¹ Diesel con una temperatura de ignición entre 254-285°C y N° de cetano entre 40-55

La síntesis de biodiesel por medio de la transesterificación homogénea, es un proceso químico de transformación que requiere de varias etapas o unidades para obtener un producto de calidad, que cumpla con las especificaciones requeridas en la norma NTE INEN 2482:2009 (tabla 4). El proceso parte con el acondicionamiento de las materias primas, seguido de la etapa de reacción, luego se pasa a un proceso de separación en donde se retira la fase rica en glicerina, la fase rica en biodiesel es entonces sometida a un proceso de purificación que consta de lavado, secado y filtración para finalmente ser almacenado como producto terminado. El proceso descrito se esquematiza en la figura 4.

Tabla 4.

Requisitos Biodiesel según Norma NTE INEN 2482:2009

REQUISITOS	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	METODO DE ENSAYO
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	ASTM D 1298
Punto de inflamación	°C	120	---	ASTM D 93
φ Agua y sedimentos	%	---	0,05	ASTM D 2709
Contenido de agua	mg/kg	---	500	ASTM D 95
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	3,5	5	ASTM D 445
Cenizas sulfatadas	% (m/m)	---	0,02	ASTM D 874
Contenido de azufre	mg/kg	---	10	ASTM D 5453
W _{Carbón residual} ¹	%	---	0,05	ASTM D 4530
Corrosión lámina de cobre	Clasificación	---	3	ASTM D 130
Número de cetano	-	49	---	ASTM D 613
Temperatura de destilación al 90% recuperado	°C	---	360	ASTM D 1160
W _{Glicerina libre}	%	---	0,02	ASTM D 6584
W _{Glicerina total}	%	---	0,25	ASTM D 6584

CONTINÚA



W Contenido de ésteres ²	%	96,5	---	EN 14103
Índice de yodo	g _{yodo} /100g	---	120	EN 14111
W Contenido de metanol/etanol	%	---	0,2	EN 14110
Contenido de fósforo	mg/kg	---	10	ASTM D 4951
Contenido de metales alcalinos (Na+K)	mg/kg	---	5	EN 14538
Contenido de metales alcalinos (Ca+Mg)	mg/kg	---	5	EN 14538
Número de acidez	mg _{KOH} /g	---	0,5	ASTM D 664
Estabilidad a la oxidación	HORAS	6		EN 15751
Contaminación total	mg/kg		REPORTAR	EN 12662
Contenido de mono glicéridos	%(m/m)		0,4	ASTM D 6584
Contenido de diglicéridos	%(m/m)		0,1	ASTM D 6584
Contenido de triglicéridos	%(m/m)		0,1	ASTM D 6584
Contenido de éster metílico de ácido linolénico	% en masa		12	EN 14103
Punto de nube	°C	REPORTAR		ASTM D 2500
Punto de fluidez	°C	REPORTAR		ASTM D 97
Temperatura de obturación del filtro frío (CFPP)	°C	REPORTAR		ASTM D6371

NOTA 1. Debe ser determinado en 100% de la muestra.

NOTA 2. Incluye los ésteres grasos de cadena media y cadena larga.

Fuente: (INEN, 2009)

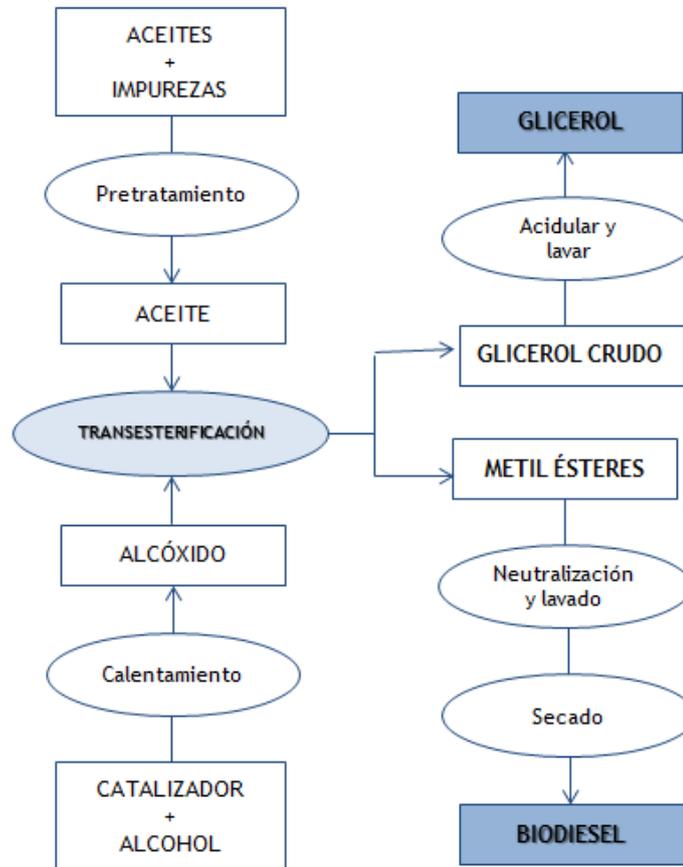


Figura 4. Proceso para la producción de Biodiesel

Fuente: (Zanzi, Carballo, & Arteaga, 2010)

a. Reacción de transesterificación

El proceso industrial más usado en la producción de biodiesel es la reacción de transesterificación del aceite vegetal con un alcohol de cadena corta, en presencia de un catalizador homogéneo, generando una mezcla de alquil ésteres y glicerol como subproducto del proceso. La reacción en términos generales se muestra en la figura 5.

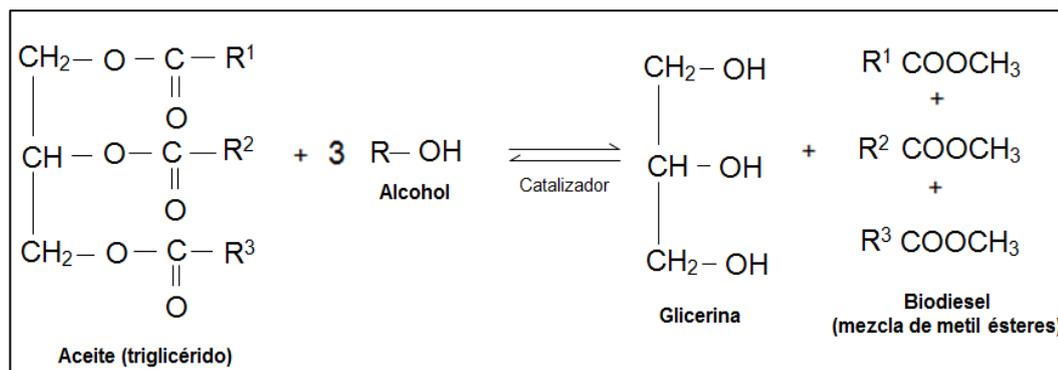


Figura 5. Reacción general de transesterificación

Fuente: (Torossi, 2006)

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se emplea tradicionalmente el método conocido como “Batch” o por lotes; éste es básicamente un reactor con agitación y temperatura controlada, dotado de recirculación para evitar la pérdida del alcohol empleado. En el reactor el aceite se precalienta hasta cerca de la temperatura del proceso (<60 °C), y se agrega el metóxido, obtenido tras disolver el catalizador en el alcohol, entonces se mantiene la una agitación constante para favorecer la mezcla y la reacción. Para alcanzar conversiones aceptables (>90 %), es necesario operar a temperaturas cercanas a 60 °C, con tiempos de reacción aproximadamente de una hora. (Knothe, Gerpen & Krah., 2005, citado en (Toinga, 2016)).

Durante la transesterificación, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles del éster alquílico del ácido graso correspondiente. El proceso es una secuencia de tres reacciones reversibles, durante las cuales la molécula de triglicérido se convierte sucesivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerol. (Franco, 2013). (Verma & Sharma, 2016) Como se muestra en la figura 6.

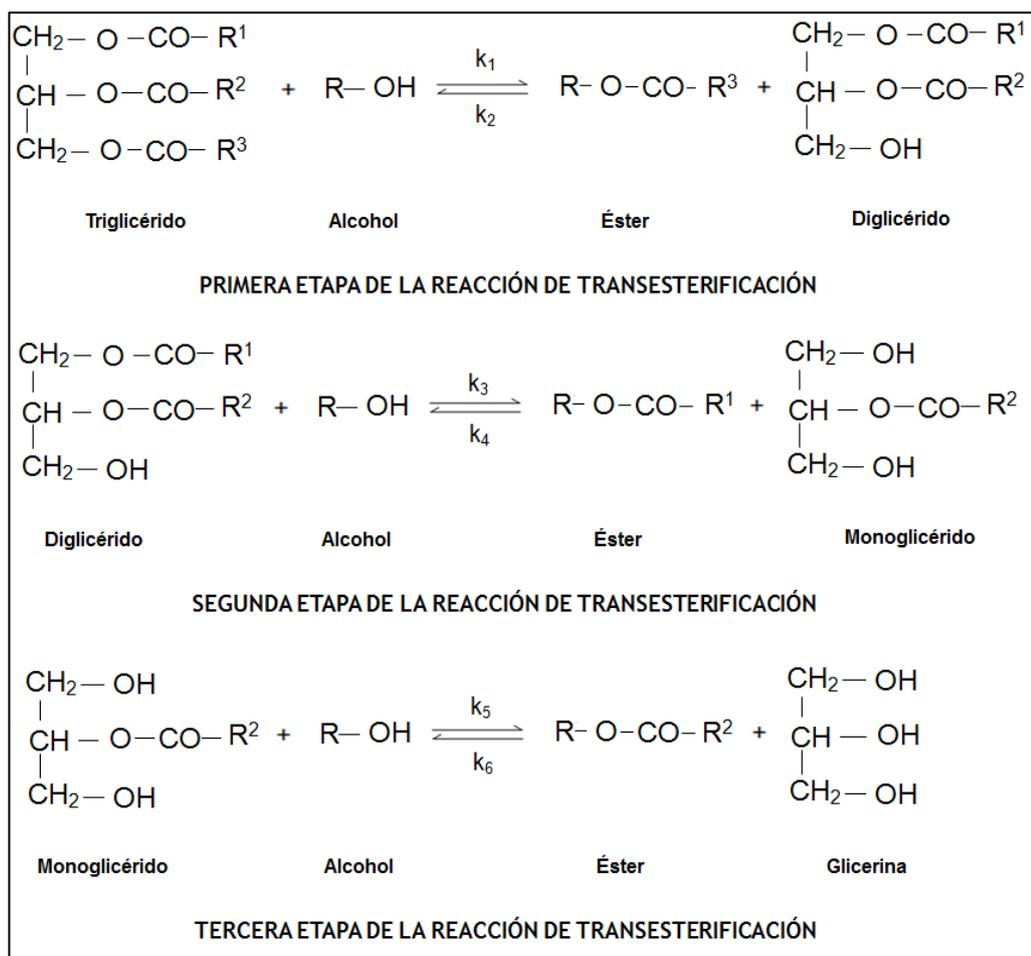


Figura 6. Etapas de la Reacción de Transesterificación

Fuente: (Toinga, 2016).

Las tres reacciones ocurren en serie para el aceite y en paralelo para el alcohol. El carácter paralelo de las tres reacciones es evidente en los primeros minutos de la reacción, cuando la transferencia de masa es un factor importante. Para evitar cualquier fenómeno de transporte que pueda afectar la reacción, la misma se completa aplicando una agitación a alta velocidad. Luego de los primeros minutos, el carácter en serie de la reacción prevalece (Meher, Vidya , & Naik, 2006).

Mientras el proceso transcurre los ésteres aumentan la miscibilidad entre los componentes de la mezcla reaccionante, actuando como solventes para alcoholes y glicéridos; en este sentido, la transesterificación es una

reacción con un solvente, en la cual el solvente es uno de los productos de la reacción. De esta manera, la reacción entre el aceite vegetal y el alcohol (el paso que determina la velocidad de reacción) es acelerada por la presencia de los ésteres, conduciendo a que los aceites vegetales reaccionen en mayor medida. (Franco, 2013).

La estequiometría de la reacción indica que se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido (figura 5), pero debido a que la reacción es reversible y que los productos de interés son los ésteres; la síntesis se lleva a cabo con exceso de alcohol para conducir el equilibrio hacia la derecha de la reacción. Obteniéndose finalmente dos fases parcialmente miscibles, una fase inferior rica en glicerol y una fase superior rica en ésteres, cada fase tiene un contenido diferente de otros componentes presentes en la mezcla reaccionante.

b. Purificación del biodiesel

Una vez transcurrido el proceso de transesterificación se separa la fase rica en glicerina de la de biodiesel mediante decantación y/o centrifugación; ambas fases contienen impurezas como: compuestos del aceite que no reaccionaron, restos de catalizador, metanol, pequeñas cantidades de jabón y agua; por lo tanto es indispensable purificarlas para retirar éstos elementos indeseados y cumplir con las especificaciones de calidad.

Para la purificación del biodiesel se puede emplear básicamente tres rutas, la primera y la más sencilla es lavarlo con agua destilada caliente (40 °C) (Bulla, 2014) en una proporción de 2:1 agua-biodiesel (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) tantas veces hasta que el agua de desecho tenga un pH neutro, sin embargo éste proceso genera grandes volúmenes de efluentes que deben ser tratados antes de desecharlos.

Otra alternativa es la destilación del biodiesel que permite la recuperación de los restos de metanol, mecanismo que según (Ariza P, et al., 2012) debe garantizar que la composición del metanol de salida sea 99

%, adicionalmente se requerirá una etapa de lavado para eliminar el resto de impurezas. La tercera alternativa se trata de un “método seco”, empleando adsorbentes como silicatos de magnesio, gel de sílice, entre otros; para obtener ésteres de pureza del 98 % que pueden emplearse como combustible. (Predojevic & Skrbic, 2009, citado en (Toinga, 2016)).

En cuanto respecta a la glicerina, ésta puede ser sometida a tratamientos adicionales para retirar sus contaminantes: agua, monoglicéridos, diglicéridos, sales, jabones, restos de catalizador y residuos de esteres, con el fin de darle un valor agregado. La primera etapa de purificación consiste en la eliminación de jabones mediante la neutralización con ácido mineral, obteniendo ácidos grasos libres y sus sales; luego para la remoción del metanol, es sometida a un proceso de destilación flash al vacío u otro tipo de evaporación para finalmente ser filtrada. Según (Toinga, 2016) de esta forma se obtiene glicerina con una pureza aproximada del 85 %, que puede ser comercializada.

c. Secado y almacenamiento

El biodiesel lavado contiene restos de agua, por lo que debe ser sometido a un proceso de secado, con el fin de cumplir los requerimientos de calidad antes mencionados; según (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) el biodiesel debe calentarse en un recipiente abierto a una temperatura aproximada de 110 °C, hasta expulsar cualquier huella de humedad, con éste procedimiento se elimina además las trazas de metanol que pudieron haber quedado de la etapa de lavado. El biodiesel luego de ser enfriado a temperatura ambiente, se filtra y almacena en un recipiente hermético.

d. Variables que afectan el proceso

La producción de Biodiesel depende principalmente de 5 parámetros: 1) calidad del aceite (contenido de humedad y ácidos grasos libres), 2) alcohol empleado y su pureza, 3) catalizador y concentración, 4) relación molar alcohol – aceite, 5) temperatura de reacción y tiempo reacción. (Verma & Sharma, 2016). Según (Bulla, 2014) y (Dinis & Pardal, 2012) la velocidad de agitación es también un parámetro relevante.

d.1. Contenido de ácidos grasos libres en aceites o grasas

Los aceites y grasas constituyen las materias primas esenciales para la producción de biodiesel, sean estos de origen animal o vegetal, puro o residual. (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009). En la tabla 5 se resumen los aceites y grasas que generalmente se emplea en la síntesis de biodiesel.

Tabla 5.

Aceites y grasas empleadas en la producción de Biodiesel.

Aceites y grasas vegetales	De semillas oleaginosas	Soya, colza, girasol, coco, maíz
	De frutos oleaginosos	Palma Africana
	De semillas oleaginosas alternativas	<i>Brassica carinata</i> , <i>Camelina sativa</i> , <i>Pogianus</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Jatropha curas</i> , <i>Plukenetia volubilis</i> .
	Oleaginosas modificadas genéticamente	Aceite de girasol de alto contenido oleico.
	Aceites de final de campaña	Aceite de oliva de alta acidez
Aceites y	Sebos de vaca y de búfalo.	



grasas animales	Grasas de pollo, de cerdo y pescado.
Aceites y grasas usadas	Aceite usado en frituras
Otros aceites	Aceite de producción microbiana, aceite de algas

Fuente: (Toinga, 2016)

Los parámetros que definen la calidad de aceites o grasas para el proceso de transesterificación son: la cantidad de ácidos grasos libres (AGL) (ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que no están conectados a la estructura de la glicerina) y el porcentaje de agua presente. (Mohammad , M. et al., 2013) (Bulla, 2014) (Aracil, J. et al., 2016).

En general para obtener un buen rendimiento y calidad de biodiesel, cuando se emplea catalizadores alcalinos (NaOH y KOH), se deben manipular aceites con contenidos inferiores a 0,06 %p/p y 0,5 %p/p de agua y AGL respectivamente. (Salar, MJ. et al., 2016) (Vera, C. et al, 2015); debido a que, a condiciones superiores a estos valores, se promueve la generación de jabones mediante la reacción de saponificación y consecuentemente una menor conversión a biodiesel. (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) (Bulla, 2014)

Verma y Sharma añaden que el grado de saturación y la longitud de la cadena de los componentes que constituyen el aceite, desempeñan también un rol importante en el rendimiento y calidad del biodiesel. Señalan que un aceite con un porcentaje alto de ácidos grasos saturados ofrecen un mejor resultado, al ser más estables, refiriéndose así al aceite de palma cuyo porcentaje de grasa saturada supera el 50 %. (Verma & Sharma, 2016)

Para aceites o grasas que cumplan con los requerimientos de acidez mencionados, la síntesis de biodiesel puede ser efectuada en una sola etapa (transesterificación); mientras que si el porcentaje es superior se requiere de un proceso previo de esterificación de ácidos. (Dinis & Pardal, 2012), en la que se emplea un alcohol (etanol o metanol) con un catalizador homogéneo ácido (ácido sulfúrico o clorhídrico), esta reacción produce ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos; después se procede a la segunda fase (transesterificación) en el cual emplea un alcohol y un catalizador básico, para obtener los ésteres restantes. (Bulla, 2014) (Tsoutsos, T. et al., 2014) (Verma & Sharma, 2016).

La presencia de agua tiene un mayor efecto negativo en la transesterificación que la de los ácidos grasos libres (AGL) porque cuando el agua está presente, especialmente a temperaturas elevadas, se pueden hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos y formar un AGL; mientras que a temperaturas medias, el agua conduce a la formación excesiva de jabón. Cuando un catalizador alcalino está presente, el AGL va a reaccionar para formar un producto saponificado, que tiende a compactarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción puede gelificarse y formar una sustancia semisólida que es muy difícil de recuperar. (Atadashi, Aroua & Aziz, 2011, citado en (Sánchez & Huertas, 2012)). Por otro lado estudios demuestran que si la reacción se lleva a cabo bajo condiciones supercríticas de metanol, la calidad del aceite no es relevante, se pueden emplear aceites con porcentajes de AGL y agua superiores a los señalados. (Salar, MJ. et al., 2016)

d.2. Tipo de alcohol

Los alcoholes más usados para la síntesis de biodiesel son metanol y etanol por sus costos, también se pueden utilizar otros como el propanol, butanol e iso-propanol. (Bulla, 2014). El metanol tiene un costo comercial bajo en relación al etanol, sin embargo es difícil de manipular porque requiere medidas de seguridad por su fácil absorción en la piel, a diferencia

del etanol que tienen toxicidad baja, y su obtención es a partir de fuentes renovables; no obstante el uso de metanol permite conversiones mayores debido a que favorece la formación del intermediario metóxido altamente activo (Mendow, Veizaga, Sánchez, & Querini, 2011), reacciona con rapidez con los triglicéridos (Dinis & Pardal, 2012) y además los metil ésteres son menos viscosos que los provenientes del etanol facilitando la combustión en motores diesel principalmente en climas fríos (Mohammad , M. et al., 2013).

La principal ventaja de la metanólisis en contraposición con la transesterificación con otro tipo de alcoholes, es que los dos productos principales de la reacción, el glicerol y los ésteres metílicos de los ácidos grasos (biodiesel), tienen baja miscibilidad observándose fases separadas. Por su parte, la formación de ésteres puede aumentarse si se lleva a cabo la reacción en dos o tres etapas, lo que disminuiría además la cantidad de metanol empleada. De esta manera, solo se necesitaría añadir una pequeña porción de alcohol en cada etapa, mientras la fase de glicerol formada se remueve en cada etapa. (Franco, 2013).

Adicionalmente la calidad del alcohol empleado desempeña un papel importante en la reacción de transesterificación, éste debe ser altamente puro (>99 %), debido a que si el porcentaje de agua presente es alto, el rendimiento de la reacción es afectado al favorecerse reacciones secundarias como la saponificación. (Verma & Sharma, 2016) A menos que la reacción se lleve a cabo en condiciones supercríticas en las que la pureza del metanol no es relevante. (Salar, MJ. et al., 2016).

d.3. Tipo de catalizador y concentración

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final, sin él no sería posible esta reacción. Los catalizadores pueden ser ácidos homogéneos (H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , RSO_3), ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2), básicos heterogéneos (MgO, CaO, Na/NaOH/ Al_2O_3),

básicos homogéneos (KOH, NaOH) o enzimáticos (Lipasas: *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*); de todos ellos, los catalizadores que se utilizan comúnmente para la obtención de biodiesel a escala industrial son los catalizadores homogéneos básicos porque actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones de reacción moderadas. (Universidad de Huelva. Comisión de Biodiesel., 2008). En la tabla 6 se resumen los catalizadores más comunes, junto con sus ventajas y desventajas en la síntesis de biodiesel.

Tabla 6.

Catalizadores para la síntesis de Biodiesel. Ventajas y desventajas.

TIPO	EJEMPLO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ALCALINOS			
Homogéneos	NaOH, KOH	Alta actividad catalítica, bajo costo, cinética favorable, condiciones de operación modestas	Bajo requerimiento de FFA, condiciones anhidras, saponificación, formación de emulsiones, purificación de aguas residuales
Heterogéneos	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI, ETS-zeolita, alúmina/soporte de sílica K ₂ CO ₃	No corrosivo, amigable ambientalmente, reciclable, fácil separación, alta selectividad, largos tiempos de vida útil del catalizador	Bajo requerimiento de FFA, condiciones anhidras, más agua en la etapa de purificación, requiere alta relación molar alcohol-aceite, altas T° y P de reacción, limitaciones de

CONTINÚA



		ÁCIDOS		difusión, alto costo
Homogéneos	Ácido sulfúrico concentrado	Cataliza la esterificación y transesterifica simultáneamente, evita la formación de jabón	Equipamiento contra la corrosión, más residuos de la neutralización, difíciles de reciclar, mayor temperatura de reacción, tiempos de reacción largos, actividad catalítica débil.	
	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , catalizador ácido sólido a base de carbono, catalizador derivado de carbono hidratado, fosfato de Vanadio, ácido nióbico, Zirconia sulfatada, Amberlyst-15, Nafion-NR50	Cataliza la esterificación y transesterificación simultáneamente, reciclable, ecoamigable	Bajas concentraciones de ácido en sitios, baja micro porosidad, limitaciones de difusión, alto costo	
Heterogéneos	<i>Candida antártica</i> fracción B lipase, <i>Rhizomucormieh erlipase</i>	Evita la formación de jabón, no contaminante, fácil purificación	Costoso, desnaturalización	
ENZIMÁTICOS				

Fuente: (Ariza P, et al., 2012)

Para los aceites refinados o cuyo porcentaje de ácidos grasos libres sea pequeño (<2 %), varios investigadores han establecido que la concentración del catalizador básico homogéneo, necesario para alcanzar resultados satisfactorios está entre 0,5-1,5 %p/p respecto a la masa del aceite. (Aracil, J. et al., 2016). El exceso de catalizador puede formar emulsiones desencadenando una alta viscosidad que perjudica la reacción de transesterificación. (Verma & Sharma, 2016). Mientras que si la concentración de AGL es más alta, se debe aplicar un proceso previo de esterificación, como se ha mencionado anteriormente.

d.4. Relación molar alcohol:aceite

La relación molar alcohol: aceite es una variable que influye en el rendimiento de la reacción de transesterificación, como se evidencia en el apartado 2.4.5.1 (figura 5) donde su estequiometría indica que se necesitan 3 moles de alcohol por mol de triglicérido para obtener 3 moles de alquil ésteres y un mol de glicerol, sin embargo al ser una reacción reversible, se precisa exceso de alcohol para conducir el equilibrio hacia la formación de los productos buscados (Moradi, G. et al., 2013) (Verma & Sharma, 2016).

La relación molar reportada en la literatura varía desde 6:1 hasta 543:1, sin embargo la excesivamente alta, dificulta la separación de la glicerina debido al incremento de su solubilidad (Ariza P, et al., 2012). Varias investigaciones han reportado que la relación óptima alcohol: aceite es 6:1, asegurando que por encima de este valor no hay cambios significativos en el rendimiento de biodiesel. (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) (Aracil, J. et al., 2016).

La relación molar alcohol: aceite, está asociada también al tipo de catalizador empleado; para alcanzar el mismo porcentaje de conversión en el mismo tiempo de reacción, las catálisis ácidas requieren mayor cantidad de alcohol que las básicas. (Jiang, W. et al, 2010, citado en (Dinis & Pardal, 2012)).

d.5. Temperatura y tiempo de reacción

La temperatura y el tiempo de reacción son variables de gran importancia en la síntesis de biodiesel y dependen también de los demás parámetros de reacción. De manera general a medida que la temperatura se incrementa, la velocidad y la conversión de los triglicéridos en alquil ésteres también aumenta, pues se produce un incremento de la solubilidad del alcohol en el aceite (Dinis & Pardal, 2012) (Franco, 2013), sin embargo si se supera la “temperatura óptima” se favorece la saponificación ya que dicha reacción es endotérmica, (Harvey, Eze , & Anh, 2014) (Verma & Sharma, 2016) adicionalmente se pueden obtener subproductos no deseados como mono y di glicéridos (Bulla, 2014).

La temperatura de reacción no debe superar la del punto de ebullición del alcohol empleado, para evitar su evaporación, factor que puede ser un serio problema si el reactor no es seguro frente a la hermeticidad y presión, o si éste no está dotado de un sistema de recirculación. (Bulla, 2014) A condiciones de presión atmosférica se reporta que la temperatura óptima de reacción está entre 35- 65 °C mientras que a condiciones supercríticas alrededor de 250-380 °C.

En cuanto respecta al tiempo de reacción, se ha reportado que la conversión de triglicéridos a ésteres incrementa conforme éste transcurre (Bulla, 2014); varios estudios han establecido tiempos óptimos de reacción de entre 60-120 min (1 atm) y 10-90 minutos (condiciones supercríticas), después del cual no se detectan cambios significativos en la concentración de ésteres. (Moradi, G. et al., 2013) (Kiss, F. et al., 2014) (Verma & Sharma, 2016).

d.6. Agitación

El aceite en ninguna proporción es capaz de formar una fase homogénea con el alcohol, es por ello que la agitación es otra de las variables de vital importancia en la reacción de transesterificación; mediante

la agitación se forman pequeñas partículas del alcohol que se dispersan en el interior del aceite, obteniendo extensas áreas de contacto entre los dos fluidos y permitiendo de esta manera llevar a cabo la reacción sin limitaciones de transferencia de masa. Reportes establecen que los rangos de velocidad de agitación para el proceso están entre 150 rpm y 1200 rpm. (Bulla, 2014). Sin embargo en varias investigaciones se ha determinado que el valor óptimo es 600 rpm. (Khoshandam, Ghazvini, & Shahbazi, 2012) (Harvey, Eze , & Anh, 2014) (Aracil, J. et al., 2016).

2.5. Diseño experimental

2.5.1. Definición y generalidades

Según George Wald “la experimentación es el mecanismo para hacer que la naturaleza hable inteligentemente”. Mediante el experimento se pregunta a la naturaleza, pero es necesario diseñar los experimentos para facilitar la comprensión de la respuesta implícita en los datos obtenidos. Así también el análisis estadístico de los datos de un experimento está sujeto al tipo de diseño utilizado, por lo tanto el análisis y el diseño no pueden ir aislados en una investigación. (Díaz A. , 2009).

El diseño experimental es entonces el método a través del cual se plantea el procedimiento y el orden que debe seguirse en la recolección de la información requerida para estudiar un problema específico; para lo cual se efectúan una serie de pruebas en las que se modifican las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta o variable de salida, generando aprendizajes, que entonces se pueden emplear para establecer nuevas investigaciones que llevan a efectuar nuevos experimentos y así sucesivamente.

El término diseño experimental describe las siguientes fases del experimento: identificación de factores (conocidos y controlables) que afectan a los resultados de un experimento, minimización del efecto de

factores desconocidos o incontrolados y el análisis estadístico para separar los efectos de cada factor y de esta manera descubrir el de otros no conocidos, obteniendo así la máxima cantidad de información relevante. Un diseño experimental adecuado conseguirá que los datos obtenidos cumplan con las premisas paramétricas y permitirá la aplicación de pruebas estadísticas muy potentes y útiles para la interpretación de resultados experimentales. (Gallego, 2003).

El fin último del diseño experimental es obtener el máximo de información con el mínimo de costo y la mayor eficiencia posible; en varias ocasiones, esto se logra si se selecciona diseños simples, sencillos de aplicar y fáciles de analizar. Por lo tanto un diseño es eficiente cuando proporciona más conocimientos y mayor precisión con un número menor de datos. Razón por la cual el diseño estadístico de una investigación requiere que las personas responsables del experimento, desde un principio, tengan una idea clara de lo que se pretende estudiar, de la metodología de recolección de la información y, al menos, una idea cualitativa del tipo de análisis posterior que se aplicará a los datos. (Díaz A. , 2009).

2.5.2. Fases del diseño experimental

Según Montgomery, 2007 citado en (Díaz A. , 2009), el diseño y el análisis estadístico de los experimentos se realizan mediante las seis fases siguientes:

- Reconocimiento y formulación del problema
- Selección de los factores y sus niveles
- Selección de las variables de respuesta
- Selección del diseño experimental
- Realización del experimento
- Análisis de resultados y conclusiones.

a. Reconocimiento y formulación del problema

A primera vista es un paso obvio, sin embargo en realidad no siempre es tan fácil reconocer un problema que requiera de experimentación y menos aún formularlo de manera clara. Para establecer el objetivo general de una investigación y evaluar su importancia, se debe iniciar con una investigación bibliográfica de trabajos que hayan sido publicados por otros investigadores. El investigador deberá responder de manera clara y breve a preguntas como: ¿Por qué va a efectuar la investigación? ¿Cómo la va a llevar a cabo? ¿A qué tipo de conclusiones espera llegar y qué validez tendrían? ¿A qué población podría aplicarse las conclusiones? ¿Logrará los propósitos establecidos con los recursos financieros, humanos y de tiempo disponibles?

b. Selección de los factores y sus niveles

En esta etapa del diseño experimental se selecciona los factores o variables independientes que van a ser objeto de análisis, en función del conocimiento del fenómeno y la posibilidad de controlarlos. Se deberá especificar si éstos son de tipo cualitativo o cuantitativo y escoger sus niveles (valor o atributo de un factor) de modo que puedan combinarse o diferenciarse; dichos niveles pueden ser conocidos previamente o elegidos al azar de un conjunto mayor. La elección de los factores y sus correspondientes niveles es muy importante puesto que influyen en el tamaño del experimento y en los métodos de análisis a aplicar.

c. Selección de las variables de respuesta

La variable de respuesta o dependiente es la característica observada o medida en cada unidad experimental, debe ser aquella que proporcione información real a cerca del problema en estudio. Se debe además establecer cómo va a ser medida y que precisión tendrán las mediciones ya que a este valor se extenderán las inferencias y conclusiones finales de la investigación.

d. Selección del diseño experimental

Para seleccionar un diseño experimental, se deben considerar tres aspectos elementales: el número de factores, la agrupación de unidades experimentales para eliminar una o más causas de variación y el número de repeticiones por bloque, para definir los diseños de bloques completos e incompletos. Como se ha referido anteriormente se deberá escoger un diseño que conduzca a resultados óptimos: información válida, precisa y económica. Una vez elegido el diseño, se debe proponer un modelo matemático para el experimento de tal manera que se pueda efectuar un análisis estadístico apropiado de los datos, dicho modelo mostrará la variable de respuesta como función de los factores en estudio.

Existen cuatro diseños experimentales básicos que son ampliamente empleados en las investigaciones en función de sus necesidades, estos son: Diseño completamente al azar (DCA), Diseño de bloques completamente al azar (DBCA), Diseño de cuadrado latino (DCL) y Diseños factoriales; los mismos que deben ser seleccionados considerando las características del experimento: número de variables independientes y sus niveles, tipos de unidades experimentales, número de tratamientos, población, etc.

e. Realización del experimento

Consiste básicamente en la recolección de datos incluyendo el control del plan trazado al principio. Es importante tomar muy en cuenta el mecanismo de aleatorización, el manejo de instrumentos de medida y fundamentalmente al mantenimiento en la forma más uniforme posible de las condiciones ambientales del experimento para cada ensayo. Para evitar inconvenientes en los resultados es necesario que todo el personal involucrado sea experto en sus tareas y aunque el experimento no sea complicado, cada uno deberá tener un formato específico para llenar los datos e información pertinente a su obtención.

f. **Análisis de resultados y conclusiones**

El análisis de resultados debe hacerse siguiendo un procedimiento estadístico acorde al diseño empleado. Una vez que se han analizado los resultados obtenidos se establecen las inferencias estadísticas, las cuales deben ser traducidas al lenguaje del experimento para darles la correspondiente interpretación física y así evaluar su significancia práctica. Además en función de los hallazgos, se debe plantear recomendaciones para estudios posteriores.

2.5.3. **Diseño factorial**

Un diseño experimental factorial se emplea para medir los efectos de dos o más variables independientes en diversos niveles, a diferencia del diseño en bloque aleatorizado y el cuadrado latino, éste permite las interacciones entre variables. La principal desventaja de un diseño factorial es que el número de combinaciones de tratamiento incrementa en forma multiplicativa con el aumento del número de variables o niveles. Si al investigador únicamente le interesa unas cuantas interacciones o efectos principales, puede emplear los diseños factoriales fraccionados, que como su nombre lo indica consiste en solo una fracción del diseño factorial completo correspondiente. (Malhotra, 2004).

a. **Diseño factorial 2^k**

El diseño factorial 2^k es la estrategia experimental óptima cuando el objetivo es evaluar cómo influyen k factores (con dos niveles cada uno) en un determinado proceso y descubrir si existe interacción entre ellos. Permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior. (Ferré, 2003).

Este diseño proporciona el número más pequeño de corridas para estudiar simultáneamente k factores en un diseño factorial completo. La réplica completa de un diseño de este tipo requiere $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$

observaciones. Los niveles de cada factor pueden ser cualitativos o cuantitativos y se denotan como alto y bajo o más (+) y menos (-). Dado que sólo existen dos niveles para cada factor, es necesario suponer que la respuesta es aproximadamente lineal sobre el rango de los niveles seleccionados para el factor. Así, este tipo de diseño experimental es la forma más económica de estudiar el efecto combinado de k factores. (UNAD, 2010).

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los más adecuados son los extremos de su dominio experimental: entre el nivel -1 y el $+1$. Y además esta variación se debe realizar para cada posible combinación de los valores de los demás factores. Esto permitirá descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. Todas estas combinaciones están contempladas en el diseño factorial. (Ferré, 2003).

Un aspecto interesante de los diseños factoriales 2^k es que se puede obtener el modelo de regresión correspondiente con relativa facilidad. Si los factores son cuantitativos, éste se puede utilizar, con toda confianza, para predecir el valor de la variable respuesta para cualquier punto entre el valor bajo al alto. Es decir, el modelo de regresión se puede utilizar para interpolar cualquier valor intermedio de la variable respuesta sin problemas, pero no se debe utilizar para extrapolar. (UNAD, 2010).

b. Diseño Factorial 2^k sin replicas

Al incrementarse el número de factores en el diseño 2^k , crece rápidamente el número de tratamientos y, por ende, el número de corridas experimentales lo cual significa un gran consumo de recursos para 5 o más factores, el diseño 2^4 es quizá el factorial más grande que aún se podría correr con dos réplicas, lo que implicaría efectuar 32 experimentos, sin embargo con una réplica (16 pruebas) muchas veces es suficiente para estudiar los 10 efectos que usualmente son de mayor interés. Por lo tanto

una sola réplica o corrida del factorial 2^k completo es una estrategia adecuada cuando se tienen cuatro o más factores, considerando que a partir de $k=4$, se comienza a tener mucha información con el diseño factorial completo. (Gutiérrez & De la Vara, 2012)

Sin embargo para la construcción de la tabla de análisis de variancia, ANOVA, se requiere de al menos dos réplicas del experimento, ya que con una sola réplica habría cero grados de libertad para el error, por lo que no sería posible calcular su cuadrado medio y por ende no habría ANOVA. Sin embargo según (Gutiérrez & De la Vara, 2012) si se trabaja con una sola réplica se puede proceder de la siguiente manera: 1) suponer de antemano que las interacciones de tres o más factores no son significativas y enviarlas directamente al error, sin embargo es recomendable que antes se verifique mediante técnicas gráficas (gráfico de Daniel o Diagrama de Pareto) que efectivamente son efectos despreciables; 2) emplear técnicas gráficas, tabulares y numéricas para decidir cuáles de los efectos principales, interacciones dobles y triples se pueden enviar al error.

El ANOVA obtenido es solo una aproximación, ya que siempre existe el riesgo de que la magnitud del error así determinada no sea correcta, dado que no se basa en repeticiones auténticas. Una manera de conocer si el cuadrado medio del error resultante es el apropiado es compararlo con la varianza (σ^2) típica que haya observado en la respuesta en si comportamiento previo al experimento.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y equipos

3.1.1. Reactivos

Las especificaciones de los reactivos que se emplearon tanto para la caracterización del aceite de palma como para la síntesis de biodiesel se detallan a continuación (tabla 7):

Tabla 7.

Reactivos empleados

Reactivo	Especificaciones	CAS N°
Etanol	<i>Proveedor:</i> MERCK <i>Pureza:</i> $\geq 99,7$ %	64-17-5
Éter etílico	<i>Proveedor:</i> JT Baker <i>Pureza:</i> 99,6 %	60-29-7
Fenolftaleína	<i>Proveedor:</i> MERCK <i>Pureza:</i> grado analítico	77-09-8
Aceite de Palma	<i>Proveedor:</i> Danec S.A Aceite de palma refinado <i>Nombre industrial:</i> DANOLIN FRI 3317 <i>Color:</i> amarillo <i>Acidez (ac. Palmítico):</i> 0,060 % <i>Humedad y volátiles:</i> 0,015 %	---
Metanol	<i>Proveedor:</i> MERCK <i>Pureza:</i> Grado analítico <i>Densidad:</i> 0,7881 g/cm ³ a 25 °C	67-56-1
Hidróxido de sodio	<i>Proveedor:</i> MERCK <i>Pureza (acidimétrica, NaOH):</i>	1310-73-2

CONTINÚA



	$\geq 99\%$	
Gas	<i>Proveedor:</i> SWISSGAS	
Nitrógeno	Nitrógeno Industrial	---
	<i>Pureza:</i> $\geq 99,9\%$	
Acetona	<i>Proveedor:</i> MERCK	67-64-1
	<i>Pureza:</i> Grado analítico	

3.1.2. Reactores

a. Reactor para la síntesis del biodiesel de “referencia”

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación del aceite de palma a las condiciones reportadas como óptimas y obtener el biodiesel de “referencia”, se empleó el sistema mostrado en la figura 7.



Figura 7. Reactor empleado para la síntesis del biodiesel de “referencia”

La instalación consta de las siguientes partes:

- Reactor. Constituido por un balón de tres bocas de fondo redondo, de 1000 ml de capacidad. A la boca del medio se encuentra conectado el sistema de reflujo. El termómetro para visualizar la temperatura de

reacción se ubica en una de las bocas laterales, mientras que la otra sirve como entrada de los reactivos y permanece sellada con un tapón de caucho durante la reacción. El balón está sumergido en un recipiente con agua que sirve como baño maría para mantener constante la temperatura requerida.

- Sistema de reflujo. Constituido por un condensador de tipo serpiente con sus respectivas conexiones de entrada y salida de agua de enfriamiento, el objetivo de esta sección es evitar la pérdida del metanol que pudiera llegar a evaporarse, manteniendo su reflujo durante la reacción.
- Sistema de calentamiento y agitación. Básicamente constituido por una plancha calefactora con agitación magnética y el agitador magnético que se coloca en el interior del reactor; este sistema calienta el baño maría y consecuentemente el contenido del reactor; mientras que la agitación permite homogenizar la temperatura y composición de la mezcla en reacción.

b. Reactor para el estudio de los parámetros de reacción

El reactor que se empleó para el estudio de los parámetros de reacción en la producción de biodiesel según el plan de experimentación, detallado más adelante, se muestra en la figura 8. Como se aprecia el reactor se encuentra soportado en una estructura que permite un giro de 180° para la descarga de los productos. El reactor cuenta con un controlador PID de temperatura y velocidad de agitación, cuyos circuitos se encuentran en la caja de control mostrada en la figura.



Figura 8. Reactor empleado para el estudio de los parámetros de reacción

A continuación se describe detalladamente cada una de las partes constitutivas del reactor:

- Reactor. Es de acero inoxidable, tiene forma cilíndrica con un ligero cono en la parte superior; cuenta con dos entradas provistas cada una de una válvula de bola: la vertical superior que sirve como entrada de los reactivos y para la descarga de los productos al girar el reactor; y la entrada lateral derecha por la cual ingresa el gas nitrógeno para presurizar el reactor en caso de ser necesario, en este mismo lado se encuentra un manómetro de glicerina que muestra la presión interna del reactor en un rango de 0-10 atm. Mientras que al extremo derecho se ubica una válvula de alivio de presión regulable manualmente entre 1-20 atm.
- Sistema de calentamiento. Está constituido por tres resistencias eléctricas, colocadas en la parte inferior, media y superior del reactor, las cuales pueden alcanzar temperaturas por encima de los 600°C; la resistencia inferior se controla mediante un controlador de temperatura CAMSCO Rex-C700. La temperatura interna del reactor se mide con una termocupla tipo J.

- Sistema de agitación. Formado por un motor fuera de borda marca Siemens IMB3 IP66, provisto de aspas como elemento de agitación, cuyo control de velocidad rotacional se lleva a cabo mediante un variador de frecuencia SINAMICS V20 marca Siemens, en un rango de 100-1200 rpm. Adicionalmente en la parte interna del reactor se encuentra colocados un par de deflectores longitudinales, que permiten una agitación más uniforme, evitando que existan puntos muertos, durante la reacción, en las zonas aledañas a las paredes.

3.1.3. Equipos de análisis

En la tabla 8, se describen los equipos empleados para el desarrollo del presente trabajo, especialmente en la etapa de análisis de materia prima y productos finales:

Tabla 8.
Equipos de análisis empleados

Nombre	Especificaciones	Uso
Picnómetro	<i>Marca:</i> GLASSCO <i>Capacidad:</i> 10,017 ml	Caracterización de Aceite de palma
Estufa de convección forzada	<i>Marca:</i> ESCO <i>Modelo:</i> ISOTHERM OFA <i>Temperatura:</i> ambiental-300°C	Caracterización de Aceite de palma / Purificación Biodiesel
Densito 30PX	<i>Marca:</i> METTLER TOLEDO <i>Rango de medida:</i> 0-2 g/cm ³ y 5-35°C. <i>Resolución:</i> 0,0001 g/cm ³ y 0,1°C	Caracterización del biodiesel

CONTINÚA



	<i>Exactitud: +/- 0,001 g/cm³</i>	
Viscosímetro Opaque Cannon-Fenske	<i>Marca: CANNON</i> <i>Tamaño: 100</i> <i>Rango de viscosidad cinemática: 3-15 mm²/s</i> <i>Constante C a 40°C: 0,01423 mm²/s²</i>	Caracterización del biodiesel
Equipo de ensayo Pensky-Martens de copa cerrada	<i>Marca: Walter Herzog</i> <i>Modelo: HFP-380</i>	Caracterización del biodiesel
Cromatógrafo de gases (GC)	<i>Marca: PerkinElmer</i> <i>Modelo: Clarus 680</i> <i>Tipo de detector : GC/MS</i>	Caracterización del Biodiesel
GC/Espectrómetro de masas (MS)	<i>Marca: PerkinElmer</i> <i>Modelo: Clarus SQ 8 T</i>	

3.2. Caracterización del aceite de palma

3.2.1. Densidad

Para la determinación de la densidad de aceites vegetales, el Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización establece un procedimiento específico detallado en la norma NTE INEN 0035:2012, esta norma describe el método del picnómetro. Para ello se necesita un picnómetro de vidrio de 5, 10, 25 o 50 ml, con su respectivo tapón, un termómetro calibrado con

divisiones de 0.2 °C o menores, un baño de agua con regulador de temperatura, ajustado a 25 °C ± 0.2 °C y una balanza analítica calibrada con sensibilidad mínima de 0.000 1 g.

El procedimiento consiste en pesar en la balanza analítica el picnómetro vacío, limpio y seco, junto con su tapón, registrar el resultado como m_0 . Luego se procede a llenarlo completamente con agua destilada recién hervida y enfriada a 20 °C, para sumergirlo en un baño de agua a 25 °C ± 0,2 °C durante 30 min; transcurrido dicho tiempo se coloca el tapón, evitando la inclusión de burbujas de aire, se seca el exterior del picnómetro con papel absorbente adecuado y se pesa en la balanza analítica, registrando el resultado como m_1 . Se repite el procedimiento descrito reemplazando el agua por la muestra de ensayo y registrando el resultado como m_2 .

Finalmente la densidad relativa a 25 °C se calcula por medio de la ecuación 1:

$$\rho_{25} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

ρ_{25} es la densidad relativa a 25 °C.

m_0 es la masa, en gramos, del picnómetro vacío.

m_1 es la masa, en gramos, del picnómetro lleno de agua.

m_2 es la masa, en gramos, del picnómetro lleno de muestra.

La densidad relativa es adimensional y se debe expresar con tres cifras decimales. Si se requiere expresar el resultado como densidad absoluta, se deberá multiplicar el valor de la densidad relativa a 25 °C por el valor de la densidad absoluta del agua a 25 °C, que es 0.997 048 g/cm³ o 0.997 075 g/mL. La diferencia entre los resultados de una determinación efectuada por duplicado no debe exceder en dos unidades del cuarto dígito decimal. Como

resultado final debe reportarse la media aritmética de los dos resultados de la determinación.

3.2.2. Acidez

Según la norma NTE INEN 0038 para determinar el porcentaje de acidez de un aceite vegetal se necesita: matraces Erlenmeyer de 250 cm³ y 500 cm³, buretas graduadas con divisiones de 0,1 cm³, una balanza analítica sensible a 0,1 mg, solución 1:1 de alcohol- éter(éter dietílico en alcohol etílico al 95 % (V/V)), solución 0,1N de hidróxido de sodio o de potasio debidamente estandarizada y solución indicadora de fenolftaleína (1 g de fenolftaleína en 100 cm³ de alcohol etílico al 95 % (V/V)).

La primera parte de la metodología consiste en neutralizar la solución alcohol- éter, para lo cual se transfiere 300 cm³ de la mezcla a un matraz Erlenmeyer de 500cm³, se agrega 1 cm³ de solución indicadora de fenolftaleína, y se añade la solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio, agitando enérgicamente, hasta que aparezca un color rosado que persista durante aproximadamente 30 segundos.

Luego sobre un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ se pesa con aproximación a 0,01 g, una cantidad de muestra (homogeneizarla invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene) comprendida entre 50- 60 g, se agrega 100 cm³ de la mezcla (1:1) de alcohol - éter neutralizada y se titula los ácidos grasos libres con la solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio colocada en la bureta, hasta alcanzar el punto final (coloración rosada persistente durante aproximadamente 30 segundos). La solución debe agitarse enérgicamente durante la titulación. El volumen de solución 0,1 N empleado en la titulación debe ser menor de 20 cm³; en caso contrario debe usarse una solución 0,5 N de hidróxido de sodio o de potasio en lugar de la de 0,1 N.

La acidez se calcula mediante la ecuación 2:

$$A = \frac{M \cdot V \cdot N}{10 \cdot m} \quad \text{Ec. 2}$$

Siendo:

A = acidez del producto, en porcentaje de masa.

M = masa molecular del ácido usado para expresar el resultado (masa molecular del ácido oleico=282 g/mol).

V = volumen de la solución de hidróxido de sodio o de potasio empleado en la titulación, en cm³.

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio o de potasio estandarizada.

m = masa de la muestra analizada, en g.

La determinación debe efectuarse por duplicado sobre la misma muestra preparada y la diferencia entre los resultados de una determinación efectuada no debe exceder del 2 % de la media aritmética de los dos resultados; en caso contrario debe repetirse la determinación. Como resultado final debe reportarse la media aritmética de los dos resultados de la determinación, aproximada a unidades enteras.

3.2.3. Humedad

Para determinar la humedad de los aceites vegetales la norma INEN 0039 establece dos métodos: método del baño de arena o de la plancha eléctrica de calentamiento y el método de la estufa. En este trabajo se empleará el segundo, para lo cual se necesita: una cápsula de porcelana, estufa con regulador de temperatura, desecador con sílica gel alúmina activada u otro deshidratante adecuado y una balanza analítica con precisión de 0,01 g.

Según lo descrito en el método, se pesa la cápsula limpia y seca con aproximación a 0,01 g y se registra como m , se añade aproximadamente 5 g de muestra homogenizada, registrando el peso total como m_1 , luego se coloca la cápsula junto con su contenido durante 1 hora en la estufa calentada a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Transcurrido dicho tiempo se enfría hasta la temperatura ambiente en el desecador y se pesa anotando el dato como m_2 . Se debe colocar la muestra nuevamente en la estufa, pero reduciendo el período de calentamiento a 30 min, hasta que la diferencia entre los resultados de dos operaciones de pesaje sucesivas no exceda de 0,002 g.

La pérdida por calentamiento se calcula mediante la ecuación 3:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

En donde:

P = pérdida por calentamiento, en porcentaje de masa.

m = masa de la cápsula en g.

m_1 = masa de la cápsula con la muestra, antes del calentamiento, en g.

m_2 =masa de la cápsula con la muestra, después del calentamiento, en g.

La determinación debe efectuarse por duplicado sobre la misma muestra preparada y la diferencia entre los resultados no debe exceder del 0,05 %; en caso contrario debe repetirse la determinación. Como resultado final debe reportarse la media aritmética de los dos resultados de la determinación, aproximada a centésimas.

3.3. Síntesis de biodiesel

3.3.1. Condiciones de reacción

Tal y como se estableció en los objetivos específicos, el presente trabajo consta de dos partes, la primera es la obtención de biodiesel de “referencia” sintetizado a las condiciones de reacción óptimas reportadas en investigaciones anteriores, para luego sintetizar biodiesel empleando distintas condiciones, y de esta manera establecer una comparación entre ambas metodologías, la influencia de las variables, su interacción, entre otros.

Así para la primera parte las condiciones de reacción empleadas fueron: presión atmosférica, temperatura de reacción de 55°C, relación molar metanol: aceite de palma 6:1, 0,5 %p/p de hidróxido de sodio como catalizador, un tiempo de reacción de 60 minutos y una velocidad de agitación de 200 rpm.

Para la presión y temperatura de operación a las que se han denominado “no convencionales”, se establecieron valores tales que aseguren que el metanol se encuentre en fase líquida al momento de la reacción, para ello se recurrió al diagrama de fases del metanol que muestra el área de interés (figura 9), el punto A corresponde a las condiciones óptimas de temperatura y presión (55 °C y 1 atm) usadas convencionalmente, mientras que el punto B muestra los valores fijados para la metodología no convencional propuesta: 75 °C y 5 atm.

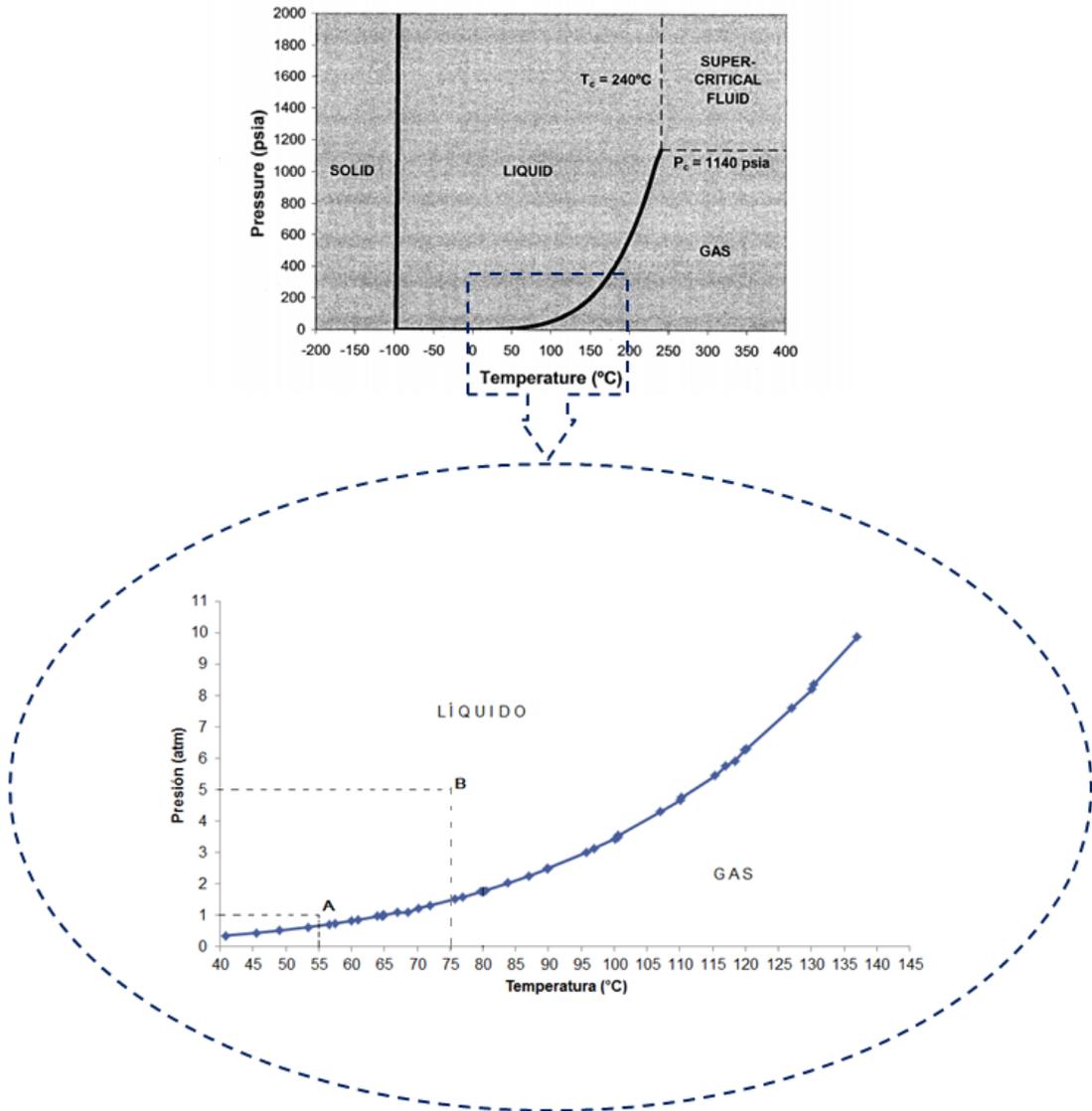


Figura 9. Diagrama de fases del Metanol. (40-140 °C)

Fuente: Autor (datos obtenidos de (Goodwin, 1987))

En cuanto respecta a las demás variables se optó por establecer valores de operación inferiores a los óptimos bajo condiciones convencionales, de tal manera que en el estudio se pueda determinar si el nuevo método de síntesis de biodiesel proporciona o no ventajas sobre el convencional. Los parámetros que se variaron fueron: relación molar metanol-aceite de palma de 6:1 a 4:1 y el tiempo de reacción de 60 minutos a 30 minutos. El

porcentaje de catalizador (0,5 %p/p) se mantendrá constante para las dos rutas, así como la velocidad de agitación (200 rpm).

3.3.2. Selección del diseño experimental

Para el estudio de la influencia de los parámetros de reacción en el proceso de obtención del biodiesel, se seleccionó un diseño factorial 2^k , con 4 factores, cuya variable respuesta será el área total de metil ésteres; los factores y sus correspondientes niveles se detallan a continuación en la tabla 9.

Tabla 9.

Factores y niveles del Diseño Experimental aplicado

Factores (variables independientes)	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Temperatura (A)	75 °C	55 °C
Presión (B)	5 atm	1 atm
Relación molar metanol: aceite de palma (C)	6:1 mol	4:1 mol
Tiempo de reacción (D)	60 min.	30 min.

Se estableció por lo tanto un total de 2^4 tratamientos, es decir 16 ensayos que abarcan todas las combinaciones posibles. Las restricciones o variables fijas para cada uno son: el porcentaje de catalizador igual a 0,5 %p/p de hidróxido de sodio y la velocidad de la agitación igual a 200 rpm. La tabla 10, obtenida mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II, muestra el plan de experimentación, estableciendo que se llevará a cabo un ensayo por cada tratamiento, la última columna corresponde a la variable de respuesta (área total de metil ésteres), por lo tanto se incluirá en la sección de resultados.

Tabla 10.

Plan de experimentación del estudio

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo de reacción	Área total de metil ésteres
1	75	5	4:1	60	
2	75	1	6:1	30	
3	75	5	6:1	30	
4	75	1	4:1	30	
5	55	5	4:1	60	
6	55	5	4:1	30	
7	55	1	6:1	30	
8	55	1	4:1	30	
9	75	1	6:1	60	
10	55	5	6:1	60	
11	75	1	4:1	60	
12	55	1	6:1	60	
13	75	5	6:1	60	
14	55	5	6:1	30	
15	75	5	4:1	30	
16	55	1	4:1	60	

3.3.3. Análisis estadístico

Una vez obtenidos los datos de la variable de respuesta (área total de metil ésteres), se procedió a generar el análisis estadístico mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II, obteniendo la tabla de análisis

de varianza (ANOVA), la cual permitirá evaluar la importancia de cada uno de los factores, establecer las pruebas óptimas y a su vez determinar qué variable o interacción de variables tienen un alto significado en la producción de biodiesel.

Para establecer si un factor o combinación de factores es o no estadísticamente significativo, se fijó un nivel de confianza del 95% para una distribución F con 1 y 5 grados de libertad, obteniéndose el valor de F_{tabulado} para $\alpha=0,05$. $f_{(0,05; 1; 5)} = 6,61$, que al ser comparado con el estadístico de prueba o $F_{\text{calculado}}$ de la tabla ANOVA, permitirá determinar si el factor o combinación de factores se encuentran en la región de aceptación o rechazo de la hipótesis nula (H_0), según se muestra en la figura 10.

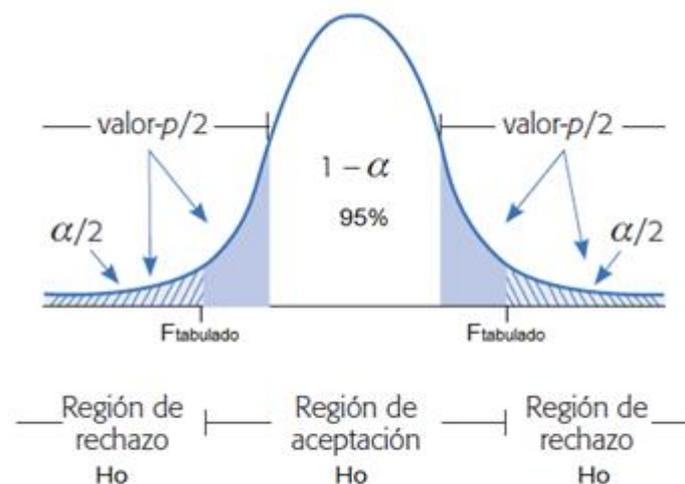


Figura 10. Gráfica de la Distribución F

Fuente: (Gutiérrez & De la Vara, 2012)

Adicionalmente para aceptar o rechazar las hipótesis propuestas, se empleó la significancia observada o p-valor, que representa el área bajo la distribución de referencia, más allá del valor del estadístico de prueba ($F_{\text{calculado}}$). Como se muestra en la figura 10. Entonces si el p-valor resulta

menor que la significancia predefinida ($\alpha=0,05$) la H_0 se rechaza, mientras que si es mayor o igual H_0 se acepta. En resumen se acepta H_0 si el valor de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabulado}}$ o $p \geq \alpha$, y se rechaza H_0 si $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabulado}}$ o $p < \alpha$ (Johnson & Kubry, 2008) (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

A continuación se plantearon las hipótesis nulas para cada uno de los factores y combinación de factores, donde α, β, γ y δ representan el efecto de los niveles, cuando se tiene un solo factor; mientras que si se tienen dos factores, α, β, γ y δ representan el efecto de la interacción entre los niveles. En el presente trabajo solo se estudiará los 10 efectos principales, es decir, de los factores individuales y de la combinación de dos factores.

Para un solo factor:

- A (temperatura) $\rightarrow H_0; \alpha_1 = \alpha_2 = 0$
- B (presión) $\rightarrow H_0; \beta_1 = \beta_2 = 0$
- C (relación molar) $\rightarrow H_0; \gamma_1 = \gamma_2 = 0$
- D (tiempo) $\rightarrow H_0; \delta_1 = \delta_2 = 0$

Para la combinación de dos factores:

- AB $\rightarrow H_0; (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} = (\alpha\beta)_{22} = 0$
- AC $\rightarrow H_0; (\alpha\gamma)_{11} = (\alpha\gamma)_{12} = (\alpha\gamma)_{21} = (\alpha\gamma)_{22} = 0$
- AD $\rightarrow H_0; (\alpha\delta)_{11} = (\alpha\delta)_{12} = (\alpha\delta)_{21} = (\alpha\delta)_{22} = 0$
- BC $\rightarrow H_0; (\beta\gamma)_{11} = (\beta\gamma)_{12} = (\beta\gamma)_{21} = (\beta\gamma)_{22} = 0$
- BD $\rightarrow H_0; (\beta\delta)_{11} = (\beta\delta)_{12} = (\beta\delta)_{21} = (\beta\delta)_{22} = 0$
- CD $\rightarrow H_0; (\gamma\delta)_{11} = (\gamma\delta)_{12} = (\gamma\delta)_{21} = (\gamma\delta)_{22} = 0$

(Bulla, 2014)

3.3.4. Metodología para la obtención de biodiesel

a. Cálculos

Según el procedimiento descrito en (Bulla, 2014), para el cálculo de la cantidad de reactivos necesarios, el primer paso es conocer el perfil de ácidos grasos del aceite y su composición porcentual, para determinar la masa molar total de los triglicéridos y con ello calcular la cantidad de metanol que se requiere según la relación molar establecida.

La ficha técnica del aceite de palma proporciona la información acerca de los ácidos grasos y el rango de composición en el que están presentes, los cuales se detallan en la tabla 11, como para el cálculo se requiere de un valor fijo, se efectuó un promedio entre los límites, como se aprecia en la cuarta columna de dicha tabla.

Tabla 11.

Composición de Ácidos grasos del Aceite de Palma empleado

Ácido graso	Fórmula	Contenido según ficha técnica	Contenido promedio
		(% p/p)	(%p/p)
Laúrico (C12:0)	$C_{12}H_{24}O_2$	<0,5	0,2
Mirístico (C14:0)	$C_{14}H_{28}O_2$	0,5 - 1,3	0,9
Palmítico (C16:0)	$C_{16}H_{32}O_2$	33,0 – 41,0	39,7
Esteárico (C18:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	3,3 – 5,8	4,6
Oleico (C18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$	37,0 – 45,0	42
Linoleico (C18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$	10,0 – 14,3	12,2
Linolénico (C18:3)	$C_{18}H_{30}O_2$	<0,5	0,4

Fuente: (Danec, 2012)

Conocido el porcentaje del perfil de ácidos grasos y el peso molecular de cada uno, se calculó la masa molar de los triglicéridos correspondientes (ecuación 4), con su respectiva composición exacta (ecuación 5). Los

resultados se resumen en la tabla 12. El dato que se requiere para los cálculos siguientes es la masa molecular total de los triglicéridos (M_{TG}).

$$M_{TG} = ((PM_{AG} - 1) * 3) + 41 \quad \text{Ec. 4}$$

En donde:

M_{TG} : Masa molar de los triglicéridos (g/mol)

PM_{AG} : Peso molecular de cada ácido graso (g/mol)

$$ME_{TG} = M_{TG} * \frac{\%p-p}{100\%} \quad \text{Ec. 5}$$

En donde:

ME_{TG} : Masa molar exacta de los triglicéridos (g/mol)

M_{TG} : Masa molar de los triglicéridos (g/mol)

$\%p - p$: Composición porcentual de ácidos grasos del aceite de palma (%).

Tabla 12.

Composición de ácidos grasos y triglicéridos del Aceite de Palma

Ácido graso	Peso Molecular (PM_{AG}) (g/mol)	Contenido (%p/p)	Masa molar de triglicéridos (M_{TG}) (g/mol)	Masa molar exacta de triglicéridos (ME_{TG}) (g/mol)
C12:0	200,31	0,2	638,953	1,278
C14:0	228,37	0,9	723,113	6,508
C16:0	256,42	39,7	807,272	320,487

CONTINÚA



C18:0	284,47	4,6	891,432	41,006
C18:1	282,46	42	885,384	371,861
C18:2	280,44	12,2	879,335	107,279
C18:3	278,43	0,4	873,290	3,493
	Masa molecular total de triglicéridos (MT_{TG})			851,912

Luego se procedió a calcular el volumen de un mol de aceite y de un mol de metanol, aplicando las ecuaciones 6 y 7 respectivamente:

$$V_{aceite/mol} = \frac{MT_{TG}}{\rho_{aceite}} \quad \text{Ec. 6}$$

En donde:

$V_{aceite/mol}$: Volumen de un mol de aceite de palma (ml/mol)

MT_{TG} : Masa total de los triglicéridos contenidos en un mol de aceite de palma (g/mol)

ρ_{aceite} : Densidad del aceite de palma (g/ml)

$$V_{metanol/mol} = \frac{PM_{metanol}}{\rho_{metanol}} \quad \text{Ec. 7}$$

En donde:

$V_{metanol/mol}$: Volumen de un mol de metanol (ml/mol)

$PM_{metanol}$: Peso molecular del metanol (g/mol)

$\rho_{metanol}$: Densidad del metanol (g/ml)

De esta manera se obtuvo:

$$V_{aceite/mol} = \frac{MT_{TG}}{\rho_{aceite}} = \frac{851,912 \text{ g/mol}}{0,9094 \text{ g/ml}} = 936,785 \text{ ml/mol}$$

$$V_{metanol/mol} = \frac{PM_{metanol}}{\rho_{metanol}} = \frac{32,04 \text{ g/mol}}{0,7881 \text{ g/ml}} = 40,655 \text{ ml/mol}$$

Posteriormente para calcular la cantidad de metanol requerido en la reacción de transesterificación, se definió el volumen de aceite a emplearse en cada experimento, siendo este de 1700 ml debido a la capacidad mínima del reactor de 2 litros; con ello se plantearon las ecuaciones de las relaciones estequiométricas definidas en el diseño experimental, es decir 4:1 y 6:1 metanol: aceite, ecuaciones 8 y 9 respectivamente.

$$V_{metanol\ requerido} = V_{aceite\ definido} * \frac{1 \text{ mol}_{aceite}}{V_{aceite/mol}} * \frac{6 \text{ mol}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{aceite}} * \frac{V_{metanol/mol}}{1 \text{ mol}_{metanol}} \quad \text{Ec. 8}$$

$$V_{metanol\ requerido} = V_{aceite\ definido} * \frac{1 \text{ mol}_{aceite}}{V_{aceite/mol}} * \frac{4 \text{ mol}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{aceite}} * \frac{V_{metanol/mol}}{1 \text{ mol}_{metanol}} \quad \text{Ec. 9}$$

Obteniéndose así:

- Para la relación molar 6:1

$$V_{metanol\ requerido} = 1700 \text{ ml}_{aceite} * \frac{1 \text{ mol}_{aceite}}{936,785 \text{ ml}_{aceite}} * \frac{6 \text{ mol}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{aceite}} * \frac{40,654 \text{ ml}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{metanol}}$$

$$V_{metanol\ requerido} = 442,65 \text{ ml}$$

- Para la relación molar 4:1

$$V_{metanol\ requerido} = 1700 \text{ ml}_{aceite} * \frac{1 \text{ mol}_{aceite}}{936,785 \text{ ml}_{aceite}} * \frac{4 \text{ mol}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{aceite}} * \frac{40,654 \text{ ml}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{metanol}}$$

$$V_{\text{metanol requerido}} = 295,10 \text{ ml}$$

Finalmente, para el cálculo de la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) que representa el 0,5 %p/p del volumen de aceite definido anteriormente, se empleó la ecuación 10.

$$m_{\text{NaOH}} = (V_{\text{aceite definido}} * \rho_{\text{aceite}}) * \frac{0,5 \%p-p}{100 \%} \quad \text{Ec. 10}$$

$$m_{\text{NaOH}} = (1700\text{ml} * 0,9094 \text{ g/ml}) * \frac{0,5 \%p - p}{100 \%}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 7,72 \text{ g}$$

b. Desarrollo experimental

b.1. Obtención de biodiesel de “referencia”

La primera etapa del procedimiento experimental consiste en la preparación del metóxido, que se obtiene al disolver el hidróxido de sodio en metanol, el cual se llevó a cabo en un sistema como el mostrado en la figura 11, el sistema de reflujo evita pérdidas del metanol por evaporación y gracias a la agitación se acelera y optimiza el proceso de disolución.



Figura 11. Sistema para la preparación de metóxido de sodio

Luego se procede a poner en funcionamiento el sistema de refrigeración del reactor (ver figura 7), abriendo el paso del agua; se vierte entonces el aceite de palma en el balón por una de las bocas, se introduce el agitador magnético y se enciende el sistema de calentamiento y agitación; cuando el aceite alcance una temperatura de entre 35-40°C, se añade el metóxido, se sella la entrada de reactivos, y se toma el tiempo de reacción una vez que el sistema alcance los 55°C.

Transcurrido los 60 minutos de reacción, se procede a detener el calentamiento y la agitación; se desmonta el reactor y se transfiere su contenido a un embudo de decantación, inmediatamente se observa la formación de un precipitado de color marrón (fase rica en glicerina) y una fase superior amarilla (fase rica en biodiesel). Para obtener las dos fases completamente separadas como se muestra en la figura 12, se deja reposar aproximadamente 3 horas; luego se separa con cuidado las fases y se prosigue a la purificación del biodiesel.



Figura 12. Separación de fases ricas en glicerina y biodiesel

b.2. Obtención de biodiesel según el plan experimental

El proceso empieza con la introducción del aceite de palma por la entrada superior vertical del reactor (ver figura 8), se enciende el sistema de calentamiento fijando la temperatura en 35°C, a ésta temperatura se vierte el metóxido, que ha sido preparado empleando el sistema mostrado en la figura 11, se cierran todas las válvulas y se incrementa la temperatura hasta el valor establecido según el experimento (55 °C o 75 °C), a llegar a dicho valor se enciende el sistema de agitación fijando la velocidad en 200 rpm y se toma el tiempo de reacción. Para los experimentos a 5 atm, la presurización del reactor con gas nitrógeno se lleva a cabo una vez que se hayan introducido todos los reactivos.

Durante la reacción es importante efectuar el control de la presión interna del reactor, mediante la válvula manual de alivio de presión, para asegurar que se mantenga en el valor deseado. Una vez concluido el tiempo de reacción, se apagan los sistemas de calentamiento y agitación, de ser necesario se despresuriza el reactor y se gira a la posición de descarga de productos, se abre cuidadosamente la válvula y se recogen los productos en un embudo de decantación. Para obtener las fases ricas en glicerina y biodiesel completamente separadas, se deja reposar aproximadamente 3 horas, para luego pasar a la purificación del biodiesel.

b.3. Purificación del biodiesel

La fase rica en biodiesel es sometida en primer lugar a un proceso de lavado para retirar los remanentes de metanol, catalizador y jabones que se pudieron haber formado durante la síntesis de biodiesel; para ello se coloca en un embudo de decantación y se añade lentamente agua destilada a aproximadamente 35 °C en una proporción de 2:1 agua-biodiesel, se agita suavemente el embudo unas cuantas veces y se retira el agua; dicho proceso se realiza tantas veces como sea necesario hasta que el agua de lavado tenga un pH cercano a 7 (aproximadamente 10 veces). La figura 13

muestra el primer y último lavado, se observa que el agua pasa de ser turbia a transparente.

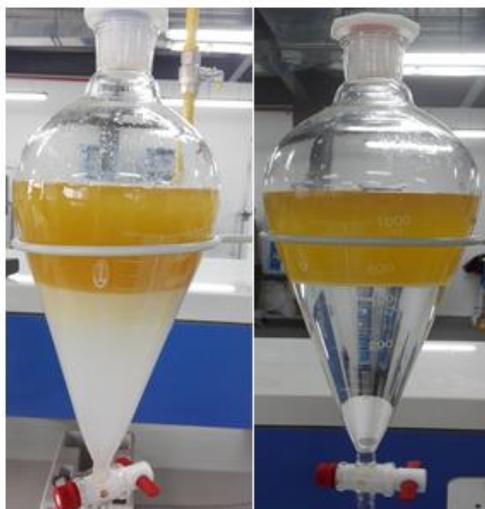


Figura 13. Lavado del Biodiesel

El siguiente paso es secar el biodiesel para retirar el agua remanente de la fase de lavado y los posibles restos de metanol, entonces se vierte el biodiesel en un vaso de precipitación limpio y seco y se introduce en la estufa regulada a 110 °C durante una hora. Para saber si se perdió algo durante el calentamiento se pesa el vaso de precipitación con su contenido antes y después del calentamiento y una vez enfriado a temperatura ambiente en el desecador; si en el primer secado la masa perdida es significativa se introduce nuevamente en la estufa a la misma temperatura pero durante 30 minutos, repitiendo esto hasta que la humedad sea mínima (aproximadamente 5 veces). Finalmente el biodiesel se filtra y almacena en un contenedor hermético.

3.4. Caracterización de biodiesel

3.4.1. Densidad

Según la norma INEN 2482, para la determinación de la densidad del biodiesel se debe emplear el método del hidrómetro descrito en la norma ASTM D1298, sin embargo la ASTM proporciona una metodología alternativa, empleando un instrumento de medida portátil, descrita en la norma ASTM D7777, la cual se emplea en el presente trabajo debido a la disponibilidad del equipo.

Para llevar a cabo dicho método se requiere únicamente del instrumento de medida: Densito 30PX – Mettler Toledo (figura 14) y un solvente para la limpieza del mismo: acetona. Antes de efectuar las mediciones de densidad, es necesario verificar el correcto funcionamiento del Densito, llevando a cabo una “medición de control”, para lo cual se selecciona del menú del instrumento la unidad de medida de peso específico, luego se procede a llenar la celda de medida con agua destilada asegurándose que no haya burbujas de aire en ella, se presiona el botón “ok/meas.” y el aparato efectúa la medición automáticamente, el resultado debe ser 1.000; si la desviación es $\leq 0,0005$ el ajuste está bien y el aparato queda listo para medir, pero si la desviación es $> 0,0005$ se debe ajustar el aparato como se indica en el manual.



Figura 14. Densímetro digital

Para la medición de la densidad respecto a una temperatura de referencia, en este caso 15 °C, independientemente de la temperatura de medida; es necesario determinar un coeficiente de compensación (α), para lo cual se mide la densidad de la muestra a una temperatura (T_1) superior a 15 °C y a una temperatura (T_2) inferior a 15 °C, siendo éstas 20 °C y 13,5 °C respectivamente. Así α se calcula con la ecuación 11:

$$\alpha = \left(\frac{\text{densidad a } T_2}{\text{densidad a } T_1} - 1 \right) / (T_1 - T_2) \quad \text{Ec. 11}$$

Una vez calculado el coeficiente de compensación, éste se introduce en el aparato, accediendo al menú, unidad de medida y seleccionando la opción «Comp. Density», se llenan los campos requeridos y se guarda. Finalmente se efectúa la medición de la muestra de biodiesel, llenando la celda de medida pulsando lentamente el botón de llenado y evitando la formación de burbujas; se presiona la tecla “ok meas”, y de esta manera el instrumento compensa la temperatura automáticamente y devuelve el valor de la densidad a 15 °C. Según la norma se debe efectuar dos medidas consecutivas y reportar el promedio de ambas en kg/m³.

3.4.2. Viscosidad cinemática

Para determinar la viscosidad cinemática del biodiesel a 40 °C se sigue el procedimiento descrito en la norma ASTM D 445, para lo cual se requiere de: viscosímetro calibrado del tipo capilar de vidrio, soporte del viscosímetro, baño de temperatura controlada, cronómetro y un solvente adecuado para limpiar el viscosímetro.

La norma señala que para seleccionar el tamaño y tipo de viscosímetro capilar y conocer los detalles específicos de operación de cada uno, es necesario recurrir al documento D 446 de las *Especificaciones estándar e instrucciones de operación para viscosímetros cinemáticos capilares de vidrio*. Para el presente trabajo se seleccionó el viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos opacos y transparentes (figura 15) por su disponibilidad

en el laboratorio, según el rango de viscosidad esperado ($3,5-5 \text{ mm}^2/\text{s}$) se empleó el viscosímetro No. 100.

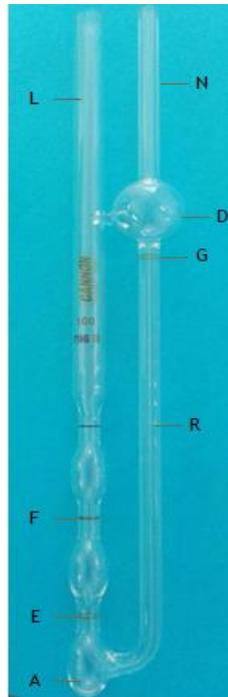


Figura 15. Viscosímetro Cannon- Fenske

Una vez seleccionado el viscosímetro apropiado, se procede a efectuar la medida, para ello se carga la muestra invirtiendo el instrumento de tal manera que el tubo N quede sumergido en la muestra, mientras que por el brazo L se aplica succión hasta que el líquido alcance la marca G, se limpia el tubo N y se voltea el instrumento hacia su posición vertical normal, permitiendo que el líquido fluya a través del tubo capilar R hasta aproximadamente la mitad del bulbo A, entonces se coloca un tapón en L para evitar que el líquido siga fluyendo.

Se coloca el viscosímetro en un baño maría a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sujetándolo de tal forma que se encuentre vertical y el bulbo D esté totalmente sumergido, se deja en esta posición durante 30 minutos para que la muestra alcance la temperatura del baño. Entonces se retira el tapón y se toma el tiempo (t_1) que transcurre mientras el líquido fluye desde la marca E hasta F. Se debe

repetir el procedimiento para efectuar una segunda medición de tiempo de flujo (t_2). Si el tiempo es menor de 200 segundos se debe seleccionar un viscosímetro con un capilar de diámetro más pequeño.

Para calcular la viscosidad cinemática se emplea la ecuación 12:

$$v_{1,2} = C * t_{1,2} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$v_{1,2}$ = valores de la viscosidad cinemática determinada por v_1 y v_2 respectivamente (mm^2/s)

C = constante de calibración del viscosímetro: $0,01423 \text{ mm}^2/\text{s}^2$

$t_{1,2}$ = tiempos de flujo medidos para t_1 y t_2 , respectivamente (s)

Se debe calcular el resultado de la viscosidad cinemática v , como un promedio entre v_1 y v_2 .

3.4.3. Punto de inflamación

Según la norma ASTM D93 la determinación del punto de inflamación se lleva a cabo mediante el equipo Pensky-Martens de copa cerrada (figura 16). Antes de empezar se debe limpiar y secar todas las partes de la copa de ensayo y sus accesorios, para tener la seguridad de que todos los solventes utilizados para limpiar el equipo ya han sido removidos; asegurarse de que el equipo se encuentre sobre un nivel fijo y libre de corrientes de aire.



**Figura 16. Equipo Pensky-Martens
de copa cerrada**

El procedimiento consiste en llenar la copa con la muestra de ensayo hasta la marca indicada dentro de la copa (se requiere aproximadamente 75 ml). Luego se ensambla ésta dentro del equipo, teniendo cuidado de que el dispositivo de cierre esté debidamente enganchado, se inserta el termómetro dentro de su sostenedor y se enciende la llama de ensayo ajustando su diámetro de 3,2 mm a 4,8 mm. El calor debe ser aplicado de tal manera que el incremento de temperatura se realice a una velocidad de 5°C a 6 °C/min; mientras que la agitación se debe mantener a una velocidad entre 90rpm y 120rpm, agitando en una sola dirección.

Debido a que para el biodiesel el punto de inflamación esperado es superior a los 110 °C, según la norma, la fuente de ignición se debe aplicar cuando la temperatura de la muestra esté $23\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ inferior al punto de inflamación esperado, a cada incremento de temperatura de 2 °C. Entonces se registra como punto de inflamación observado, la lectura de la temperatura observada en el equipo al momento en que la fuente de encendido ocasiona un punto distinto en el interior de la copa de ensayo (aparece una llama y se propaga instantáneamente sobre toda la superficie de la muestra). Cuando el equipo se haya enfriado a una temperatura de manejo menor a 55 °C, retirar la copa de ensayo y limpiar el equipo

Es importante observar y registrar la presión barométrica ambiental al momento del ensayo, cuando la presión difiera de 101,3 kPa, corregir el punto de inflamación como se muestra en la ecuación 13:

$$\text{Punto de inflamación corregido} = C + 0,033(760 - P) \quad \text{Ec. 13}$$

En donde:

C= punto de inflamación observado (°C)

P=presión barométrica de ensayo (mmHg)

Después de la corrección para presión barométrica, redondear la temperatura lo más cercano a 0,5 °C.

3.4.4. Rendimiento de biodiesel

El porcentaje de rendimiento de biodiesel en cada uno de los ensayos efectuados según el plan de experimentación detallado en la tabla 10, se obtiene al relacionar la cantidad de biodiesel obtenido (después de la etapa de purificación) con la cantidad de aceite de palma empleado para la reacción, usando la ecuación 14. (Verma & Sharma, 2016).

$$\text{Rendimiento de Biodiesel}(\%) = \frac{\text{Biodiesel (g)}}{\text{Aceite empleado (g)}} * 100 \quad \text{Ec. 14}$$

3.4.5. Contenido de ésteres

Para la determinación cualitativa y cuantitativa de los ésteres metílicos de las muestras de biodiesel obtenidas se emplea el método de normalización de áreas, que consiste en relacionar el área de cada componente (cada pico del cromatograma) con el área total del

cromatograma y de esta manera obtener una concentración relativa de cada metil éster.

El equipo analítico empleado para dicho fin, es un cromatógrafo de gases PerkinElmer Clarus[®] 680 con sistema de inyección automático, acoplado a un espectrómetro de masas PerkinElmer Clarus[®] SQ 8 T (figura 17). La separación se llevó a cabo en una columna capilar Zebron[™] ZB-5MS (30 m x 0.25mm, 0.25 µm de espesor de película). Las condiciones de operación empleadas en el cromatógrafo de gases se muestran en la tabla 13.



Figura 17. Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (GC/MS)

Tabla 13.

Condiciones cromatográficas

Parámetro	Condiciones
Gas portador	Helio caudal: 1,5 ml/min
Temperatura horno	120°C – 300°C a 10°C/min

CONTINÚA 

Temperatura inyector y detector	250 °C
Relación de división	1:10
Volumen de muestra	1 μ L, de una muestra preparada disolviendo 1 μ L de biodiesel en 1000 μ L de acetona
Espectrómetro de masas	Retraso del disolvente: 4.5 min Escaneo: 50-550 m/z.
Método de integración	Se integraron los picos entre 4,5-12 minutos

Fuente: (Ali Saqib et al., 2011)

a. Determinación de contenido de ésteres

La sumatoria de las áreas de los 7 picos cromatográficos detectados, fue usada como una medida relativa del contenido total de FAMES (variable respuesta) en las 16 muestras de biodiesel; esto debido a que, para cada uno de los ensayos, la metodología de obtención es idéntica, se usó el mismo volumen de aceite proveniente de un solo lote de producción, y que además la cantidad de muestra inyectada al cromatógrafo de gases es igual.

De esta manera, si en determinada muestra la sumatoria de áreas resulta ser mayor que el resto de ensayos, tomando en cuenta que el tamaño de los picos se corresponde con la cantidad de compuesto presente, se puede concluir entonces que para dicho ensayo se obtuvo mayor cantidad de metil ésteres, o dicho de otra forma se obtuvo “mayor conversión” de triglicéridos a ésteres, pudiendo seleccionar así el mejor tratamiento.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización del aceite de palma

4.1.1. Densidad

La densidad a 25 °C del aceite de palma DANOLIN FRI 3317, obtenida mediante la metodología descrita en el apartado 3.2.1., es 0,9094 g/ml. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 14. El valor obtenido es útil para el cálculo de la relación molar alcohol: aceite tal como se muestra en 3.3.4.1.

Tabla 14.

Resultados de la Densidad del aceite de palma

Ensayo 1	Ensayo 2
$\rho_{relativa\ 1} = 0,9120$	$\rho_{relativa\ 2} = 0,9121$
$\rho_{relativa\ prom.} = 0,9120$	
$\rho_{25^{\circ}C} = 0,9094\ g/ml$	

4.1.2. Acidez

El porcentaje en peso de la acidez obtenido según la norma descrita en 3.2.2 es de 0,060 %, los resultados de los experimentos efectuados se detallan a continuación, en la tabla 15.

Tabla 15.**Resultados de la Acidez del aceite de palma**

Ensayo 1	Ensayo 2
$A_1 = 0,061 \text{ \%p/p}$	$A_2 = 0,059 \text{ \%p/p}$
$A_{prom.} = 0,060 \text{ \%p/p}$	

La determinación de este parámetro es importante debido a que, para obtener un buen rendimiento y calidad de biodiesel mediante la reacción de transesterificación con catalizador básico, se requiere que el contenido de ácidos grasos libres del aceite sea menor a 0,5 % p/p. El ensayo permitió establecer que el aceite DANOLIN FRI 3317 es apto para la síntesis de biodiesel, pues su acidez está muy por debajo del valor recomendado.

4.1.3. Humedad

El porcentaje de humedad del aceite de palma determinado según lo establecido en el apartado 3.3, es de 0,018 %p/p. Este parámetro junto con la acidez, definen la calidad del aceite, según lo argumentado en 2.4.5.4.1, un contenido de agua superior a 0,06 %p/p favorece la saponificación y por ende disminuye el rendimiento del biodiesel. Por lo tanto, la humedad del aceite DANOLIN FRI 3317 no afecta la reacción de transesterificación. En la tabla 16 se detalla de las mediciones efectuadas.

Tabla 16.**Resultados de la humedad del aceite**

Ensayo 1	Ensayo 2
$P_1 = 0,0177 \text{ \%p/p}$	$P_2 = 0,0180 \text{ \%p/p}$
$P_{prom.} = 0,018 \text{ \%p/p}$	

4.2. Caracterización del biodiesel de “referencia”

4.2.1. Rendimiento

El rendimiento del biodiesel de “referencia” se calculó usando la ecuación 14; para el proceso se emplearon 800 ml de aceite de palma como materia prima, obteniendo 768,96 ml de biodiesel purificado, con un rendimiento de 96,12 %.

4.2.2. Densidad

Se determinó en primera instancia el coeficiente de compensación de temperatura ($\alpha * 1000$), midiendo la densidad de la muestra de biodiesel por triplicado a 13,5 °C y 20 °C. El valor obtenido fue de 1,763. Los resultados se muestran en la tabla 17.

Tabla 17.

Resultados del coeficiente de compensación de temperatura para la densidad del Biodiesel

Densidad a $T_1=20\text{ °C}$		Densidad a $T_2=13,5\text{ °C}$	
(g/cm^3)		(g/cm^3)	
1	0,8726	1	0,8826
2	0,8725	2	0,8827
3	0,8728	3	0,8826
$\rho_{prom.} = 0,8726\text{ g}/\text{cm}^3$		$\rho_{prom.} = 0,8826\text{ g}/\text{cm}^3$	
$\alpha = 0,001763$			
$\alpha * 1000 = 1,763$			

Se efectuó las mediciones de densidad de la muestra por duplicado, usando de coeficiente de compensación de temperatura; obteniéndose un promedio de $0,88065\text{ g}/\text{cm}^3$ o $880,65\text{ Kg}/\text{m}^3$ (tabla 18), valor que cumple con

los requerimientos de la norma NTE INEN 2482, la cual establece que la densidad del biodiesel a 15 °C debe estar entre 860-900 Kg/m³.

Tabla 18.

Resultados de la densidad del Biodiesel de “referencia”

Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
$\rho_{15^{\circ}\text{C}} = 0,8806 \text{ g/cm}^3$	$\rho_{15^{\circ}\text{C}} = 0,8807 \text{ g/cm}^3$	$\rho_{15^{\circ}\text{C}} = 0,8807 \text{ g/cm}^3$
	$\rho_{15^{\circ}\text{C prom.}} = 0,88065 \text{ g/cm}^3$	
	$\rho_{15^{\circ}\text{C}} = 880,65 \text{ Kg/m}^3$	

4.2.3. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática del biodiesel de “referencia” medida mediante un viscosímetro Cannon-Fenske N° 100 a una temperatura constante de 40 °C, según la metodología de la norma ASTM D445 descrita en 3.4.2, es de 4,471 mm²/s; el cual se encuentra dentro del rango permitido (3,5 - 5 mm²/s) según la norma NTE INEN 2482. Los resultados de las mediciones efectuadas se detallan en la tabla 19.

Tabla 19.

Resultados de la viscosidad cinemática del Biodiesel de “referencia”

Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
$t_1 = 314,4 \text{ s}$	$t_2 = 313,8 \text{ s}$	$t_3 = 314,4 \text{ s}$
$v_{40^{\circ}\text{C}} = 4,4739 \text{ mm}^2/\text{s}$	$v_{40^{\circ}\text{C}} = 4,4653 \text{ mm}^2/\text{s}$	$v_{40^{\circ}\text{C}} = 4,4739 \text{ mm}^2/\text{s}$
	$v_{40^{\circ}\text{C}} = 4,471 \text{ mm}^2/\text{s}$	

4.2.4. Punto de inflamación

El punto de inflamación del biodiesel de “referencia” se midió según lo establecido en la norma ASTM D93, empleando el equipo de ensayo Pensky-Martens de copa cerrada, obteniendo un valor de >150 °C (punto de

inflamación observado). Sin embargo, como la presión atmosférica al momento de la medición no fue de 760 mmHg, se efectuó la corrección con la presión barométrica ambiental de 544,9 mmHg, tal como se muestra en la metodología descrita en 3.4.3, dando como resultado $> 157,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. La tabla 20 muestra las mediciones efectuadas.

Tabla 20.

Resultados del punto de inflamación del Biodiesel de “referencia”

Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
$P_1 = 544,9\text{ mmHg}$	$P_2 = 544,9\text{ mmHg}$	$P_3 = 544,9\text{ mmHg}$
$C_1 > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C_1 > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C_1 > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Punto de inflamación corregido</i> = $157,1\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Punto de inflamación corregido</i> = $157,1\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Punto de inflamación corregido</i> = $157,1\text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Punto de inflamación corregido prom. = $157,1\text{ }^{\circ}\text{C}$</i>		

Según la norma NTE INEN 2982, el punto de inflamación del biodiesel debe ser $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo tanto el biodiesel de “referencia” cumple con dicho requerimiento.

4.2.5. Contenido de ésteres

La composición cualitativa y cuantitativa del biodiesel de “referencia”, se determinó mediante la técnica de cromatografía de gases-espectrómetro de masas (GC/MS), según lo descrito en el apartado 3.4.5. La figura 18 corresponde al cromatograma obtenido, en el cual se destacan los 7 picos más relevantes, correspondientes a los metil ésteres de los ácidos grasos del aceite de palma empleado, tal y como se detalla en la tabla 21. Los componentes fueron identificados a partir del software de coincidencia de la biblioteca NIST (National Institute of Standard and Technology).

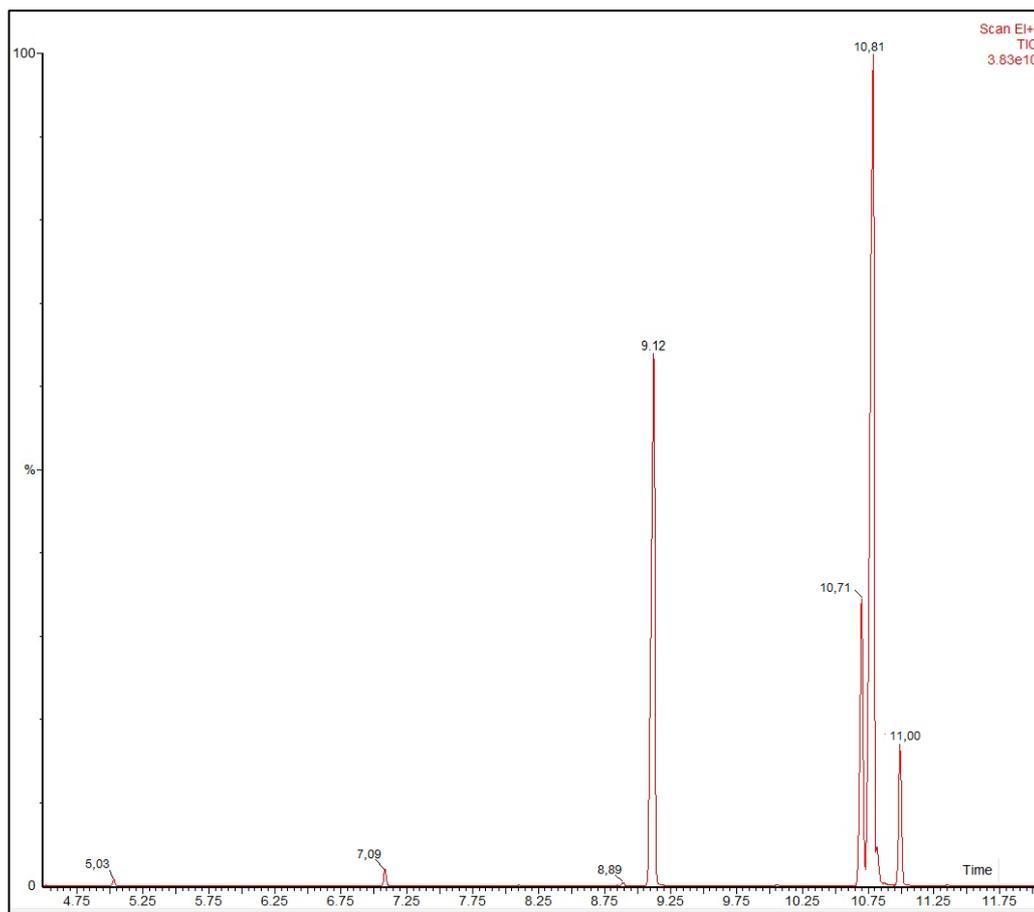


Figura 18. Cromatograma del biodiesel de “referencia”.

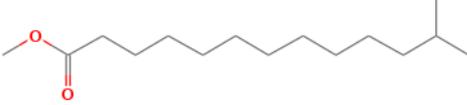
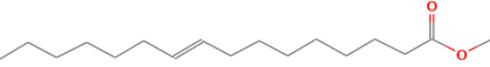
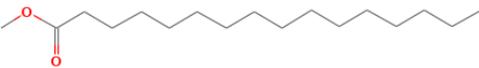
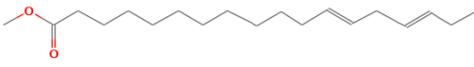
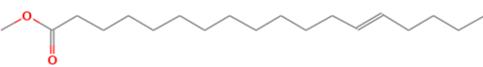
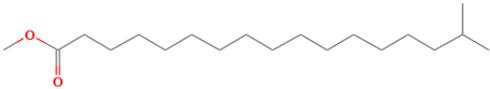
Tabla 21.

FAMES identificados en el biodiesel de “referencia” obtenido del aceite de palma.

Pico	Tiempo de retención (min)	Metil éster identificado	Ácido graso correspondiente
1	5,03	Ácido undecanoico, éster metílico de 10-metilo (C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	Laúrico (C ₁₂ :0)

CONTINÚA



2	7,09	Ácido tridecanoico, éster metílico de 12 - metilo ($C_{15}H_{30}O_2$)	Mirístico (C14:0)
			
3	8,89	9 - Hexadecenoico, éster metílico ($C_{17}H_{32}O_2$)	Palmitoleico (C16:1)
			
4	9,12	Hexadecanoato de metilo ($C_{17}H_{34}O_2$)	Palmítico (C16:0)
			
5	10,71	12, 15- octadecadienoico, éster metílico ($C_{19}H_{34}O_2$)	Linoleico (C18:2)
			
6	10,81	13 - octadecenoico, éster metílico ($C_{19}H_{36}O_2$)	Oleico (C18:1)
			
7	11,00	ácido heptadecanoico, éster metílico de 16-metilo ($C_{19}H_{38}O_2$)	Estearico (C18:0)
			

La composición cuantitativa de los 7 FAMES identificados se determinó mediante el método de normalización de áreas; la tabla 22 muestra el área y altura correspondiente a cada componente, así como la sumatoria total, la última columna corresponde a la concentración relativa de los ésteres en la muestra.

Tabla 22.

Composición cuantitativa de los FAMES del biodiesel de “referencia”

N° de pico	Tiempo de retención	Altura del pico	Área del pico	%Área
1	5,03	297981312	6015287	0,224
2	7,09	752800896	16158852	0,601
3	8,89	141713104	3001548.5	0,112
4	9,12	24521273344	801779072	29,834
5	10,71	12733681664	344618752	12,823
6	10,81	37866180608	1355737984	50,447
7	11,00	6508959232	160143040	5,959
			Σ= 2687454536	

La concentración relativa de cada componente está relacionada con la composición de los ácidos grasos del aceite empleado (ver tabla 11), así el FAME con mayor porcentaje (50,45 %), corresponde al ácido graso de mayor concentración en el aceite, es decir el oleico (42 %); el 29,83 % del cuarto FAME corresponde al ácido palmítico (39,7 %), el 12,82 % al ácido linoleico (12,2%), el 5,95% al ácido esteárico (4,6 %), el 0,60 % al ácido mirístico (0,9 %) y el 0,22% al ácido láurico (0,2%). En la señal cromatográfica no se pudo detectar el FAME correspondiente al ácido graso linolénico pudiendo ser por su baja concentración (< 0,5%), sin embargo se pudo identificar el éster del ácido palmitoleico (pico 3), a pesar de que según (Danec, 2012) el aceite no contenía este ácido graso, no obstante el porcentaje es mínimo (0,11 %).

4.3. Resultados del estudio de los parámetros de reacción

4.3.1. Rendimiento de biodiesel

La tabla 23 muestra el plan experimental llevado a cabo, para cada uno de los 16 ensayos efectuados se detalla la cantidad inicial de aceite de palma empleado, así como el total de biodiesel obtenido después de la etapa de purificación; la última columna corresponde al porcentaje de rendimiento calculado según la ecuación 14.

Tabla 23.

Rendimiento de Biodiesel de los ensayos efectuados.

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Aceite empelado (g)	Biodiesel puro (g)	Rendimiento de Biodiesel (%)
1	75	5	4:1	60	1536,65	476,69	31,02
2	75	1	6:1	30	1525,65	1413,13	93,28
3	75	5	6:1	30	1536,47	1204,13	78,37
4	75	1	4:1	30	1532,27	804,14	52,48
5	55	5	4:1	60	1537,01	1414,83	92,05
6	55	5	4:1	30	1526,09	1396,23	91,49
7	55	1	6:1	30	1535,60	1349,63	87,89
8	55	1	4:1	30	1529,97	1076,79	70,38
9	75	1	6:1	60	1538,61	1319,35	85,75
10	55	5	6:1	60	1525,48	1405,72	92,15
11	75	1	4:1	60	1534,01	1111,08	72,43
12	55	1	6:1	60	1533,72	1443,54	94,12
13	75	5	6:1	60	1537,89	674,47	43,80

CONTINÚA



14	55	5	6:1	30	1532,90	1470,51	95,93
15	75	5	4:1	30	1521,02	710,30	46,69
16	55	1	4:1	60	1537,11	1093,80	71,16

Los ensayos 1, 3, 13 y 15 cuyo rendimiento de Biodiesel es bajo, 31,02 %, 43,80 %, 46,69 % y 52,48 % respectivamente, corresponden a aquellos en los que se presenci6 la formaci6n de una fase de aspecto jabonoso en la etapa de lavado; esto probablemente debido a que las condiciones severas de temperatura y presi6n (75 °C y 5 atm) independientemente de la relaci6n molar y el tiempo de reacci6n, favorecieron la reacci6n secundaria de saponificaci6n, disminuyendo la cantidad de biodiesel puro obtenido y consecuentemente el rendimiento del proceso. En este grupo de ensayos los mayores rendimientos se obtuvieron a mayor relaci6n molar y menor tiempo.

Por otro lado, de forma general los mejores rendimientos se obtuvieron al efectuar la reacci6n a 55°C e incrementar la presi6n de 1 atm a 5 atm, esto se puede apreciar al comparar los ensayos 16-5, 8-6 y 7-14 cuyos rendimientos incrementan de 71,16 % a 92,05 %, 70,38 % a 91,49 % y 87,89 % a 95,93% respectivamente. Sin embargo, en el tratamiento con relaci6n molar 6:1 y 60 minutos el rendimiento es mayor a 1 atm (94,12% frente a un 92,15 %). Esto indica que la reacci6n de transesterificaci6n se ve favorecida al incrementar la presi6n, pues se genera mayor cantidad de biodiesel, no obstante la calidad de dicho producto se verificará posteriormente mediante cromatografía de gases, para definir con certeza el mejor tratamiento.

Al mantener fijo un factor a la vez, no se logra evidenciar con facilidad el efecto que tienen los demás factores en el rendimiento de biodiesel; por ello se obtuvo mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.11 una gráfica de interacci6n de variables (ver figura 19), la cual muestra como se ve afectado el rendimiento en las distintas combinaciones de variables y al modificar los niveles en estudio.

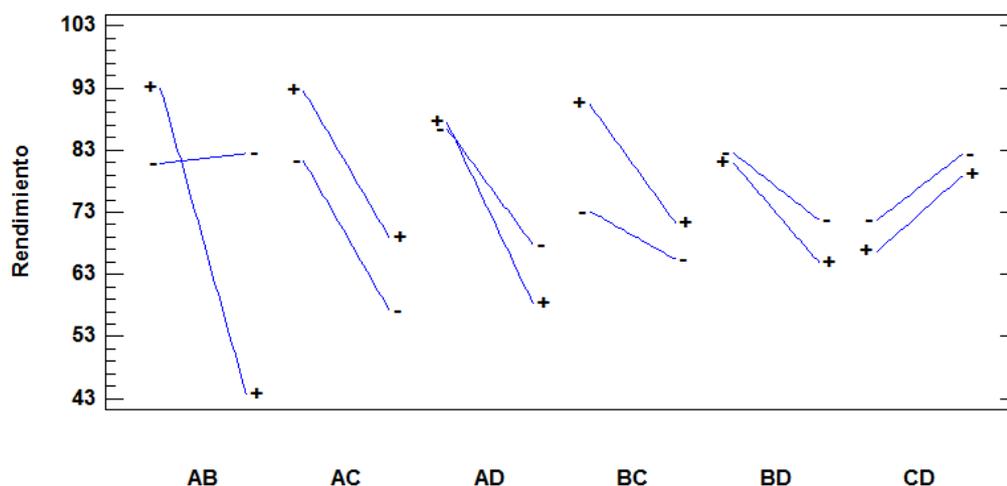


Figura 19. Efectos de la interacción de factores en el rendimiento de biodiesel.

En la interacción de factores como se indica en la figura 19, AB (temperatura-presión), presenta un mayor rendimiento de biodiesel con la combinación $A^- B^+$, (55 °C y 5 atm), mientras que el rendimiento más bajo corresponde a la combinación $A^+ B^+$ (75 °C y 5 atm), corroborando lo expuesto anteriormente. Para los factores AC (temperatura-relación molar), se obtiene mejores resultados al tener un nivel bajo de temperatura (A^-) con un nivel alto de relación molar (C^+), y bajo rendimiento al tener $A^+ C^-$. Si se analiza la interacción AD (temperatura-tiempo), se puede seleccionar la combinación $A^- D^-$ o $A^- D^+$ ya que ambas dan prácticamente el mismo rendimiento, sin embargo $A^+ D^+$ proporciona bajos rendimientos.

En la interacción BC (presión-relación molar), se observa que el efecto de incrementar C es positivo (mayor rendimiento) siempre y cuando B se encuentre en su nivel bajo (1 atm), porque si B está en su nivel alto (5 atm) ocurre un efecto negativo. Para BD (presión-tiempo) se tiene que la combinación de factores en sus niveles bajos, dan mejores rendimientos que en sus niveles altos, no obstante no existe gran diferencia entre $B^- D^-$ y $B^- D^+$. En cuanto respecta a CD (relación molar-tiempo), se muestra que $C^+ D^-$ y $C^- D^-$ dan el mayor y menor rendimiento respectivamente.

4.3.2. Caracterización de biodiesel de los ensayos efectuados

Los resultados de la caracterización de las 16 muestras de biodiesel, efectuada con el fin de determinar si éstos satisfacen los requerimientos de calidad de la norma NTE INEN 2482:2009 en cuanto respecta a: densidad, viscosidad y punto de inflamación, se muestran a continuación. Además se analiza la influencia de los factores y sus niveles en dichas propiedades.

a. Densidad

La densidad de las muestras de biodiesel fue determinada empleando el densímetro digital Densito 30PX según lo descrito en la metodología (3.4.1) y utilizando el coeficiente de compensación de temperatura $\alpha * 1000 = 1,763$. Como se evidencia en la tabla 24 los valores de densidad de las 16 muestras de biodiesel no presentan una variabilidad significativa entre ellos y todos cumplen con el requerimiento de la norma NTE INEN 2482:2009, que establece que la densidad debe estar entre 860-900 Kg/m³, por lo tanto la densidad no constituye, en este trabajo, un parámetro relevante para definir el mejor tratamiento.

Tabla 24.

Densidad del biodiesel de los ensayos efectuados

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Densidad (Kg/m ³)
1	75	5	4:1	60	893,90
2	75	1	6:1	30	882,27
3	75	5	6:1	30	889,37
4	75	1	4:1	30	886,13
5	55	5	4:1	60	885,60
6	55	5	4:1	30	886,60

CONTINÚA



7	55	1	6:1	30	882,77
8	55	1	4:1	30	886,30
9	75	1	6:1	60	881,50
10	55	5	6:1	60	882,23
11	75	1	4:1	60	884,07
12	55	1	6:1	60	881,87
13	75	5	6:1	60	888,17
14	55	5	6:1	30	882,03
15	75	5	4:1	30	891,87
16	55	1	4:1	60	884,80

Estos resultados se debe a que para la síntesis de biodiesel se empleó el mismo aceite proveniente de un solo lote y que además la metodología de purificación fue idéntica para los 16 ensayos; lo cual concuerda con lo expuesto por (Predojevic, Z., 2008, citado en (Dinis & Pardal, 2012)), que menciona que esta propiedad está determinada básicamente por el aceite vegetal empleado como materia prima y, en cierta medida, por las etapas de purificación aplicadas al producto.

b. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática de las 16 muestras de biodiesel fue medida mediante un viscosímetro Cannon-Fenske N° 100, siguiendo la metodología descrita en 3.4.2, la tabla 25 resume los resultados obtenidos. Basado en la norma NTE INEN 2482:2009, la cual establece que la viscosidad del biodiesel debe estar 3,5 - 5 mm²/s, los ensayos 1, 3, 4, 6, 8, 13, y 15 no cumplen con los parámetros de calidad, por lo que es importante determinar cuáles fueron los factores y niveles que influyeron en dichos resultados.

Tabla 25.

Viscosidad cinemática del biodiesel de los ensayos efectuados

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Viscosidad (mm ² /s)
1	75	5	4:1	60	6,95
2	75	1	6:1	30	4,39
3	75	5	6:1	30	5,40
4	75	1	4:1	30	5,34
5	55	5	4:1	60	4,93
6	55	5	4:1	30	5,35
7	55	1	6:1	30	4,49
8	55	1	4:1	30	5,40
9	75	1	6:1	60	4,43
10	55	5	6:1	60	4,44
11	75	1	4:1	60	4,77
12	55	1	6:1	60	4,47
13	75	5	6:1	60	5,48
14	55	5	6:1	30	4,35
15	75	5	4:1	30	6,45
16	55	1	4:1	60	4,79

Por esto se realizó un análisis de varianza mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II (tabla 26); el cual indica que 4 efectos: temperatura, presión, relación molar y la interacción entre temperatura-presión, son estadísticamente significativos pues tienen un valor-p menor que 0.05, con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 26.

Análisis de varianza para la viscosidad cinemática

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A: Temperatura	1,55626	1	1,55626	27,30	0,0034
B: Presión	1,73581	1	1,73581	30,45	0,0027
C: Relación molar	2,66506	1	2,66506	46,76	0,0010
D: Tiempo	0,0517562	1	0,0517562	0,91	0,3844
AB	1,84281	1	1,84281	32,33	0,0023
AC	0,0742562	1	0,0742562	1,30	0,3054
AD	0,0637562	1	0,0637562	1,12	0,3386
BC	0,138756	1	0,138756	2,43	0,1794
BD	0,124256	1	0,124256	2,18	0,1998
CD	0,104006	1	0,104006	1,82	0,2347
Error total	0,284981	5	0,056996		
Total	8,64169	15			
R-cuadrada = 96.7023 %; Error estándar del est. = 0,238739					

La figura 20 muestra el efecto del factor que no interactúa con ningún otro: C (relación molar); como se puede apreciar, la viscosidad del biodiesel se ve afectada al emplear niveles bajos de C (4:1 metanol: aceite), pues a esta condición se supera el rango permitido en la norma de calidad, como se muestra en la tabla 26, ensayos 4, 6, 8 y 15.

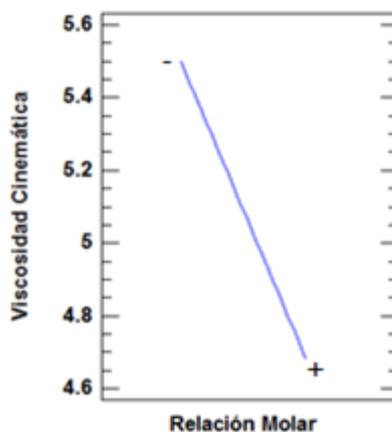


Figura 20. Efecto de relación molar en la viscosidad cinemática de biodiesel.

El análisis de los factores (A y B) se obtiene de la gráfica de interacción (figura 21), debido a la prioridad de las interacciones sobre los efectos principales. Como se puede visualizar al tener un nivel bajo de A (55°C), se pueden utilizar los niveles alto o bajo de B (1 o 5 atm) porque ambos logran prácticamente los mismos resultados de viscosidad; no obstante, al trabajar con el nivel alto de temperatura (75°C), para satisfacer los requerimientos de la norma de calidad se debe necesariamente trabajar con el nivel bajo de B, es decir 1 atm.

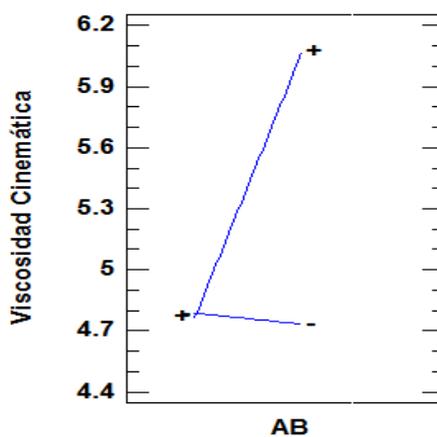


Figura 21. Efecto de temperatura-presión en la viscosidad de biodiesel.

c. Punto de Inflamación

El punto de inflamación del biodiesel de cada uno de los 16 ensayos, se cuantificó empleando el equipo de ensayo Pensky-Martens de copa cerrada, según la metodología descrita en 3.4.3; para todas las muestras se obtuvo un punto de inflamación superior a 157,1 °C, cumpliendo con la norma NTE INEN 2482:2009 que establece que el biodiesel debe tener un punto de inflamación mínimo de 120 °C, por lo tanto, para este trabajo, ésta propiedad no resulta relevante al momento de seleccionar el mejor tratamiento. Sin embargo, es importante mencionar que el alto punto de inflamación obtenido revela que no existen remanentes de metanol en las muestras y por tanto el proceso de purificación efectuado fue efectivo.

4.3.3. Contenido de ésteres

El contenido cualitativo y cuantitativo de los FAMEs presentes en cada una de las 16 muestras de biodiesel obtenidas según el plan de experimentación, se determinó mediante cromatografía de gases-espectrómetro de masas (GC/MS), según lo descrito en 3.4.5 (ver tabla 13). Los 16 cromatogramas obtenidos (ANEXO A) son similares al del biodiesel de “referencia” (ver figura 18), en todos se detectaron siete picos relevantes, correspondientes a los compuestos detallados en la tabla 21, pues el tiempo de retención es el mismo; la diferencia entre cada ensayo es el tamaño de los picos que se corresponde con la cantidad de compuesto presente en la muestra.

La composición relativa de los ésteres presentes en cada una de las muestras siguen el mismo esquema descrito en la tabla 22 y se muestran a detalle en el ANEXO A. En la tabla 27 se resume los resultados obtenidos de la variable respuesta (área total de FAMEs) para el estudio estadístico y la determinación de las mejores condiciones de reacción.

Tabla 27.

Área total de FAMEs de los ensayos efectuados

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo de reacción (min)	Área total de metil ésteres
1	75	5	4:1	60	3188660850
2	75	1	6:1	30	4125448711
3	75	5	6:1	30	3950696335
4	75	1	4:1	30	1634945107
5	55	5	4:1	60	4742538875
6	55	5	4:1	30	2585315474
7	55	1	6:1	30	2489986609
8	55	1	4:1	30	1418551197
9	75	1	6:1	60	2040604599
10	55	5	6:1	60	3565887426
11	75	1	4:1	60	1412674661
12	55	1	6:1	60	3231908681
13	75	5	6:1	60	2990584394
14	55	5	6:1	30	3324401472
15	75	5	4:1	30	3744749811
16	55	1	4:1	60	2423654176

En función del área total de metil ésteres, las mejores condiciones de reacción, en orden decreciente, son: 5, 2, 3, 15 y 10; de los cuales se descartan el 3 y 15 pues a pesar de su alto contenido de FAMEs, su proceso de producción genera bajos rendimientos de biodiesel, 52,48 % y 46,69 % (ver tabla 23), además su viscosidad cinemática, 5,40 y 6,45 mm²/s, supera

el límite permitido por la norma de calidad (ver tabla 25). Por otro lado los 3 peores tratamientos en este estudio son el 8, 11 y 4 con contenidos de ésteres aproximadamente 3 veces menores al mejor ensayo, y con rendimientos de 70,38 %, 72,43 % y 78,37 % respectivamente (ver tabla 23); de ellos el 11 es el único que cumple con el requerimiento de viscosidad cinemática (ver tabla 25).

El área total del cromatograma del mejor ensayo (4742538875), que representa una medida relativa del contenido de ésteres en la muestra, resultó ser mayor que la del biodiesel de "referencia" (2687454536), por lo que se puede establecer que las condiciones: 55 °C, 5 atm, relación molar 4:1 y 60 minutos generan mejores resultados que las condiciones convencionales: 55 °C, 1 atm, relación molar 6:1 y 60 minutos; evidenciando que al incrementar la presión de 1 atm a 5 atm, se puede reducir la cantidad de metanol (reduciendo los costos de materia prima) de 442, 65 ml a 295,10 ml obteniéndose mayor cantidad de FAMEs.

Un aspecto importante que amerita destacar es que, a pesar de que el ensayo 12 tiene las mismas condiciones de reacción que el biodiesel de "referencia", el área es mayor (3231908681); lo cual se puede atribuir al tipo de reactor empleado, ya que el que se usó para efectuar los 16 ensayos (ver figura 8), evita pérdidas de metanol a lo largo del proceso, al ser un sistema completamente cerrado, además de que proporciona un mejor control de parámetros como agitación, presión y temperatura, lo que contribuye a obtener mejores resultados que el sistema mostrado en la figura 7.

4.4. Resultados del diseño experimental

Los parámetros de reacción significativos en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de palma, dentro de los niveles establecidos (ver tabla 9) y en función del área total de metil ésteres, se determinó mediante un análisis de varianza obtenido a través del software STATGRAPHICS Centurion XVI.II; como se muestra en la tabla 28, cinco efectos tienen un valor-p menor

que 0.05 y un valor $F_{\text{calculado}}$ mayor al $F_{\text{tabulado}}=6,61$, indicando que con un nivel de confianza del 95.0%, son estadísticamente significativos. Por lo tanto las hipótesis nulas de B, C, AD, BC y CD planteadas en 3.3.3 son rechazadas, pues los efectos de los niveles o interacción entre ellos no son iguales a cero, mientras que las hipótesis de A, D, AB, AC y BD son aceptadas.

Tabla 28.

Análisis de varianza para el área total de metil ésteres

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A: Temperatura	3,21447E16	1	3,21447E16	0,25	0,6408
B: Presión	5,48143E18	1	5,48143E18	41,98	0,0013
C: Relación molar	1,33307E18	1	1,33307E18	10,21	0,0241
D: Tiempo	7,70337E15	1	7,70337E15	0,06	0,8177
AB	5,72075E13	1	5,72075E13	0,00	0,9841
AC	1,82213E17	1	1,82213E17	1,40	0,2906
AD	3,96183E18	1	3,96183E18	30,34	0,0027
BC	1,87535E18	1	1,87535E18	14,36	0,0128
BD	1,24952E17	1	1,24952E17	0,96	0,3729
CD	1,25114E18	1	1,25114E18	9,58	0,0270
Error total	6,52818E17	5	1,30564E17		
Total	1,49027E19	15			
R-cuadrada = 95,6195 %; Error estándar del est. = 3.61336E8					

Una vez identificados los parámetros de reacción estadísticamente significativos, debido a que todos los factores (A, B, C y D) presentan al menos una interacción y éstas tiene prioridad con respecto a los efectos principales (Gutiérrez & De la Vara, 2012); se analiza las gráficas de interacción de AD, BC y CD, figura 22, obtenidas mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II.

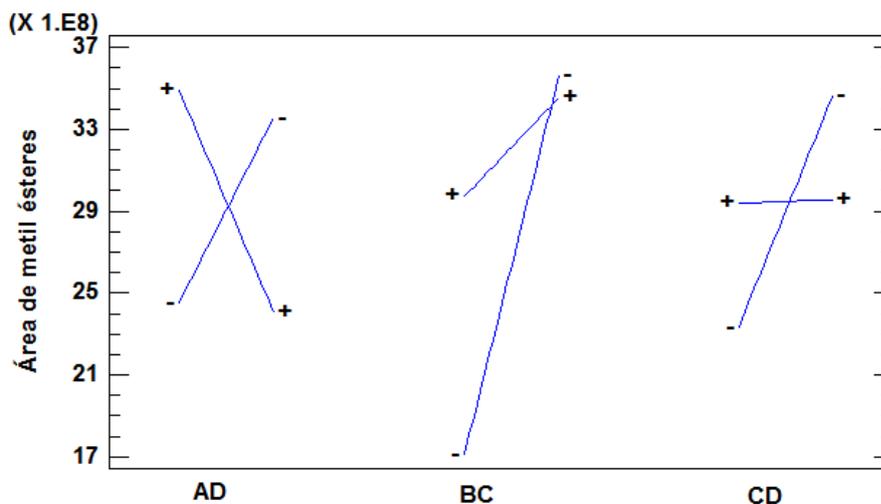


Figura 22. Efecto de la interacción de factores estadísticamente significativos en el área total de metil ésteres.

Para la interacción AD (temperatura-tiempo), se observa que el efecto de incrementar D es positivo (mayor área) siempre y cuando A se encuentre en su nivel bajo, porque si A está en su nivel alto ocurre un efecto negativo, de esta manera los mejores niveles para AD son: A⁻ D⁺; se aprecia además que si se tiene alta temperatura se obtienen mejores resultados a 30 minutos de reacción. Estos efectos ratifican los obtenidos con la variable rendimiento (ver tabla 23), ya que los más altos rendimientos se obtuvieron con 55°C y 60 minutos, así mismo a 75°C se obtuvo mayor cantidad de biodiesel en los ensayos efectuados en menor tiempo de reacción.

Los resultados concuerdan con los expuestos por (Dinis & Pardal, 2012) (Verma & Sharma, 2016) que establecen que a temperaturas de reacción elevadas, la viscosidad del aceite disminuye generando una mejor mezcla entre el metanol y el aceite, así como una rápida separación de la glicerina del biodiesel; lo que da lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a un tiempo de reacción más corto. Sin embargo también se favorecen reacciones secundarias como la de saponificación o la hidrólisis de los FAMES a sus correspondientes ácidos grasos generando bajos rendimientos de biodiesel.

El punto extremo más bajo con respecto a la escala de área de metil ésteres, corresponde a la combinación B⁻ C⁻ (1 atm y 30 min), que independientemente de la temperatura y tiempo proporcionan resultados desfavorables, como se muestra en la tabla 27, ensayos 4, 8, 11 y 16; esto se debe a que la relación molar 4:1 metanol: aceite, no es suficiente para desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación hacia la derecha evitando la reacción reversible (ver figura 5); por lo tanto y en concordancia con otros estudios (Moradi, G. et al., 2013) (Verma & Sharma, 2016) para obtener los resultados deseados, se deberían emplear relaciones de 6:1 metanol: aceite.

No obstante, el incremento de la presión de reacción de 1 a 5 atm, confiere buenos resultados en los ensayos efectuados para C⁻ (4:1); de hecho el mejor tratamiento obtenido en función del área total de metil ésteres corresponde al ensayo efectuado a 5 atm y 4:1 metanol: aceite. Esto debido a que al aumentar la presión de trabajo durante la reacción, se incrementa la cantidad de metanol disuelto en la fase líquida, favoreciendo la reacción de transesterificación.

En cuanto respecta a la interacción entre los parámetros CD (relación molar-tiempo), se puede apreciar que la mejor alternativa es tener alta relación molar y bajo tiempo para la mayor parte de tratamientos, mientras que se obtiene bajo contenido relativo de FAMES cuando se trabaja con los niveles bajos C⁻ D⁻. Cuando D se encuentra en su nivel alto, se obtienen prácticamente los mismos resultados con C⁻ y C⁺.

A partir del análisis efectuado tomando en consideración la concentración relativa de FAMES, el rendimiento de biodiesel y las propiedades fisicoquímicas: densidad, viscosidad y punto de inflamación; se establece que las dos condiciones más favorables para la obtención de biodiesel a partir de aceite de palma son: 55°C, 5 atm, 4:1 metanol: aceite, 60 minutos (ensayo 5) y 75°C, 1 atm, 6:1 metanol: aceite, 30 minutos (ensayo 2). La primera con la ventaja de emplear menos metanol pero mayor presión y la segunda menor tiempo pero mayor temperatura.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- La caracterización físico-química del aceite de palma DANOLIN FRI 3317 muestra que es apto para la síntesis de biodiesel vía catálisis homogénea, porque cumple con los requerimientos de humedad (0,018 % p/p) y acidez (0,06 % p/p); consideradas como propiedades críticas para este proceso, debido a que si se supera los valores recomendados ($< 0,06$ %p/p y $< 0,5$ %p/p respectivamente) se promueve la reacción de saponificación y consecuentemente una menor conversión a biodiesel.
- Las condiciones óptimas de reacción para la síntesis de biodiesel vía catálisis homogénea a partir de aceite de palma, determinadas mediante un diseño factorial 2^4 , en función del área total de metil ésteres, son: 55°C, 5atm, 4:1 metanol: aceite y 60 minutos de reacción; condiciones que evitan el uso excesivo de metanol en comparación con el método de obtención tradicional, por lo que podría constituir una alternativa favorable para la producción de biodiesel a escala industrial.
- Se revelaron dos alternativas promisorias para la producción de biodiesel: la primera con el mayor contenido relativo de FAMEs a: 55°C, 5atm, 4:1 metanol: aceite y 60 minutos (ensayo 5); y la segunda cuya área total de metil ésteres es menor pero con mejores propiedades en cuanto a densidad y viscosidad cinemática a: 75°C, 1atm, 6:1 metanol: aceite y 30 minutos (ensayo 2).

- El biodiesel de “referencia” cumple con las especificaciones de: densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación de la norma NTE INEN 2482:2009, sin embargo, su contenido relativo de metil ésteres (área total del cromatograma), resultó ser inferior al de los ensayos considerados como los mejores (2 y 5) dentro del plan experimental; e incluso menor a la del ensayo efectuado a las mismas condiciones (12), esto demuestra que a pesar de las medidas aplicadas en el reactor de vidrio, existen fugas de metanol durante el proceso y que no hay un buen control de variables como temperatura, agitación, etc.
- Los factores y sus correspondientes interacciones que influyen en el contenido relativo de metil ésteres (área total del cromatograma) son: presión, relación molar, temperatura-tiempo, presión-relación molar y relación molar-tiempo; mientras que: temperatura, tiempo, temperatura-presión, temperatura-relación molar y presión-tiempo no presentan efectos significativos sobre la variable respuesta, por lo tanto se rechaza la hipótesis de la investigación.
- En la caracterización de las 16 muestras de biodiesel se determinó que los valores de densidad y punto de inflamación no presentan valores con variación significativa entre ellos y que todos cumplen con la norma de calidad NTE INEN 2482:2009. Sin embargo, para la viscosidad cinemática, 7 de los 16 ensayos no cumplen con los requerimientos de dicha norma, se determinó que los parámetros con efecto negativo (incremento de la viscosidad) son: relación molar 4:1 (C⁻), y la interacción 75 °C-5 atm (A⁺B⁺).

5.2. Recomendaciones

- Efectuar un estudio minucioso de la reacción para obtener metóxido de sodio a partir de hidróxido de sodio y metanol, con miras a determinar si se genera algún producto secundario que pueda afectar el proceso de obtención de biodiesel.
- Tomando en consideración las mejores condiciones de reacción reportadas en este trabajo, llevar a cabo un estudio comparativo con el empleo de reactivos de menor pureza, con el fin de reducir los costos de producción.
- Descartar aquellos parámetros que se encontraron no significativos para reducir el número de factores de estudio y efectuar al menos dos réplicas de los ensayos, que permita sustentar de mejor manera los resultados obtenidos.
- Adquirir un estándar interno que permita cuantificar de manera más precisa el contenido de ésteres de las muestras de biodiesel, el estándar recomendado en la norma EN 14103 es el éster metílico del ácido nonadecanoico (FAME C19).
- Efectuar un estudio económico que permita establecer el costo/beneficio a nivel industrial del empleo de las condiciones de reacción no convencionales propuestas en este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, S., Tariq, M., Ahmad, F., Ahmad, M., Zafar, M., Khalid, N., & Ajab, M. (2011). Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology* 92, 336-341.
- Álvarez, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico- tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía Informan N° 359*, 63-89.
- ANCUPA . (2015). *Informativo 2015*. Quito.
- Aracil, J., Bouaid, A., Vázquez, R., & Matinez, M. (2016). Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. *Fuel* xxx.
- Arias, A. (2012). *Obtención de Biodiesel a partir de aceites comestibles vegetales usados (ACVUs), como una alternativa para el reciclaje de material de desecho altamente contaminante para el medioambiente. . (Tesis)*. Ambato: Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.
- Ariza, P., Castro, E., Guarín, S., Tarazona, S., & Topía, N. (2012). *Estudio de prefactibilidad para la producción de biodiesel a partir de aceite de higuera*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Atkins, P., & de Paula, J. (2008). *Química Física*. Buenos Aires: MEDICA panamericana.
- Benjumea, P., Agudelo, J., & Ríos, L. (2009). *Biodiesel: producción calidad y caracterización*. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Bulla, E. (2014). *Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Campus, M., & Marcos, F. (2001). *Biodiesel Handling and Use Guidelines NREL*. Los Biocombustibles.
- Clavijo, C. (2014). *Catálisis Homogénea*. Facultad de Ciencias aplicadas a la Industria. Universidad de Cuyo .
- Correa, R. (17 de Septiembre de 2012). *Agencia Internacional de la Energía* . Recuperado el 6 de Diciembre de 2016, de Decreto N° 1303. Obtenido de

:https://www.iea.org/media/pams/ecuador/PAMs_Ecuador_blendinganadate2012.pdf

- Danec. (14 de abril de 2012). Ficha Técnica Aceite DANOLIN FRI 3317. Quito, Ecuador.
- Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Oil Chem Soc*, 1263-1271.
- Díaz, A. (2009). *Diseño estadístico de experimentos* (2da ed.). Medellín: Universidad de Antioquia.
- Díaz, J. (2006). *Mecánica de los Fluidos e Hidráulica*. Cali: Universidad del Valle.
- Dinis, A., & Pardal, V. (2012). *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis*. Badajoz: Universidad de Extremadura. Departamento de Ingeniería Química y Química Física.
- Durán, S., Torres, J., & Sanhueza, J. (2015). Aceites vegetales de uso frecuente en Sudamérica: características y propiedades. *Nutrición Hospitalaria*, 11-19.
- Encinar, J., Pardal, A., & Sánchez, N. (2015). An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. *Fuel xxx*.
- Escuela de Química. (2008). *Guía de Cromatografía*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- FEDAPAL. (2015). *Fundación de Fomento de exportaciones de aceite de palma y sus derivados de origen nacional*. Obtenido de <http://fedapal.com/web/index.php/joomla/estadisticas-nacionales>
- Ferré, J. (2003). *El diseño factorial completo 2k*. Tarragona: Universidad Rovira i Virgili.
- Franco, M. (2013). *Simulación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-críticas*. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya.
- Franco, M. (2013). *Simulación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-críticas*. Barcelona: Universidad de Cataluma.
- Gallego, R. S. (2003). *Introducción al análisis de datos experimentales: tratamiento de datos en bioensayos*. Castelló de la Plana: Universidad Jaume.

- Goodwin, R. (1987). Methanol Thermodynamic Properties from 176 to 673 K at Pressures to 700 Bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol.16, No4*, 799-892.
- Guerra, Y., & Ramos, B. (s.f.). *Producción de Biodiesel a partir de la Jatropha Curcas*. Cuba: Universidad de Pinar del Río. Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Tecnológica.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México: Mc graw Hill education.
- Gutiérrez, M., & Droguet, M. (2002). *Cromatografía de gases y la Espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes del mal olor*. Catalunya: Boletín Intexter (U.P.C) N° 122.
- Harvey, A., Eze, V., & Anh, P. (2014). A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance. *Bioresour. Technol*, 222-231.
- Herrera, J., & Velez, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (Biodiesel)*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Imbaquingo, J., & Flores, F. (2015). *Determinación de parámetros óptimos para la producción de biodiesel (B100) a partir del aceite vegetal usado en fritura. (Tesis)*. Ibarra: Universidad Técnica del Norte. Facultad de Ingeniería en Ciencias Agropecuarias y Ambientales.
- INEN. (2009). *Norma Técnica Ecuatoriana NTN INEN 2482:2009. Biodiesel Requisitos*. Quito: p.2.
- INEN. (2009). *Norma Técnica Ecuatoriana NTN INEN 2482:2009. Biodiesel Requisitos*. Quito: p.2.
- Johnson, R., & Kubly, P. (2008). *Estadística elemental: lo esencial*. México, D.F.: Cengage Learning Editores S.A.
- Kalu, E., Chen, A., & Gedris, T. (2011). Continuous-flow biodiesel production using slit-channel reactors. *Bioresour. Technol* vol.2, 4456-4461.
- Khoshandam, B., Ghazvini, M., & Shahbazi, M. (2012). Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil - Characterization, kinetics model. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 504-510.

- Kiss, F., Micic, R., Tomic, M., Nikolic-Djoric, E., & Simikic, M. (2014). Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and proces economics of supercritical transesterification. *Energy Conversion and Management*, 717-726.
- López, N., & De los santos Reyes, I. (s.f.). *Biodiesel la historia detrás de la moda*. UNIGACH. nas jome.
- Malhotra, N. K. (2004). *Investigación de mercados: un enfoque aplicado*. México: Pearson Education.
- Martínez, Ó., Sánchez, F., & Suárez, O. (2007). Producción de ésteres etílicos a partir de aiete de palma RBD. *Ing. Investig. vol 27*.
- Meher, L., Vidya , S., & Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification. *Renewable & Sustainable Energy Reviews 10*, 248-268.
- Mendow, G., Veizaga, S., Sánchez, S., & Querini, C. (2011). Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. *Bioresour. Technol. vol 102*, 10407-10428.
- MNCN. (s.f.). *Museo nacional de Ciencias Naturales/Investigación*. Obtenido de Espectrometría de Masas. Obtenido de: http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf
- Mohammad , M., Yaakob, Z., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil . *Renew Sustain. Energy Rev. vol. 18*, 184-193.
- Moradi, G., Dehghani, S., Khosravian, F., & Arjmandzadeh, A. (2013). The optimized operational conditions for biodiesel production and application of artifitial neural networks for estimation of the biodiesel yield. *Renewable Energy*, 915-920.
- NPTEL. (s.f.). Homogeneous catalysis. *Chemical Engineering – Catalyst Science and Technology*, 1-52.
- Olivares, P., Quesada, J., Paneque, M., Palacios, J., & Román, C. (2015). High yield production of bbiodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). *Energy*, 165-171.
- Paredes, V. (2015). *Estado del Desarrollo de Biocombustibles en el Ecuador*. Guayaquil: Organización Latinoamericana de Energía.

- PRO ECUADOR. (2014). *Análisis Sectorial. Aceite de Plama y Elaborados 2014*. Quito: Instituto de promoción de exportaciones e inversiones.
- Ramos, J., Cortés, J., & Marriaga, N. (2010). Biodiesel a partir de Bioetanol y aceite de palma. Estudio tecnoeconómico. *DYNA vol.77 no. 164*, 264-273.
- Rincón, M., & Martínez , C. (2009). Análisis de las propiedades de aceite de palma en el desarrollo de su industria. *PALMAS 30(2)*, 11-24.
- Rincón, S., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *PALMS Vol. 30* , 11-24.
- Salar, M., Ortiz, V., Olivares, P., Quesada , J., De los Ríos, A., & Hernández , F. (2016). Analysis of Optimal conditions for biodiesel production from *Jatropha* oil in supercritical methanol: quantification of thermal decomposition degree and analysis of FAMES. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1-26.
- Salinas, E., & Gasca, V. (2009). Los biocombustibles. *El Cotidiano, núm. 157*, 75-82.
- Sánchez, I., & Huertas, K. (2012). *Obtención y caracterización de Biodiesel a partir de aceite de semillas de Ricinus communis (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Escuela de Química.
- Schulte, W. (2007). *Biodiesel production from tall oil and chicken fat via supercritical methanol treatment. Thesis*. Arkansas: Universidad de Arkansas.
- Serway, R., & Faughn, J. (2001). *Física*. México D.F.: Pearson Education.
- Skoog, D., Holler , J., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* . Madrid: Copyright.
- Song Choi, C., Woo Kim, J., Jin Jeong, J., Kim, H., & Pung Yoo, K. (2011). Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids 58*, 365-370.
- Sridharan, R., & Mathai, I. (1974). Transesterification reactions. *Journal of Scientific & Industrial Research 33* , 178-187.
- Toinga, L. (2016). *Diseño de una planta piloto para la obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea*. Quito: Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

- Torossi, F. (2006). Reacciones en contexto: la transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado. *Aula y Laboratorio de Química . Real Sociedad Española de Química*, 43-49.
- Torres, R. S. (2008). *Propiedades físicas y químicas del biodiesel vs diesel de petróleo*. México: Energía a debate.
- Tsoutsos, T., Sarantopoulos, I., Chatzisyneon, E., & Foteinis, S. (2014). Optimization of biodiesel production from waste lard by a two-step transesterification process under mild conditions. *energy for Switable Development*, 110-114.
- UNAD. (2010). *CAPITULO 6 DISEÑOS FACTORIALES 2K* . Colombia: Universidad Nacional Abierta y a Distancia de Colombia.
- Universidad de Huelva. Comisión de Biodiesel. (2008). *Transesterificación. El proceso que convierte los aceites y Grasas en BIODIESEL*. Recuperado el 30 de julio de 2016. Obtenido de <http://quimorg2.blogspot.com/2008/11/transesterificacin.html>
- Valencia, L. (2013). *Caracterización de mezclas Diesel-Biodiesel orientadas a disminuir las emisiones contaminantes provocadas por fuentes móviles*. Quito: Universidad Central del Ecuador. Tesis para la obtención de Ingeniera Química.
- Vera , C., Manuale, D., Torres, G., & Yori, J. (2015). Study of an energy-integrated biodiesel production process using supercritical methanol and a low-cost feedstock. *Fuel Processing Technology* 140, 252-261.
- Verma , P., & Sharma, M. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 1063-1071.
- Xiong, M., Wang, C., & Shao, D. (2014). Preparing Sodium Methoxide from Sodium Hydroxide by reaction coupling with separation processes. *advanced Materials Research*, 101-105.
- Zanzi, R., Carballo, L., & Arteaga, Y. (2010). *Biodiesel:una alternativa energética ecosostenible*. Recuperado el 29 de julio de 2016. Obtenido de: http://jasahe.over-blog.es/pages/Biodiesel_una_alternativa_energetica_ecosostenible-1113250.html

Anexos



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **Liseth Johana Chacón Molina**.

En la ciudad de Latacunga a los 14 días de mes de junio del 2017.

Aprobado por:

Ph.D. Hebert Molero Morán
DIRECTOR DEL PROYECTO

Dr. Roman Rodríguez, Rer. Nat.
DIRECTOR DE CARRERA



Certificado por:

Dr. Freddy Jaramillo
SECRETARIO ACADÉMICO