



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: “REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES,  
MEDIANTE ADSORCIÓN CON TIERRA DE DIATOMEAS, EN EL  
BIODIESEL PRODUCIDO POR LA HIDROESTERIFICACIÓN EN  
CONDICIONES SUPERCRÍTICAS A PARTIR DE ACEITE USADO DE  
COCINA”**

**AUTOR: CAISA CHASIPANTA, WILLAM JEFERSON**

**DIRECTOR: ING. DE LA TORRE OLVERA , GUIDO MANUEL**

**LATACUNGA**

**2019**



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES, MEDIANTE ADSORCIÓN CON TIERRA DE DIATOMEAS, EN EL BIODIESEL PRODUCIDO POR LA HIDROESTERIFICACIÓN EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS A PARTIR DE ACEITE USADO DE COCINA”*** fue realizado por el señor ***Caisa Chasipanta, Willam Jeferson*** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, julio de 2019

  
Ing. Guido Manuel de la Torre Olvera

C. C.: 1309653341



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

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, *Caisa Chasipanta, Willam Jeferson*, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: *“Reducción del contenido de ácidos grasos libres, mediante adsorción con tierra de diatomeas, en el biodiesel producido por la hidroesterificación en condiciones supercríticas a partir de aceite usado de cocina”* es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionado es veraz.

Latacunga, julio de 2019



**Willam Jeferson Caisa Chasipanta**

C.C.: 050380575-6



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

**AUTORIZACIÓN**

*Yo, Caisa Chasipanta, Willam Jeferson autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Reducción del contenido de ácidos grasos libres, mediante adsorción con tierra de diatomeas, en el biodiesel producido por la hidroesterificación en condiciones supercríticas a partir de aceite usado de cocina: en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría son de mi responsabilidad.***

Latacunga, julio de 2019

  
**Willam Jeferson Caisa Chasipanta**  
C.C.: 050380575-6

## **DEDICATORIA**

Dedico esta tesis a mis padres quienes con su cariño y apoyo incondicional durante toda mi carrera universitaria, me han permitido cumplir uno de los sueños anhelados.

A mi hermano por estar presente acompañándome y por brindarme el apoyo moral durante todo este proceso.

A las personas que compartieron sus conocimientos y me ayudaron a concluir con éxito este trabajo de investigación.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios, por permitirme alcanzar mis metas, a mi familia por confiar, apoyar y creer en mis expectativas y a todos mis amigos que me ayudaron de una manera desinteresada.

Finalmente un agradecimiento a mi tutor de tesis al Ing. Guido de la Torre, por haberme guiado en la elaboración de este trabajo de titulación.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

### CARÁTULA

<b>CERTIFICACIÓN .....</b>	<b>II</b>
<b>AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....</b>	<b>III</b>
<b>AUTORIZACIÓN.....</b>	<b>IV</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>V</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS .....</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE ECUACIONES .....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>

### CAPÍTULO I

#### INTRODUCCIÓN

1.1	Antecedentes .....	18
1.2	Planteamiento del problema .....	20
1.3	Justificación e Importancia.....	21
1.4	Objetivos .....	22
1.4.1	Objetivo General .....	22

1.4.2	Objetivos Específicos .....	22
-------	-----------------------------	----

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

2.1	Biodiesel.....	23
2.2	Materia prima .....	23
2.2.1	Aceites vegetales convencionales .....	23
2.2.2	Aceites vegetales de uso no alimentario.....	24
2.2.3	Aceites usados de cocina .....	24
2.3	Métodos de obtención .....	26
2.3.1	Transesterificación catalítica .....	26
2.3.2	Procesos no catalíticos.....	28
a.	Transesterificación en condiciones supercríticas .....	28
b.	Hidroesterificación en condiciones supercríticas .....	30
c.	Adición de un cosolvente al sistema de reacción .....	32
2.4	Caracterización del biodiesel.....	33
2.4.1	Densidad.....	34
2.4.2	Viscosidad cinemática a 40 °C.....	34
2.4.3	Punto de inflamación .....	35
2.4.4	Corrosión en lámina de cobre.....	35
2.4.5	Número de acidez .....	36
2.4.6	Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ....	37
2.5	Adsorción .....	39

2.5.1	Naturaleza de los adsorbentes .....	40
2.5.2	Isotermas de Adsorción .....	40
a.	Tipos de isotermas de adsorción .....	41

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

3.1	Materiales y equipos.....	43
3.1.1	Reactivos .....	43
3.1.2	Equipos para análisis .....	43
3.1.3	Reactor.....	44
3.2	Determinación de las propiedades del aceite usado de cocina.....	45
3.2.1	Densidad a 25°C del aceite usado de cocina .....	45
3.2.2	Viscosidad cinemática a 40°C del aceite usado de cocina .....	47
3.2.3	Índice de saponificación del aceite usado de cocina .....	49
3.2.4	Número de acidez del aceite usado de cocina .....	51
3.3	Microscopía electrónica de barrido del adsorbente tierra de diatomeas (Celite 512 medium).....	51
3.4	Obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas ..	52
3.5	Purificación del biodiesel .....	55
3.6	Determinación de las principales propiedades del biodiesel.....	57
3.6.1	Densidad a 15 °C del biodiesel.....	57
3.6.2	Viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.....	59

3.6.3	Número de acidez del biodiesel.....	59
3.6.4	Corrosión en lámina de cobre del biodiesel .....	59

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1	Determinación de las principales propiedades del aceite usado de cocina .....	61
4.1.1	Densidad a 25°C del aceite usado de cocina .....	61
4.1.2	Viscosidad cinemática a 40 °C del aceite usado de cocina .....	62
4.1.3	Índice de saponificación del aceite usado de cocina .....	63
4.1.4	Número de acidez del aceite usado de cocina .....	63
4.2	Microscopía electrónica de barrido del adsorbente tierra de diatomeas (Celite 512 medium).....	64
4.2.1	Adsorbente puro .....	64
4.2.2	Adsorbente saturados con ácidos grasos libres .....	66
4.3	Obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas .....	67
4.4	Efecto de la temperatura y tiempo adsorción en la purificación del biodiesel .....	68
4.5	Determinación de las principales propiedades del biodiesel antes y después de la adsorción .....	75
4.5.1	Densidad a 15 °C del biodiesel.....	75
4.5.2	Viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.....	76
4.5.3	Número de acidez del biodiesel.....	77

4.5.4	Corrosión en lámina de cobre del biodiesel .....	77
4.5.5	Análisis de espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de BT2 .....	78

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1	Conclusiones .....	81
5.2	Recomendaciones .....	83
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>84</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>90</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades físicas y químicas del aceite usado de cocina y aceite de canola limpio...</i>	25
<b>Tabla 2.</b> <i>Métodos catalíticos para la obtención del biodiesel.....</i>	27
<b>Tabla 3.</b> <i>Requisitos según la norma NTE INEN 2482:2009.....</i>	33
<b>Tabla 4.</b> <i>Reactivos empleados .....</i>	43
<b>Tabla 5.</b> <i>Equipos empleados.....</i>	44
<b>Tabla 6.</b> <i>Características generales y especificaciones de reactor Parr Instrument 4575 .....</i>	45
<b>Tabla 7.</b> <i>Medición de la densidad relativa del aceite usado de cocina.....</i>	61
<b>Tabla 8.</b> <i>Determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C del aceite usado de cocina .....</i>	62
<b>Tabla 9.</b> <i>Determinación del índice de saponificación del aceite usado de cocina .....</i>	63
<b>Tabla 10.</b> <i>Determinación del índice de acidez del aceite usado de cocina .....</i>	64
<b>Tabla 11.</b> <i>Temperatura, tiempo, acidez libre y capacidad de adsorción en la operación de adsorción .....</i>	69
<b>Tabla 12.</b> <i>Análisis de Varianza para el Índice de acidez en la adsorción .....</i>	70
<b>Tabla 13.</b> <i>Valores promedios de densidad a diferentes temperaturas y factor de compensación .....</i>	76
<b>Tabla 14.</b> <i>Medición de la densidad a 15 °C del biodiesel BT1 Y BT2 .....</i>	76
<b>Tabla 15.</b> <i>Determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C del biodiesel .....</i>	76
<b>Tabla 16.</b> <i>Determinación del índice de acidez del biodiesel.....</i>	77
<b>Tabla 17.</b> <i>Frecuencias de los grupos funcionales del biodiesel BT2 .....</i>	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i><b>Figura 1.</b></i> Hidroesterificación en condiciones supercríticas.....	19
<i><b>Figura 2.</b></i> Reacción de transesterificación de triglicéridos.....	26
<i><b>Figura 3.</b></i> Diagrama de operación de la transesterificación en condiciones supercríticas .....	30
<i><b>Figura 4.</b></i> Reacción de hidrólisis de triglicéridos .....	31
<i><b>Figura 5.</b></i> Reacción de esterificación de ácidos grasos .....	32
<i><b>Figura 6.</b></i> Estándar de color de cobre.....	36
<i><b>Figura 7.</b></i> Espectro IR del biodiesel .....	38
<i><b>Figura 8.</b></i> Tipos de isothermas de adsorción en sistemas líquido-sólido .....	42
<i><b>Figura 9.</b></i> Reactor Batch Parr Instrument 4848.....	45
<i><b>Figura 10.</b></i> Baño termostático en la determinación de la densidad relativa del aceite usado de cocina a 25 °C.....	46
<i><b>Figura 11.</b></i> Viscosímetro Cannon Fenske.....	48
<i><b>Figura 12.</b></i> Medición de la viscosidad cinemática del aceite usado de cocina a 40°C.....	49
<i><b>Figura 13.</b></i> Baño termostático para el índice de saponificación del aceite usado de cocina .....	50
<i><b>Figura 14.</b></i> Diagrama para la obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas.....	52
<i><b>Figura 15.</b></i> Separación del producto hidrolizado.....	53
<i><b>Figura 16.</b></i> Obtención del biodiesel.....	54
<i><b>Figura 17.</b></i> Destilación del etanol no reaccionado en el biodiesel. ....	55
<i><b>Figura 18.</b></i> Adsorción de ácidos grasos libres en el biodiesel.....	56
<i><b>Figura 19.</b></i> Filtración al vacío del biodiesel purificado.....	57

<b>Figura 20.</b> Densímetro digital.....	58
<b>Figura 21.</b> Determinación de la viscosidad cinemática del biodiesel a 40°C.....	59
<b>Figura 22.</b> Baño termostático para el análisis de corrosión en lámina de cobre .....	60
<b>Figura 23.</b> Micrografías mediante SEM de tierra de diatomeas (muestra comercial) con magnificaciones de 1,93 kx 2,54 kx .....	65
<b>Figura 24.</b> Micrografías mediante SEM de tierra de diatomeas (muestra comercial) con .....	66
<b>Figura 25.</b> Micrografías del Adsorbente saturado con magnificaciones de 2,82 kx y 1,89 kx .....	67
<b>Figura 26.</b> Diagrama de Pareto estandarizada para el índice de acidez.....	71
<b>Figura 27.</b> Grafica de los efectos principales para el índice de acidez.....	72
<b>Figura 28.</b> Contornos de superficie de respuesta estimada.....	73
<b>Figura 29.</b> Grafica de superficie de respuesta .....	73
<b>Figura 30.</b> Graficas de residuo versus factor .....	74
<b>Figura 31.</b> Capacidad de adsorción de tierra de diatomeasa diferentes temperaturas y tiempos. P: 0,2 bar. Concentración másica del adsorbente del 5%. Acidez inicial: 4,29 % .....	74
<b>Figura 32.</b> Láminas de cobre analizadas.....	78
<b>Figura 33.</b> Espectro FTIR del biodiesel BT2 .....	79

## ÍNDICE DE ECUACIONES

(1) Índice de acidez.....	36
(2) Porcentaje de acidez.....	37
(3) Capacidad de adsorción .....	41
(4) Densidad relativa a 25 °C .....	46
(5) Viscosidad cinemática a 40 °C .....	49
(6) Índice de saponificación .....	50
(7) Coeficiente de compensación .....	58
(8) Conversión de la esterificación.....	68
(9) Modelo de regresión para los datos experimentales .....	70

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como propósito reducir el contenido de ácidos grasos libres del biodiesel a partir de aceite usado de cocina, mediante la adsorción con tierra de diatomeas. Los pasos llevados a cabo fueron, la caracterización de la materia prima, obtención del biodiesel, adsorción de ácidos grasos y determinación de propiedades del biodiesel. La materia prima se caracterizó en base a propiedades como la densidad, viscosidad, índice de saponificación y acidez del aceite usado de cocina, asimismo mediante una técnica de análisis superficial se determinó los parámetros cualitativos del adsorbente tierra de diatomeas, mediante Espectroscopía Electrónica de Barrido (SEM). La producción del biodiesel se llevó a cabo mediante la reacción de hidroesterificación (hidrólisis-esterificación) a condiciones supercríticas. Al determinar el porcentaje de acidez del biodiesel se obtuvo un valor de 4.29 %, el cual supera lo establecido en la norma NTE INEN 2482, por lo tanto se llevó a cabo el proceso de adsorción de ácidos grasos libres mediante un diseño factorial multinivel para encontrar las mejores condiciones variando la temperatura entre 60, 70 y 80 °C durante 30, 60, 90 y 120 minutos con una relación másica del adsorbente del 5%, presión de 0,2 bar y velocidad de agitación de 200 rpm. Las mejores condiciones de adsorción obtenidas fueron a 80 °C durante 90 minutos con 0.8 % de acidez del biodiesel y una capacidad de adsorción del 66 %. Finalmente se caracterizó el biodiesel purificado en las mejores condiciones de adsorción.

### **PALBRAS CLAVE:**

- **BIODIESEL**
- **HIDROESTERIFICACIÓN**
- **ACIDOS GRASOS LIBRES - ADSORCIÓN**

## ABSTRACT

The purpose of this research work is to reduce the free fatty acid content of biodiesel from used cooking oil by adsorbing it with diatomaceous earth. The steps carried out were, the characterization of the raw material, obtaining biodiesel, adsorption of fatty acids and determination of properties of biodiesel. The raw material was characterized on the basis of properties such as density, viscosity, saponification index and acidity of the used cooking oil, also by means of a superficial analysis technique the qualitative parameters of the diatomaceous earth adsorbent were determined, by means of Scanning Electronic Spectroscopy (SEM). The biodiesel production was carried out by the hydroesterification reaction (hydrolysis-esterification) at supercritical conditions. When determining the percentage of acidity of biodiesel, a value of 4.29% was obtained, which exceeds what is established in the NTE INEN 2482 standard, therefore the adsorption process of free fatty acids is carried out by means of a multilevel factorial design to find the best conditions varying the temperature between 60, 70 and 80 ° C during 30, 60, 90 and 120 minutes with a mass ratio of the adsorbent of 5%, pressure of 0.2 bar and agitation speed of 200 rpm. The best adsorption conditions obtained were at 80 ° C for 90 minutes with 0.8% acidity of the biodiesel and an adsorption capacity of 66%. Finally, purified biodiesel was characterized in the best adsorption conditions.

### KEYWORDS:

- **BIODIESEL**
- **HYDROESTERIFICATION**
- **FREE FATTY ACIDS - ADSORPTION**

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

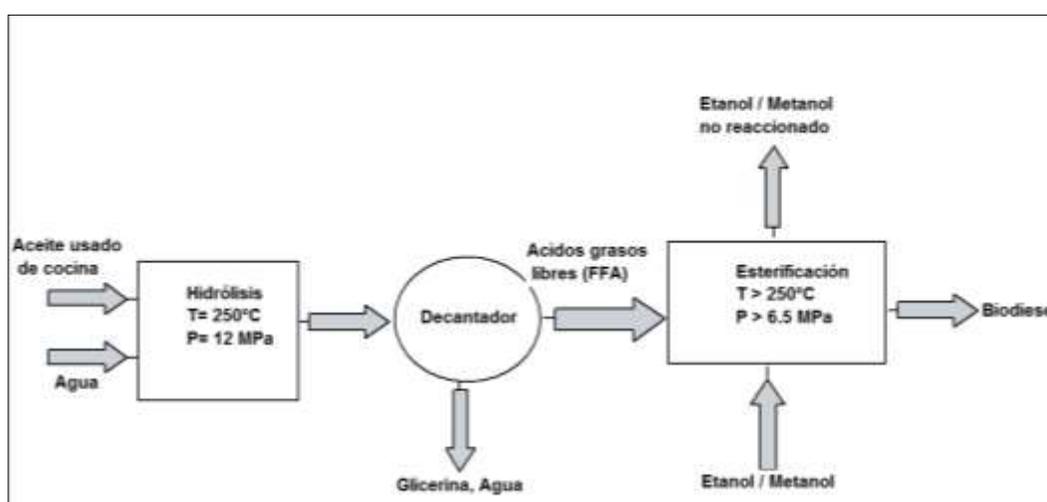
### 1.1 Antecedentes

En la actualidad la producción de biodiesel se realiza mediante dos métodos de reacción: la transesterificación y la hidroesterificación. La transesterificación comprende la reacción entre triglicéridos, que son el componente principal de las grasas animales o aceites vegetales, y un alcohol primario. Por otro lado, la hidroesterificación involucra dos pasos: la hidrólisis de los triglicéridos con agua para formar ácidos grasos libres (FFA), y la esterificación de los FFA con un alcohol primario. Cada vía de obtención se realiza mediante reacciones catalizadas por ácidos, bases, enzimas o mediante reacción no catalizada en condiciones supercríticas (Demirbas, 2006; Farobie & Matsumura, 2017).

El método industrial más común es la transesterificación con catalizador básico homogéneo. Este involucra varias etapas en la purificación del efluente con la finalidad de eliminar los monoglicéridos, diglicéridos y jabón, en donde los primeros son el resultado de una reacción incompleta y el último se produce por la reacción entre el catalizador y los FFA. Además mediante el método mencionado el contenido de ácidos grasos libres en la materia prima no debe superar el 0.5 %, caso contrario se requieren etapas de pre-tratamiento en la alimentación para evitar la formación excesiva de subproductos como el jabón (Demirbas, 2009; Leung, Wu, & Leung, 2010).

Con la finalidad de evitar el uso de catalizadores, el pre-tratamiento de la materia prima y la purificación de efluentes, se emplean alcoholes supercríticos en la obtención del biodiesel.

En condiciones supercríticas las dos vías de obtención de biodiesel son la transesterificación y la hidroesterificación. En la transesterificación los triglicéridos se convierten en biodiesel en presencia de un alcohol primario en estado supercrítico en un solo paso. Por otro lado, la hidroesterificación consta de dos etapas. En la primera, los triglicéridos del aceite en presencia de agua subcrítica forman ácidos grasos libres. Posteriormente, en la segunda etapa, los ácidos grasos libres se esterifican con un alcohol en condiciones supercríticas para formar ésteres monoalquílicos tal como se muestra en la figura 1 (Ferreira de Mello, Gonçalves, de Menezes Rodrigues, Cardozo-Filho, & da Silva, 2017; Micic et al., 2016).



**Figura 1.** Hidroesterificación en condiciones supercríticas

Kusdiana y Saka (2004a) concluyen que, en condiciones supercríticas, la materia prima con alto contenido de FFA no requiere pre-tratamientos en vista que los FFA favorecen la formación de los ésteres metílicos de ácidos grasos. Además, a estas condiciones, los tiempos de reacción son cortos y presentan altos rendimientos a diferencia de los procesos catalíticos (Kusdiana & Saka, 2004b; Saka & Kusdiana, 2001). Sin embargo, presentan desventajas como el alto consumo energético debido a las condiciones severas de presión y temperatura que requiere la reacción. Por esta razón,

la mayoría de los trabajos de investigación se enfocan en agregar un cosolvente como el hexano, dióxido de carbono, propano, heptano entre otros, con la finalidad de disminuir el punto crítico del alcohol y de esta forma reducir el consumo energético del proceso (Farobie & Matsumura, 2017; Jiang & Tan, 2012)

En los trabajos de investigación de Manuale et al., (2011) y Micic et al., (2016), se observa un alto rendimiento del 96 % y 95.1 % de esteres metílicos correspondientes a la transesterificación y la hidroesterificación en un proceso no catalítico respectivamente. Sin embargo, el biodiesel obtenido en ambos casos presenta un alto valor en el índice de acidez.

Debido a que el contenido de ácidos grasos libres supera al valor establecido en la norma internacional americana ASTM D6751, se han propuesto diferentes adsorbentes para la eliminación de los FFA, como: carbón activado, gel de sílica, carbón activado impregnado, Magnesol, almidón de yuca, almidón de papa entre otros (Ismaila, Saimon, Jusoh, & Zakaria, 2017; D. Manuale, 2010). Al comparar los resultados, se evidencia que el gel de sílica (Trysil 3000) tiene mayor capacidad de adsorción de FFA para purificar el biodiesel sin afectar el contenido de agua. Sin embargo, el adsorbente gel de sílica requiere condiciones de temperatura relativamente altas y presiones reducidas para alcanzar una mayor adsorción.

## **1.2 Planteamiento del problema**

Kusdiana & Saka (2004a) concluyen que en condiciones supercríticas no se requieren etapas posteriores de purificación. Esta aseveración es insatisfactoria dado que el estudio no refleja una caracterización adecuada del producto final. Por otra parte, Manuale (2010) realiza la caracterización del biodiesel según la norma internacional americana ASTM D6751 y observa que la mayoría de las propiedades cumplen las normas establecidas a excepción del contenido de ácidos

grasos libres que se encuentra alrededor del 2 %, mientras que la norma establece el límite máximo permisible de 0.25 %.

Un caso similar se observa en la investigación de (Quiroga & Guzmán, 2018), en la cual se realiza la hidroesterificación en condiciones supercríticas. Los investigadores determinan que el biodiesel contiene alrededor de un 4.55 % de ácidos grasos libres. Por lo tanto este porcentaje representa a los ácidos grasos libres que no son esterificados a ésteres monoalquílicos.

Se pueden aumentar las condiciones de operación para obtener mayor rendimiento y disminuir el contenido de ácidos grasos libres, pero al elevar la presión y temperatura en la reacción se produce la degradación de los FFA y FAMES (Imahara, Minami, Hari, & Saka, 2008). Manuale (2010), realiza la adsorción de ácidos grasos libres en una etapa posterior y concluye que el adsorbente sílica Trysil 3000 presenta una mayor capacidad de adsorción, pero requiere condiciones de temperatura relativamente altas y presiones reducidas.

### **1.3 Justificación e Importancia**

El número de acidez es una característica importante en el biodiesel. Valores fuera de la especificación promueven la corrosión del motor, estabilidad de oxidación pobre, formación de jabones por el contacto de las partes metálicas del motor y tanques de almacenamiento y formación de depósitos (Berrios & Skelton, 2008; D. Manuale, 2010; Pardo, 2015). Además, los depósitos generados en el sistema de combustible pueden ocasionar daños en las bombas, inyectores y filtros de combustible de un vehículo (Castro, Coello, & Castillo, 2007).

Con la finalidad de reducir los problemas asociados al exceso del valor ácido en el biodiesel, se pretende reducir a 0.5 mg KOH/g (equivalente a un 0.25 % de ácidos grasos libres) establecidos en la norma técnica ecuatoriana (Instituto Ecuatoriano de Normalización, 2009) mediante

adsorción, puesto que se considera como el método más amigable con el medio ambiente para la purificación del biodiesel.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Reducir el contenido de ácidos grasos libres, mediante adsorción con tierra de diatomeas, en el biodiesel producido a partir de la hidroesterificación en condiciones supercríticas para el cumplimiento del valor normado.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Determinar las principales propiedades del aceite usado de cocina.
- Preparar biodiesel mediante la hidroesterificación del aceite usado de cocina con agua subcrítica y etanol supercrítico.
- Determinar el número de acidez del biodiesel mediante el método de ensayo ASTM D664, establecido en la norma técnica ecuatoriana (Instituto Ecuatoriano de Normalización, 2009)
- Determinar las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de adsorción, para reducir el número de acidez dentro de las normas establecidas.
- Determinar las propiedades más relevantes del biodiesel purificado a las mejores condiciones de adsorción como densidad, viscosidad, corrosión en lámina de cobre, número de acidez, establecidos en la norma técnica ecuatoriana (Instituto Ecuatoriano de Normalización, 2009).

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

#### 2.1 Biodiesel

Se define como ésteres de mono alquilo de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales (Castro et al., 2007). El biodiesel es una alternativa renovable y más amigable con el medio ambiente que el diésel derivado de recursos fósiles. Sin embargo, el biodiesel todavía lucha por convertirse en un sustituto económicamente viable en el sector industrial (Micic et al., 2016).

#### 2.2 Materia prima

Existen varias fuentes de materia prima para la producción de biodiesel y estas se pueden clasificar de la siguiente manera.

##### 2.2.1 Aceites vegetales convencionales

Son materias primas destinadas a la alimentación como, el aceite de girasol, soja, colza, palma, maíz, coco. El uso de esta materia prima para la producción de biodiesel provoca varios inconvenientes con respecto al área de cultivo y recursos hídricos. Además existen preocupaciones por la producción de biocombustibles a partir de cultivos alimenticios por la posible competencia con su utilización para alimento humano y animal (Hajjari, Tabatabaei, Aghbashlo, & Ghanavati, 2017).

### **2.2.2 Aceites vegetales de uso no alimentario**

Son recursos no comestibles o biomasa. Dichos recursos incluyen, grasa animal y cultivos energéticos no comestibles (aceite de jatropha, recino, pongamia). Aunque los cultivos energéticos no comestibles no conllevan una competencia directa sobre los cultivos alimentarios, aún pueden plantear serias amenazas como las emisiones de gases de efecto invernadero, producto de las actividades agrícolas como la aplicación de fertilizantes, el riego, la cosecha y el transporte, actividades que se emplean para tener mayor rendimiento y productividad (Hajjari et al., 2017; Serrano Martínez, 2016)

### **2.2.3 Aceites usados de cocina**

Son productos de desechos como consecuencia inevitable del consumo del aceite comestible. Dado que una parte significativa de los aceites vegetales se utilizan en aplicaciones alimentarias, la cantidad de residuos generados es notable. Por lo tanto, la reutilización de estos residuos generados, no solo reduce costos adicionales y amenazas ambientales, sino que no genera competencia alguna con otras fuentes de materia prima. Además, los recursos de biomasa y residuos son fuentes prometedoras debido a su disponibilidad y diversidad (Hajjari et al., 2017).

Grandes cantidades de aceites usados de cocina están disponibles en todo el mundo, especialmente en los países desarrollados. A pesar que parte de este residuo se utiliza para la producción de jabón, una gran parte del mismo se descarga al medio ambiente. El Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (2017) estima que, el 99,37 % de este residuo generado en el Ecuador no recibe una correcta disposición final, no obstante el manejo de tales aceites y grasas plantea un desafío importante debido a sus problemas de eliminación y posible contaminación de

los recursos hídricos. Una alternativa es la aplicación como materia prima para la producción del biodiesel (Kusdiana & Saka, 2004b).

Las propiedades físicas y químicas del aceite usado de cocina en comparación con un aceite de canola limpio se detallan en la tabla 1. Se observa que el aceite usado de cocina tiene un alto valor en el índice de acidez a diferencia del aceite de canola.

**Tabla 1.**

*Propiedades físicas y químicas del aceite usado de cocina y aceite de canola limpio*

<b>Propiedad</b>	<b>Aceite de cocina usado</b>	<b>Aceite de canola limpio</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	2.1	<0.5
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	35.3	30.2
<b>Composición de ácidos grasos (% m/m)</b>		
Mirístico (C14:0)	0.9	0.1
Palmítico (C16:0)	20.4	5.5
Palmitoléico (C16:1)	4.6	1.1
Esteárico (C18:0)	4.8	2.2
Oléico (C18:1)	52.9	55
Linoléico (C18:2)	13.5	24
Linolénico (C18:3)	0.8	8.8
Araquídico (C20:0)	0.12	0.7
Eicosénico (C20:1)	0.84	1.4
Behénico (C22:0)	0.03	0.5
Erúico (C22:1)	0.07	0.4
Tetracosánico (C24:0)	0.04	0.3
Peso molecular promedio (g/mol)	856	882

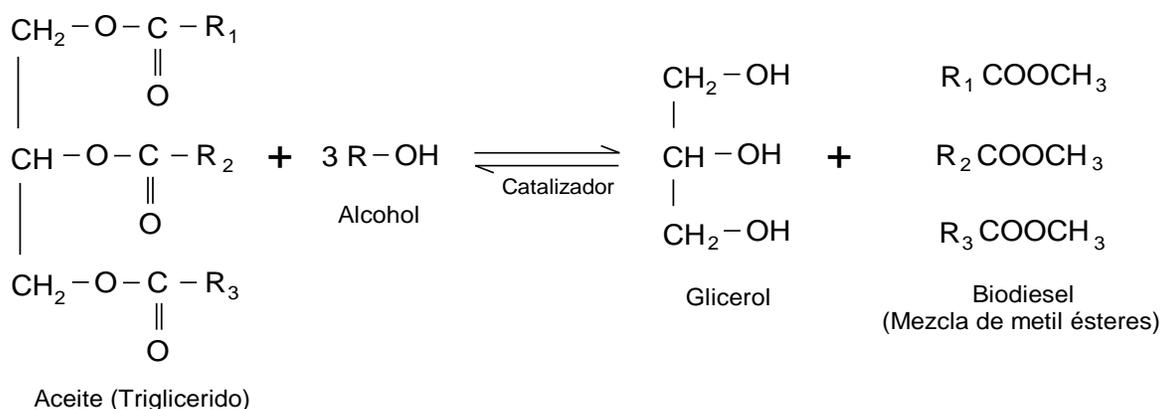
Fuente: (Chhetri, Watts, & Islam, 2008)

## 2.3 Métodos de obtención

Existen varios métodos de obtención de los ésteres de mono alquilo conocido como biodiesel. A continuación se mencionan los métodos de obtención más conocidos a escala de laboratorio e industrial.

### 2.3.1 Transesterificación catalítica

La transesterificación es la reacción donde los triglicéridos presentes en los aceites vegetales o las grasas animales reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador (Leung et al., 2010). La forma simplificada de esta reacción química se presenta en la Figura 2.



**Figura 2.** Reacción de transesterificación de triglicéridos

Fuente: (Leung et al., 2010)

Los triglicéridos se convierten gradualmente en diglicéridos, monoglicéridos y finalmente en glicerol, se libera 1 mol de éster graso en cada paso. Por lo general, el metanol es el alcohol preferido para producir biodiesel debido a su bajo costo (Leung et al., 2010) y se emplean diferentes metodologías de obtención en función del tipo de catalizador (Farobie & Matsumura, 2017; Serrano Martínez, 2016) como se muestra en la Tabla 2

**Tabla 2.***Métodos catalíticos para la obtención del biodiesel*

<b>Tipos</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Homogénea básica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH</li> <li>- KOH</li> <li>- NaCH<sub>3</sub>O</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Opera a presión y temperatura moderada.</li> <li>- Supera todas las normas internacionales de calidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difícil recuperación y limpieza del catalizador.</li> <li>- No tolera alimentaciones con contenidos de FFA superiores al 0.5%, debido a la formación de jabones.</li> <li>- Requiere gran cantidad de agua para eliminar los subproductos.</li> </ul>
<b>Homogénea ácida</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ácido sulfúrico</li> <li>- Ácido clorhídrico</li> <li>- Ácido sulfónico</li> <li>- Ácido fosfórico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altos rendimientos.</li> <li>- Eficientes en aceites con índices de acidez mayores al 1%.</li> <li>- No se generan jabones.</li> <li>- Catalizan la esterificación y transesterificación, al mismo tiempo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pierde eficiencia con contenidos de agua mayor al 1%.</li> <li>- Se requiere altos tiempos de reacción y altas temperaturas.</li> <li>- Alta corrosividad.</li> </ul>
<b>Heterogénea ácida</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dióxido de zirconio</li> <li>- Óxido de estaño</li> <li>- Dióxido de titanio</li> <li>- Resinas sulfónicas de intercambio iónico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cataliza simultáneamente procesos de transesterificación y esterificación.</li> <li>- Emplea materias primas con altos contenidos de ácidos grasos libres</li> <li>- Fácil recuperación y regeneración.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Menor actividad y estabilidad</li> <li>- Velocidad de reacción lenta y altas temperaturas.</li> <li>- Alto costo del catalizador</li> </ul>

<b>Heterogénea básica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Óxido de calcio</li> <li>- Óxido de magnesio</li> <li>- Óxido de estroncio</li> <li>- Hidrolitos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fácil recuperación del catalizador.</li> <li>- Menos contaminante que el catalizador homogéneo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altas temperaturas para la activación del catalizador</li> <li>- Velocidad de reacción lenta</li> <li>- Formación de reacciones secundarias debido a la reacción del catalizador y el glicerol.</li> </ul>
<b>Enzimática</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Novozym 435</li> <li>- Lyposime RMIN</li> <li>- Pseudomonas sp</li> <li>- Rhizomucor miehei</li> <li>- Pseudomonas cepacia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elimina etapas posteriores de purificación</li> <li>- Fácil recuperación del catalizador.</li> <li>- Opera a condiciones de moderadas de presión y temperatura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Largos tiempos de reacción</li> <li>- Inhibición enzimática por metanol.</li> <li>- Desactivación y regeneración enzimática limitada.</li> <li>- Alto costo de producción del catalizador</li> </ul>

### 2.3.2 Procesos no catalíticos

#### a. Transesterificación en condiciones supercríticas

El principal inconveniente del alcohol y el aceite en la transesterificación es la inmiscibilidad, por lo tanto las condiciones del fluido supercrítico ayudan al mezclado y disminuye los problemas de transferencia de materia del sistema bifásico inmiscible para llevar cabo la reacción de transesterificación (D. L. Manuale et al., 2011; Micic et al., 2016; Serrano Martínez, 2016).

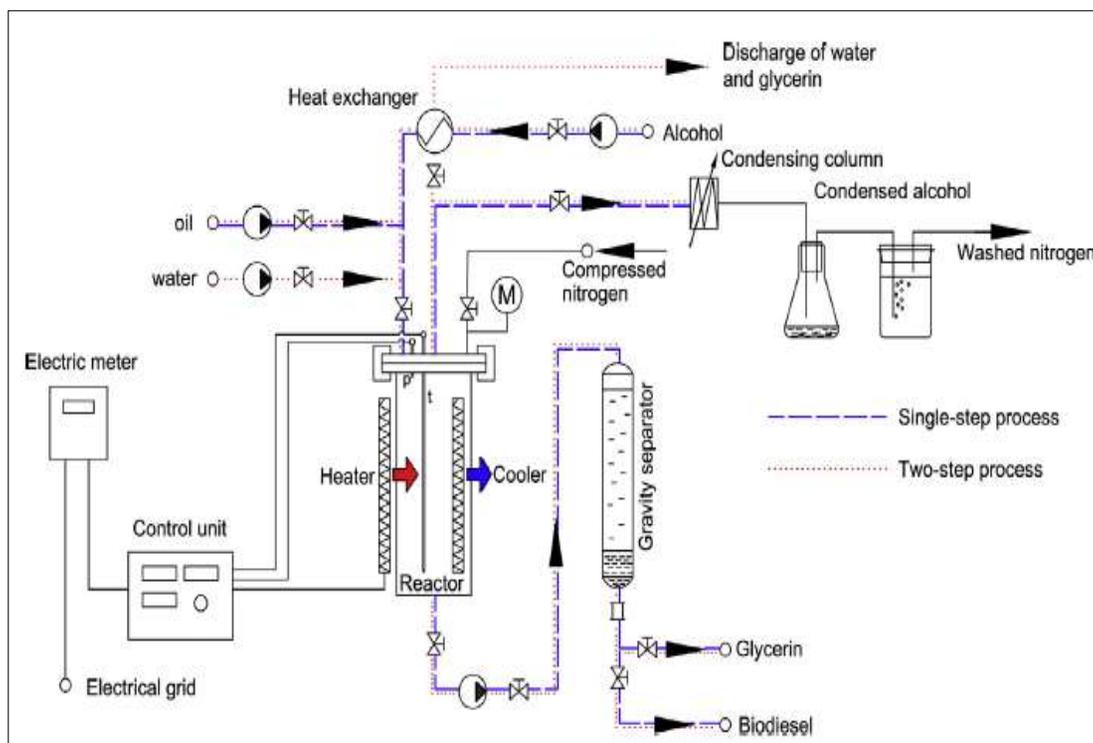
Las propiedades de un fluido en estas condiciones son intermedias entre un gas y un líquido y una de las ventajas es que muchas de las propiedades físicas como la densidad, la constante

dieléctrica y la solubilidad, se pueden ajustar fácilmente mediante ligeras variaciones en la temperatura y la presión (D. Manuale, 2010; Serrano Martínez, 2016).

En condiciones supercríticas se pueden convertir materias primas con elevado contenido en ácidos grasos libres y humedad. Sin embargo, se requieren elevadas relaciones de metanol respecto al aceite y elevadas presiones y temperaturas para alcanzar las condiciones supercríticas. El punto crítico del metanol se encuentra a 239°C y 8.03 MPa, para el etanol 243°C y 6.4 MPa (Kusdiana & Saka, 2004a, 2004b; Saka & Kusdiana, 2001).

Micic et al., (2016), presentan un diagrama de proceso general en la producción de biodiesel mediante la transesterificación en condiciones supercríticas del metanol, como se muestra en la figura 3. El proceso consiste en la alimentación de la mezcla de aceite- metanol en el reactor a la temperatura deseada. Después de alcanzar la temperatura de reacción, la presión se incrementa hasta el valor requerido mediante la introducción de nitrógeno. Como punto de partida de la reacción, se considera el momento en que el metanol supera el punto crítico.

Después del tiempo de reacción, la mezcla en el reactor se enfría alrededor de 150 ° C con la finalidad de separar el metanol sin reaccionar de la fase vapor. Para removerlo se realiza un barrido con nitrógeno hacia una columna de condensación, donde se almacena. La mezcla de biodiesel y glicerol se transfiere a un separador de gravedad donde por la parte inferior se obtiene el biodiesel y la parte superior la glicerina.



**Figura 3.** Diagrama de operación de la transesterificación en condiciones supercríticas

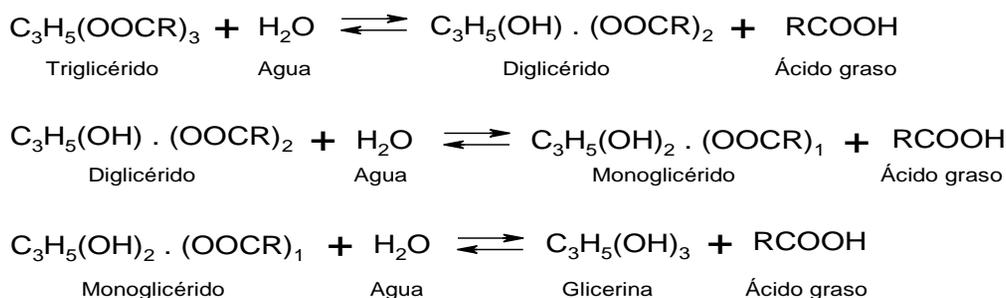
Fuente (Micic et al., 2016)

La transesterificación en un solo paso depende en gran medida de la temperatura y la concentración de metanol, por lo que se observan mayores rendimientos de FAME a mayores temperaturas y una relación metanol: aceite alta. Por ejemplo a 8 MPa, 300 °C y 30 minutos de reacción se obtiene un rendimiento del 86.9 % en peso, un tiempo de reacción más prolongado provoca la una disminución en el rendimiento debido a la reacción inversa. Un mayor rendimiento se observa a 12 MPa, 350 °C y 30 minutos de reacción con un rendimiento del 90,6% (Micic et al., 2016).

### **b. Hidroesterificación en condiciones supercríticas**

La hidroesterificación en condiciones supercríticas es un método alternativo para la producción de biodiésel, este proceso involucra una condición de reacción más baja que el método de la

transesterificación no catalítica a través de la preparación en dos etapas, que consiste en la hidrólisis de triglicéridos en agua subcrítica y la esterificación de los ácidos grasos libres con un alcohol primario (Kusdiana & Saka, 2004b; Micic et al., 2016; Toralles et al., 2015), tal como se muestra en la Figura 4 y Figura 5 respectivamente.

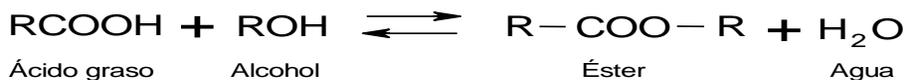


**Figura 4.** Reacción de hidrólisis de triglicéridos

Fuente: (dos Santos, Hatanaka, de Oliveira, & Flumignan, 2017)

En la hidrólisis los triglicéridos se convierten gradualmente en diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol. Se libera tres moles de ácidos grasos libres en la reacción total. Se emplea agua en estado subcrítica ya que un fluido en estas condiciones mejora la solubilidad en la mezcla aceite-agua provocando la reacción con un incremento considerable de presión y temperatura (dos Santos, Hatanaka, de Oliveira, & Flumignan, 2017).

Además el agua subcrítica es una alternativa técnicamente factible y ambientalmente aceptable en comparación con el agua en estado supercrítico, que está asociada a riesgos graves puesto que se considera, tóxica, inflamable, explosiva y corrosiva (Kusdiana & Saka, 2004b). La esterificación del hidrolizado, que es rico en ácidos grasos libres también se puede llevar a cabo sin catalizadores y generalmente se emplean un alcohol en estado supercrítico para evitar los problemas asociados con los catalizadores. Sin embargo requiere altas condiciones de presión y temperatura, para llevar a cabo la reacción (Micic et al., 2016).



**Figura 5.** Reacción de esterificación de ácidos grasos

Fuente: (Micic et al., 2016)

Un proceso integrado según Micic et al.,(2016), consiste en la hidrólisis con agua subcrítica y seguido de la esterificación con metanol supercrítico. En la etapa de la hidrólisis entra aceite y agua a una temperatura de 250 °C, 12 MPa, relación molar agua: aceite 1:20, a 670 rpm durante 45 minutos, finalizado la reacción la mezcla se enfría a 160 °C y se eliminan el agua y los vapores de glicerol, y finalmente se obtiene los ácidos grasos libres.

En la segunda etapa, los FFA formados en la reacción de hidrólisis en condiciones óptimas se esterifican con metanol. El metanol se calienta a 160 °C antes de entrar en el reactor para evitar el enfriamiento de FFA en el reactor. Finalmente se suministra calentamiento al sistema de reacción seguida de la presurización con nitrógeno para alcanzar las condiciones preestablecidas. Micic y colaboradores (2016), concluyen que las mejores condiciones de esterificación son a 300 °C, 10 MPa, 20 minutos y una relación molar metanol: FFA 42:1, para obtener un contenido del 95,1 % de metilésteres.

### **c. Adición de un cosolvente al sistema de reacción**

La mayor dificultad para producir biodiesel en condiciones supercríticas es el alto consumo de energía requerida en comparación a las reacciones catalíticas. Sin embargo la presencia de un cosolvente en el sistema de reacción como  $CO_2$ , propano, hexano, heptano, entre otros, permite disminuir el punto crítico del alcohol, y mejorar la solubilidad entre el aceite y el alcohol. En conclusión existe un menor consumo energético del proceso. Por ejemplo al usar un cosolvente

como el propano la temperatura de operación puede disminuir hasta en un 20 %, lo que implica menores costos de operación (Farobie & Matsumura, 2017; Jiang & Tan, 2012).

## 2.4 Caracterización del biodiesel

En el Ecuador según el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), hay normas que establecen los requisitos que deben cumplir los ésteres metílicos o etílicos (FAME o FAEE) de ácidos grasos que van a ser usados como combustible para motores de ciclo Diesel. En la Tabla 3 se muestran las propiedades y la norma empleada para su evaluación.

**Tabla 3.**

*Requisitos según la norma NTE INEN 2482:2009*

REQUISITOS	UNIDAD	Mínimo	Máximo	Métodos de Ensayo
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	ASTM D 1298
Punto de Inflamación	°C	120	--	ASTM D 93
Punto de Turbidez	°C		Reportar <sup>1</sup>	
φ Agua y sedimento	%	---	0.50	ASTM D 1796
Contenido de agua	mg/kg	---	500	ASTM D 95
Viscosidad Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /S	3.5	5	ASTM D 445
Cenizas Sulfatadas	%(m/m)	---	0.02	ASTM D 874
Contenido de Azufre	mg/kg	---	10	ASTM D1552
W Carbón Residual <sup>2</sup>	%	---	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
W Contenido de ésteres	%	96.5	--	EN 14103
Índice de yodo	g yodo/100 g	---	120	EN 14111
W Contenido de metanol	%	--	0.20	ASTM D 4815 EN 14110
Contenido de fósforo	mg/kg	---	10	ASTM D 4951
Contenido de metales alcalinos (Na + K)	mg/kg	---	5	EN 14108

CONTINÚA 

Contenido de metales alcalinos (Ca + Mg)	mg/kg	--	5	PrEN 14538
Número de acidez	mg KOH/g	---	0.5	ASTM D 664
<sup>1</sup> El punto de turbidez del biodiesel generalmente es mayor que el diésel de origen fósil y debe ser tomado en consideración para los procesos de mezcla <sup>2</sup> Debe ser determinado en el 100% de la muestra				

Fuente: (INEN, 2009)

### 2.4.1 Densidad

La densidad se define como la masa de una sustancia con respecto a su volumen, y la norma establece que la densidad del biodiesel se encuentra entre 800 a 900 kg/m<sup>3</sup>, en un baño a 15 °C (INEN, 2009).

La densidad de los ésteres metílicos o etílicos tiene un impacto directo en el rendimiento de la inyección del combustible e influye en el movimiento del fluido dentro de las tuberías, inyectores y orificios (Hoseini et al., 2019). El método de ensayo se realiza según la norma ASTM D 1298.

### 2.4.2 Viscosidad cinemática a 40 °C

La viscosidad cinemática se define como la resistencia a fluir de un líquido cuando se encuentra bajo el efecto de la gravedad, y puede ser medida empleando el método descrito en el estándar ASTM D445 para viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos. Este método consiste en medir el tiempo que toma un volumen dado del líquido en fluir por gravedad a través de un viscosímetro calibrado de tipo capilar de vidrio a una temperatura de 40 °C, usando un baño termostataado.

La viscosidad cinemática determina el nivel de fluidez del combustible y juega un papel vital en la combustión y en la formación de depósitos y hollín (Hoseini et al., 2019). Por lo tanto una

baja viscosidad es una ventaja ya que facilita el flujo de combustible dentro del motor. Sin embargo el intervalo permitido a 40 °C es 3,5-5 mm<sup>2</sup>/s (INEN, 2009).

### **2.4.3 Punto de inflamación**

El punto de inflamación es la temperatura más baja a la que el vapor del combustible comienza a arder. Los combustibles con un alto punto de inflamación reducen el riesgo de incendio. Según la norma INEN (2009), para la determinación de este parámetro en el biodiesel, se emplea el procedimiento detallado en la norma ASTM D 93 y el valor mínimo permitido es de 120 °C. Este parámetro generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad, en cuanto se refiere al manejo y almacenamiento de combustibles y materiales inflamables (Sanchez & Huertas, 2012).

### **2.4.4 Corrosión en lámina de cobre**

La prueba de corrosión con la lámina de cobre está diseñada para determinar el grado relativo de corrosividad de un producto petrolífero por los compuestos activos de azufre. Es un método de análisis muy utilizado en lubricantes de cajas de engranajes, turbinas y sistemas hidráulicos. El método de análisis de corrosión al cobre por ASTM D130 para el biodiesel es relativamente simple. Se sumerge una lámina pulida de cobre en una muestra de 30 ml a temperatura elevada a 50 °C, durante tres horas (INEN, 2009) y se compara con el test estándar de color como se indica en la Figura 6.



**Figura 6.** Estándar de color de cobre

Fuente: (Tribologik, 2013)

### 2.4.5 Número de acidez

El número de acidez, el índice de acidez o el número total de ácidos es la cantidad total de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar los ácidos libres en la muestra de biodiesel. Cuanto menor es el valor ácido, mejor es la calidad del biodiesel (Nautiyal, Subramanian, & Dastidar, 2014).

Un número de acidez alto podría causar la degradación de las piezas en los motores, lo que provocaría la obstrucción del filtro (Castro et al., 2007). El número total de ácidos también se puede determinar por titulación. Además, la norma establece para el número total de ácidos en el biodiesel como máximo 0.5 mg KOH / g y se determina mediante el método de ensayo ASTM D 664 (INEN, 2009). Se puede obtener mediante la ecuación 1 (D. Manuale, 2010).

$$ia = \frac{V_n * C * PM}{W} \quad (1)$$

Donde:

- *ia*: Índice de acidez

- $V_n$ : Volumen de KOH agregado en el análisis (ml)
- $C$ : Concentración de KOH= 0,1 N
- $PM$ : Peso molecular de KOH= 56,1056 (g/mol)
- $W$ : Masa de muestra en análisis

Adicionalmente el contenido de ácidos grasos libres se puede expresar como porcentaje de acidez (% A) y se define como los gramos de ácidos grasos libres (generalmente expresados como ácido oléico) contenidos en 100 gramos de biodiesel. La relación entre el número ácido y el porcentaje de acidez se refleja en la siguiente expresión (Sanchez & Huertas, 2012).

$$\% A = \frac{IA * 282,47}{56,1 * 100} \quad (2)$$

*Donde;*

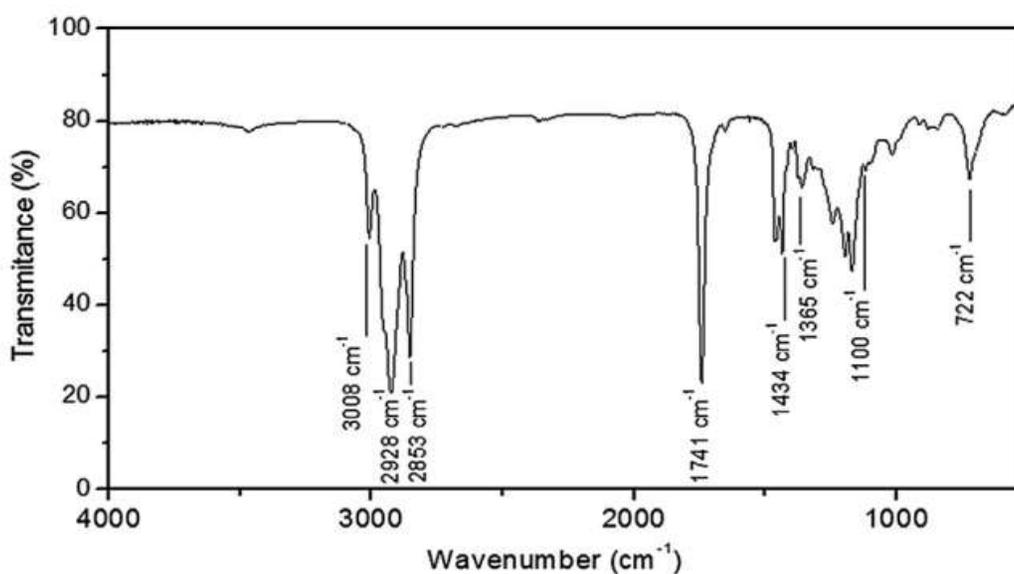
- $IA = \text{Número ácido total}$
- $282,47 = \text{Peso molecular del ácido oléico}$
- $56,1 = \text{Peso molecular del KOH}$

#### **2.4.6 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica basada en las vibraciones de los átomos en una molécula o en un mineral. Esto hace que la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier sea la técnica más informativa, no solo por su composición mineral y su química cristalina, sino también por las interacciones de un mineral de arcilla con sustancias inorgánicas u orgánicas. La

espectroscopia FTIR utiliza principalmente la región de infrarrojo medio (MIR, 4000-300  $\text{cm}^{-1}$ ), donde aparecen las vibraciones de estiramiento y flexión de grupos característicos (Petit & Madejova, 2013).

Los espectrómetros FTIR pueden ser de haz simple o de haz doble, produciendo un espectro de transmitancia. La mayoría de los sistemas multiplican el valor de transmitancia por 100, para dar la transmitancia (T) en porcentaje. Sin embargo, la escala de absorbancia se usa cada vez más para el análisis cuantitativo, siguiendo la ley de Beer que establece que existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la muestra (Petit & Madejova, 2013). El espectro característico del biodiesel se muestra en la figura 7.



**Figura 7.** Espectro IR del biodiesel

Fuente: (Nery et al., 2019)

El espectro infrarrojo (Fig. 7) muestra dos características: bandas de absorción fuerte en 1434  $\text{cm}^{-1}$  y 1741  $\text{cm}^{-1}$  derivadas del grupo funcional carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ), y la de (C-O) en 1100  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento axial antisimétrico y asimétrico. Las vibraciones de estiramiento de  $\text{CH}_3$ ,

CH<sub>2</sub> y CH se presentan a  $2853\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$  y  $3008\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $722\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo metilo de alquenos disustituido y a la vibración axial tipo rock del grupo metileno (Atabani et al., 2019; Nery et al., 2019).

## 2.5 Adsorción

La adsorción es el proceso reversible mediante el cual se extrae un componente específico presente en un fluido (líquido o gas) y se concentra sobre la superficie de un sólido. El sólido que adsorbe es el adsorbente y el componente adsorbido o concentrado en la superficie es el adsorbato (Hernandez, 2010).

Generalmente la adsorción se realiza en un proceso cíclico y discontinuo. El proceso cíclico consta como mínimo de dos columnas rellenas de adsorbente, a medida que la primera columna se empieza a saturar, inmediatamente una segunda columna entra en operación hasta regenerar la primera columna saturada y así sucesivamente se realiza la operación con la finalidad de no detener la producción. En un proceso discontinuo, se emplean tanques de agitación junto con un adsorbente y el fluido a tratar, durante un tiempo establecido. Por lo general en este proceso el adsorbente no se regenera y se elimina al medio ambiente de manera segura y para cada operación se emplea un adsorbente fresco (D. Manuale, 2010).

Existe una gran aplicación de la adsorción en la industria como: la eliminación de humedad disuelta en la gasolina, tratamientos de aguas residuales, fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos, decoloración de productos de petróleo entre otros (Allen, Mckay, & Porter, 2004; Treybal, 2013).

### 2.5.1 Naturaleza de los adsorbentes

Los adsorbentes son sólidos en forma granular y poseen alrededor de 12 mm a 50  $\mu\text{m}$  de diámetro con superficies internas de  $50 - 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y volumen del poro de  $0.5 - 1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Los materiales adsorbentes más empleados son carbón activo, las tierras de diatomeas, los tamices moleculares, el gel de sílice, óxido de aluminio, alúmina, tierras de Fuller, carbón de hueso, arcillas activadas, bauxita, adsorbentes poliméricos sintéticos, entre otros (D. Manuale, 2010; Treybal, 2013).

La tierra de diatomeas, es un sólido adsorbente con propiedades específicas como: una estructura porosa, alto contenido de óxido de silicio (87-91 %), cantidades significativas de alúmina y óxido férrico, baja densidad (263-346 g/l), bajo coeficiente de conductividad, Generalmente se produce a partir de diatomita mediante un proceso de calcinación a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tsai, Lai, & Hsien, 2006).

### 2.5.2 Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción es una curva que representa la movilidad o distribución de una sustancia específica del medio acuoso a una fase sólida porosa a temperatura constante, hasta llegar al equilibrio dinámico de adsorción (la relación entre la cantidad adsorbida y el resto en la solución). Se determina de manera experimental y relaciona la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente (Q) en función de la concentración del adsorbato en la fase fluida (C) (Foo & Hameed, 2010; D. Manuale, 2010). Se determina mediante la siguiente ecuación:

$$Q(\%) = \frac{(C_0 - C_f) * \rho_{muestra} * V_l}{M} \quad (3)$$

Donde;

$C_0$ : Concentración inicial de ácido oléico en biodiésel (g/100 g)

$C_f$ : Concentración final de ácido oléico en biodiésel (g/100 g)

$\rho_{muestra}$ : Densidad aproximada de la muestra (g/ml).

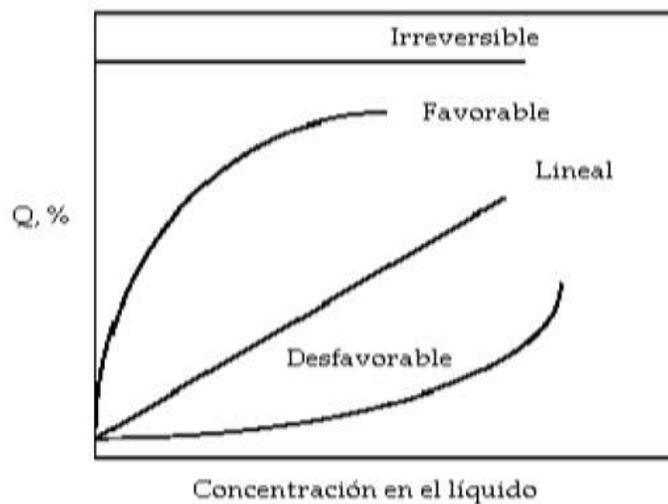
$V_l$ : Volumen de solución (ml).

M: masa de adsorbente (g).

#### a. Tipos de isothermas de adsorción

Se han propuesto varios modelos para representar el equilibrio de adsorción, los principales son las isothermas de Langmuir y de Freundlich.

- **Isothermas de Langmuir:** La ecuación de Langmuir se basa en la hipótesis de la existencia de sitios definidos de adsorción, adsorción limitada a una monocapa y la homogeneidad de la superficie. Por lo tanto, en el equilibrio, se alcanza un punto de saturación donde no puede producir más adsorción (Allen et al., 2004; D. Manuale, 2010).
- **Isothermas de Freundlich:** Se considera una de las primeras ecuaciones propuestas, esta isoterma supone heterogeneidad superficial del adsorbente. Según la ecuación exponencial de Freundlich, la cantidad de soluto adsorbido aumentaría con la concentración en la fase fluida. Se representa mediante la siguiente expresión (Allen et al., 2004). En la figura 6 se observa los diferentes tipos de isothermas de adsorción.



**Figura 8.** Tipos de isothermas de adsorción en sistemas líquido-sólido

Fuente: (D. Manuale, 2010)

Según D. Manuale (2010), las isothermas favorables tienen una forma convexa, producto de una alta capacidad de adsorción del adsorbente. Una isoterma desfavorable presenta una forma cóncava, debido a una baja capacidad del adsorbente. La isoterma lineal representa un aproximación de las dos isothermas mencionadas anteriormente, generalmente se aplica en bajas concentraciones del soluto en la fase fluida.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales y equipos

##### 3.1.1 Reactivos

Los reactivos empleados en esta investigación se detallan en la Tabla 4.

**Tabla 4.**

*Reactivos empleados*

<b>Reactivos</b>	<b>Especificaciones</b>
Aceite usado de cocina	Proveedor: Restaurante local
Tolueno	Proveedor: Genersa S.A, Pureza: 99,97 %
Alcohol Isopropílico	Proveedor: Genersa S.A, Pureza: 99,6 %
Hidróxido de potasio	Proveedor: Genersa S.A, Pureza: 86 %
Etanol	Proveedor: La Casa de los Químicos Pureza: 99,6%
Agua Destilada	Proveedor: laboratorios Petroquímica
Adsorbente Celite 512	Proveedor: Espectrocrom Densidad húmeda: 317 g/L Permeabilidad: 0.40 Darcy

##### 3.1.2 Equipos para análisis

Los equipos empleados para la determinación de las principales propiedades del aceite usado de cocina y del biodiesel se detallan en la Tabla 5.

**Tabla 5.***Equipos empleados*

<b>Equipos</b>	<b>Especificaciones</b>
<b>Viscosímetro Opaque Cannon- Fenske</b>	Marca: Cannon Tamaño de capilar: 100 Constante: 0,01423 mm <sup>2</sup> /s
<b>Viscosímetro Opaque Cannon- Fenske</b>	Marca: Cannon Tamaño de capilar: 200 Constante: 0,01423 mm <sup>2</sup> /s
<b>Picnómetro</b>	Marca: Glassco Capacidad: 10 ml
<b>Balanza analítica</b>	Marca: Boecco
<b>Baño maría</b>	Marca: Boeco Modelo: PWB-8
<b>Rotavapor</b>	Marca: Boeco Modelo: RVO 400 SD Serie: 14414
<b>Bomba de vacío</b>	Marca: GAST Modelo: 1HAB-25
<b>Densímetro digital</b>	Marca: Mettler Toledo Modelo: 30 PX

### 3.1.3 Reactor

La hidroesterificación en condiciones supercríticas se llevó a cabo en el reactor Parr 4848 del laboratorio de combustibles y biocombustibles LACBAL de la Escuela Politécnica Nacional como se indica en la Figura 9, las características generales y especificaciones del reactor se detallan en la Tabla 6.

**Tabla 6.**

*Características generales y especificaciones de reactor Parr Instrument 4575*

<b>Equipo</b>	<b>Especificaciones</b>	<b>Características generales</b>
<b>Reactor Batch</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marca: Parr Instrument.</li> <li>• Serie: 4575.</li> <li>• Presión de trabajo &lt; 5000 psi.</li> <li>• Temperatura de trabajo &lt; 500°C.</li> <li>• Capacidad: 1 litro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Posee una válvula de alivio, válvula de entrada de nitrógeno y válvula de muestreo.</li> <li>• Posee un software para para visualizar la variación de la temperatura y presión.</li> <li>• Posee un controlador de temperatura presión y agitación.</li> </ul>



*Figura 9.* Reactor Batch Parr Instrument 4575

## **3.2 Determinación de las propiedades del aceite usado de cocina**

Después de recolectar el aceite usado de cocina, se filtró y se determinó las principales propiedades tales como se detalla a continuación.

### **3.2.1 Densidad a 25°C del aceite usado de cocina**

Para la determinación de la densidad relativa a 25 °C se empleó la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 0035:2012.

- Se pesó en la balanza analítica el picnómetro limpio, seco y con tapón y se registró el valor.
- Se llenó el picnómetro con agua destilada hervida y enfriada a 20 °C y se introdujo en el baño termostático de agua a 25 °C durante 30 minutos, como se indica en la Figura 10.
- Una vez alcanzado el tiempo estimado se procedió a secar la parte exterior del picnómetro para pesar en la balanza analítica y registrar su valor.
- Se realizó el procedimiento descrito anteriormente para el aceite usado de cocina.



**Figura 10.** Baño termostático en la determinación de la densidad relativa del aceite usado de cocina a 25 °C

Se calculó la densidad relativa a 25°C de mediante la siguiente ecuación.

$$\rho_a = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (4)$$

Donde:

- $\rho_a$ : Densidad relativa a 25 °C (g/ml)

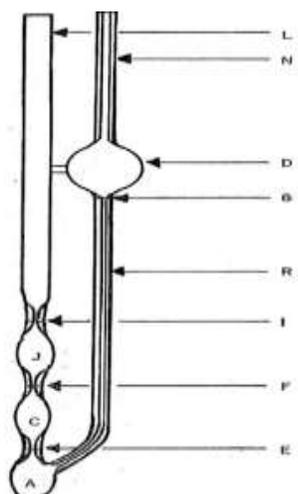
- $m_2$ : Masa del picnómetro con la muestra (g)
- $m_1$ : Masa del picnómetro con agua (g)
- $m_0$ : Masa del picnómetro vacío (g)

Para obtener el valor de la densidad absoluta del aceite usado de cocina, el valor de la densidad relativa (adimensional) se multiplicó por la densidad absoluta del agua a 25°C (0,997048 g/cm<sup>3</sup>). Se realizaron dos mediciones de densidad, a partir de cada una se obtuvo un valor y se realizó un promedio entre ellas.

### **3.2.2 Viscosidad cinemática a 40°C del aceite usado de cocina**

Para la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C del aceite usado de cocina se empleó la norma de referencia ASTM D 445.

- Se utilizó el viscosímetro 4822S-200, teniendo en cuenta las especificaciones e instrucciones de operación.
- La carga del viscosímetro se realizó con el instrumento invertido, se introdujo el tubo de diámetro menor (N) en la muestra de aceite usado de cocina y se aplicó succión en el lado del tubo (L), hasta que el líquido alcanzó la marca G del viscosímetro como se indica en la Figura 11.



**Figura 11.** Viscosímetro Cannon Fenske ( (Liaoning Huake Petroleum Apparatus Science & Technology Co., Ltd., 2009))

- Se colocó el viscosímetro en posición vertical dejando fluir el líquido a través del tubo capilar R hasta aproximadamente la mitad del bulbo A.
- Se situó un tapón en el tubo de diámetro mayor para evitar que el líquido siga fluyendo.
- Se introdujo en el baño termostático a 40 °C durante 30 minutos, hasta alcanzar el equilibrio térmico, como se indica en la Figura 12.
- Finalmente se retiró el tapón y se cronometró el tiempo transcurrido entre las marcas E y F.



**Figura 12.** Medición de la viscosidad cinemática del aceite usado de cocina a 40°C

La viscosidad cinemática se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$V_{1,2} = C * t_{1,2} \quad (5)$$

Donde:

$V_{1,2}$ : Viscosidad cinemática para los valores 1 y 2 respectivamente ( $mm^2/s$ )

$C$ : Constante de calibración del viscosímetro ( $mm^2/s^2$ ) = 0,1376

$t_{1,2}$ : Tiempos de flujo para 1 y 2 respectivamente (s)

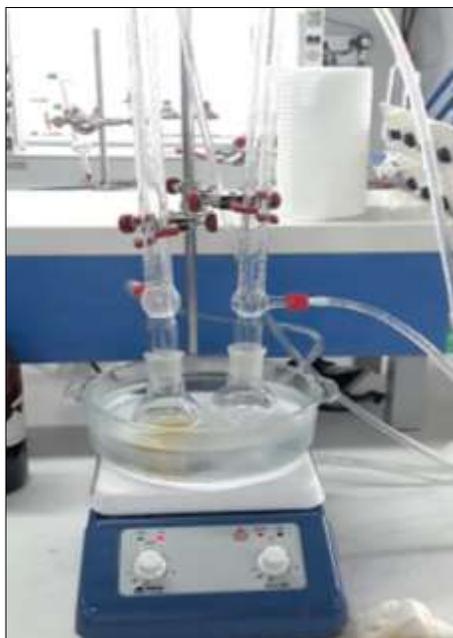
Se realizaron dos mediciones de tiempo, a partir de cada ensayo se obtuvo un valor de viscosidad y se realizó un promedio entre ellas.

### 3.2.3 Índice de saponificación del aceite usado de cocina

Para la determinación del índice de saponificación del aceite usado de cocina se empleó la norma técnica ecuatoriana NTE INEN-ISO 3657.

- Se pesó aproximadamente 2 gramos de muestra (aceite usado de cocina) en un balón de fondo redondo de 100 ml y se agregó 25 ml de una disolución etanólica de KOH 0,5 M junto con un agitador magnético.

- Se acopló el matraz a un refrigerante y se mantuvo en reflujo en un baño de agua durante 60 minutos como se indica en la Figura 13.
- Se preparó un blanco, es decir un balón de fondo redondo sin agregar la muestra.
- Transcurrido el tiempo se enfrió los balones, se agregó 1 ml de fenolftaleína como indicador y se tituló volumétricamente con una solución de HCl (0,5M).



*Figura 13.* Baño termostático para el índice de saponificación del aceite usado de cocina

Se calculó el índice de saponificación mediante la siguiente ecuación.

$$I_s = \frac{(v_0 - v_1) * C * PM}{m} \quad (6)$$

Donde:

- $v_1$ : Volumen de HCl agregado en el análisis de la muestra (ml)
- $v_0$ : Volumen de HCl agregado en el análisis del blanco (ml)
- $C$ : Concentración del HCl = 0,5 M

- PM: Peso molecular de KOH (g/mol) = 56,1056
- *m*: Masa de la muestra de aceite usado de cocina (g)

Se realizaron tres repeticiones y se tomó el promedio entre los índices de saponificación.

### 3.2.4 Número de acidez del aceite usado de cocina

Para la determinación de la acidez del aceite usado de cocina se realizó mediante valoración volumétrica de acuerdo con la norma ASTM D 664.

- Se pesaron aproximadamente 8 gramos de aceite usado de cocina en un Erlenmeyer.
- Se agregó 125 ml de una solución solvente tolueno: alcohol isopropílico 0.5 % (v:v) y se agitó para homogeneizar la mezcla.
- Finalmente se agregó unas gotas de indicador y se valoró con una solución de KAOH (0.1 N) previamente estandarizada.

Se calculó el índice de acidez de la misma forma que Manuale et al., (2011), mediante la Ecuación 1, se realizó tres mediciones de índice de acidez y se calculó el promedio entre ellas.

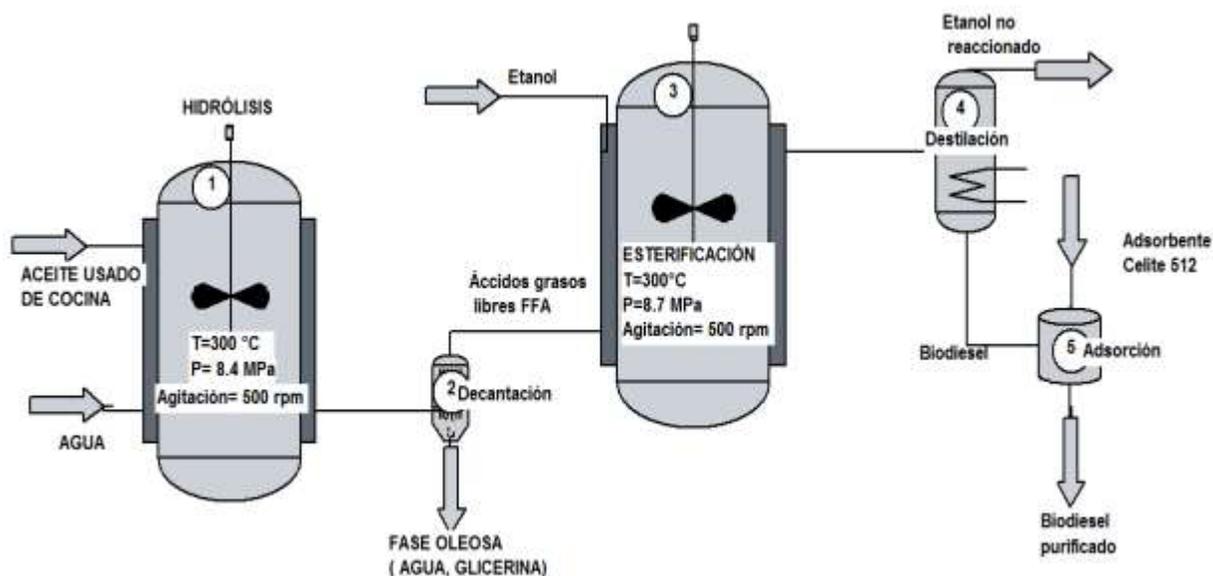
### 3.3 Microscopía electrónica de barrido del adsorbente tierra de diatomeas (Celite 512 medium)

En este análisis se empleó el microscopio electrónico de barrido (SEM), alto vacío, modelo TESCAN MIRA3 FEG, en el laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de la Fuerzas Armadas ESPE. Para la determinación se realizó el siguiente procedimiento

- Las muestras fueron fijadas en Stubs para microscopia electrónica con cinta de carbono doble faz conductora.
- Posteriormente fueron cubiertas con oro conductor (pureza de 99,99%) durante 60 segundos con un evaporador Quorum Q150R ES para el ingreso al equipo.

### 3.4 Obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas

La producción del biodiesel se realizó por hidroesterificación en condiciones supercríticas, las diferentes etapas del proceso se muestran en la Figura 14. Las condiciones de operación en las dos reacciones que corresponden a la etapa 1 y 3, se plantearon a partir de los trabajos de Micic et al., (2016) y Quiroga & Guzmán, (2018) y se llevaron a cabo en el reactor Parr 4848 como se indica en la Figura 9.



**Figura 14.** Diagrama para la obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas.

Las etapas en la obtención del biodiesel se detallan a continuación:

### **Etapa 1 (hidrólisis)**

- Se agregaron 250 ml de aceite usado de cocina con 250 ml de agua destilada en el reactor y se procedió a cerrar.
- Se programó las condiciones de operación a 300 °C, 500 rpm , 8,4 MPa y un tiempo de 40 minutos. Una vez culminada la reacción, se enfrió el reactor alrededor de 60 °C y se retiró el producto hidrolizado.

### **Etapa 2 (decantación)**

- El producto hidrolizado se envió a la decantación donde se separó la dos fases presentes, en la parte superior los ácidos grasos libres y en la parte inferior una mezcla de agua con glicerina, como se muestra en la Figura 15.



*Figura 15.* Separación del producto hidrolizado

- Después de separar el agua y la glicerina se determinó el índice de acidez y el índice de saponificación de los ácidos grasos libres puros. El índice de saponificación fue indispensable para determinar el peso molecular promedio y con este valor se transformó las moles necesarias a gramos para la siguiente etapa (esterificación).

### **Etapa 3 (esterificación)**

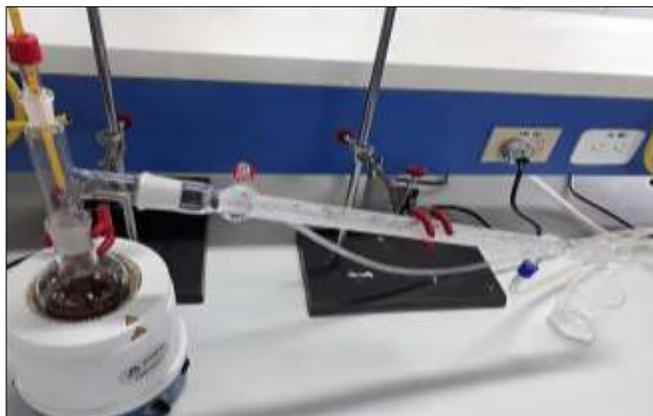
- En esta etapa los ácidos grasos libres fueron precalentados puesto que, a condiciones ambientales se encuentran en estado sólido, posteriormente fueron mezclados con etanol en una relación molar (etanol- ácidos grasos libres) de 10:1, en peso aproximadamente fueron 118,14 g de ácidos grasos con 197.3 g de etanol.
- Se colocó los reactivos en el reactor y se procedió a cerrar. Se programó la temperatura a 300°C, 500 rpm durante 30 minutos, adicionalmente se observó que a 300 °C la presión fue alrededor de 7,8 MP por lo tanto se presurizo la reacción con nitrógeno hasta alcanzar a la presión de 10 MPa.
- Una vez culminada la reacción se enfrió el reactor alrededor de 90 °C, se procedió a abrir la válvula de muestreo para retirar el producto esterificado, como se muestra en la Figura 16.



*Figura 16.* Obtención del biodiesel

### **Etapa 4 (Destilación atmosférica)**

- Finalmente, el producto esterificado se envió a la unidad de destilación atmosférica para recuperar el etanol no reaccionado como se indica en la Figura 17.



*Figura 17.* Destilación del etanol no reaccionado en el biodiesel.

- Se determinó el índice de acidez del biodiesel como se indica en el apartado 2, 3, 4.

### **3.5 Purificación del biodiesel**

La purificación del biodiesel corresponde a la etapa 5, en este estudio se utilizó tierra de diatomeas (Celite 512 Medium) como adsorbente. En la etapa de la adsorción se empleó un diseño factorial multinivel con la temperatura y tiempo de adsorción como variables independientes y el índice de acidez como variable de respuesta. Se realizaron doce ensayos con una réplica al variar la temperatura entre 60, 70 y 80 °C y el tiempo de adsorción en 30, 60, 90 y 120 minutos. El peso del adsorbente fue 5 % (m/m), agitación de 200 rpm y una presión de 0,2 bar.



**Figura 18.** Adsorción de ácidos grasos libres en el biodiesel

Para la adsorción se utilizó un rotavapor Boeco, modelo RVO 400 SD y una bomba de vacío modelo 1HAB-25, y se desarrolló el siguiente procedimiento:

- Se pesó alrededor de 1,314 g de adsorbente junto con 25 g de biodiesel y se colocó en un matraz de fondo redondo de capacidad 100 ml, posteriormente se acopló el balón al baño termostático del rotavapor.
- Se programó la temperatura correspondiente para cada ensayo a una presión de vacío de 0,2 bares y agitación de 200 rpm.
- Una vez culminada la adsorción se eliminó el adsorbente por filtrado como se indica en la Figura 19 y se determinó el índice de acidez correspondiente para cada ensayo mediante la norma ASTM D 664 y se procedió de forma similar al apartado 2, 3, 4.



**Figura 19.** Filtración al vacío del biodiesel purificado

- Adicionalmente se determinó la capacidad de adsorción ( $Q$ ) para el adsorbente.
- Finalmente, cuando se encontró las mejores condiciones de adsorción, se preparó alrededor de 100 ml para determinar las principales propiedades del biodiesel.

### **3.6 Determinación de las principales propiedades del biodiesel**

En la determinación de las principales propiedades del biodiesel en la mayoría de los casos se empleó las normas técnicas de ensayo especificado en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2482:2009. Se llevó a cabo el procedimiento antes y después de la etapa de adsorción denominando al biodiesel antes de la adsorción como BT1 y como BT2 al biodiesel purificado.

#### **3.6.1 Densidad a 15 °C del biodiesel**

Para la determinación de la densidad absoluta del biodiesel a 15 °C, se empleó la norma ASTM D7777, debido a la disponibilidad del densímetro digital 30PX-Mettler como se indica en la Figura 20.



**Figura 20.** Densímetro digital

- Inicialmente se comprobó el funcionamiento adecuado del instrumento mediante una medición de control, posteriormente se realizó las mediciones correspondientes al biodiesel.
- Para determinar la densidad a una temperatura de referencia ( $15^{\circ}\text{C}$ ) es necesario previamente calcular el coeficiente de compensación ( $\alpha$ ), para lo cual se midió la densidad de la muestra a una temperatura superior ( $18,7^{\circ}\text{C}$ ) a la de referencia y a una temperatura inferior ( $13^{\circ}\text{C}$ ), se obtuvo el valor  $\alpha$  mediante la ecuación 7:

$$\alpha = \left( \frac{\text{densidad}_{18,7^{\circ}\text{C}}}{\text{densidad}_{13^{\circ}\text{C}}} - 1 \right) / (18,7^{\circ}\text{C} - 13^{\circ}\text{C}) \quad (7)$$

- Finalmente se introdujo el valor ( $\alpha * 1000$ ) en el instrumento, se procedió a medir la densidad de la muestra. En las mediciones efectuadas, se llenó la celda con mayor precaución evitando la formación de burbujas, se realizó tres mediciones de densidad y se reportó el promedio entre ellas.

### 3.6.2 Viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel

Para la determinación de la viscosidad cinemática del biodiesel a 40 °C se empleó la norma de referencia ASTM D 445. Se llevó a cabo como se indicó en el apartado 3.3.2, en este caso se utilizó un viscosímetro Cannon Fenske797B-100, donde la constante del viscosímetro fue de  $0,01423 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ , tal como se indica en la Figura 21.



*Figura 21.* Determinación de la viscosidad cinemática del biodiesel a 40°C

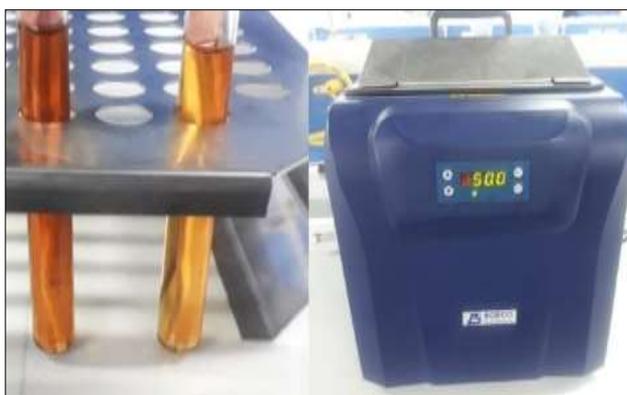
### 3.6.3 Número de acidez del biodiesel

La acidez del biodiesel se realizó mediante valoración volumétrica de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D 664, como se indica en el apartado 3.3.1.

### 3.6.4 Corrosión en lámina de cobre del biodiesel

Para determinar la corrosión en lámina de cobre se empleó la norma ASTM D 13.

- Se colocó 30 ml de biodiesel en un tubo de ensayo.
- Se deslizó la lámina de cobre en el tubo de ensayo y se trasladó al baño termostático a 50°C, durante tres horas como se indica en la Figura 22.
- Finalizado el tiempo, se retiró la tira de cobre con una pinza y se secó para verificar la corrosión con los estándares especificados. Se determinó el resultado mediante tres repeticiones.



**Figura 22.** Baño termostático para el análisis de corrosión en lámina de cobre

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Determinación de las principales propiedades del aceite usado de cocina

Las propiedades y la composición del aceite usado de cocina varían de acuerdo a la fuente de la que provienen y su reutilización. Por lo general el aceite usado de cocina es una mezcla entre aceite de palma y soya que son los componentes principales del aceite fresco.

##### 4.1.1 Densidad a 25°C del aceite usado de cocina

La densidad absoluta se determinó a 25°C mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1, se realizaron las mediciones por duplicado donde la variación entre los dos valores en el cuarto dígito decimal fue menor a dos unidades, tal como establece la norma NTE INEN 0035:2012, por lo tanto se reportó el promedio como se indica en la Tabla 7.

**Tabla 7.**

*Medición de la densidad relativa del aceite usado de cocina.*

Medición	Densidad absoluta a 25°C ( $g/cm^3$ )
1	0,9206
2	0,9187
<b>Promedio</b>	0,9196

El valor de la densidad del aceite fresco de palma y soya están alrededor de (0,890-0,917)  $g/cm^3$  y (0,9315- 0,9150)  $g/cm^3$  respectivamente (Rincón & Martínez, 2009). En comparación al valor obtenido en este estudio indicado en la Tabla 7, se puede inferir que no hubo

una variación considerable en esta propiedad. Adicionalmente en la investigación realizada por Herrera & Velez (2008), obtuvieron un valor de densidad similar ( $0,9156 \text{ g/cm}^3$ ) para aceite usado de cocina, llegando así a la misma conclusión.

#### 4.1.2 Viscosidad cinemática a 40 °C del aceite usado de cocina

La viscosidad cinemática a 40°C se determinó mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.3.2, se cronometró el tiempo por duplicado y se reportó el promedio entre ellas, como se muestra en la Tabla 8.

**Tabla 8.**

*Determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C del aceite usado de cocina*

Medición	Tiempo (s)	Constante del viscosímetro ( $mm^2/s^2$ )	Viscosidad cinemática ( $mm^2/s$ )
1	280,09	0,1376	38,54
2	279,36	0,1376	38,44
<b>Promedio</b>			<b>38,49</b>

De los resultados obtenidos en este estudio, se puede concluir que la viscosidad cinemática de aceite usado de cocina indicado en la Tabla 8, sufrió un cambio notable con respecto al aceite de cocina fresco ( $29.932 \text{ mm}^2/s$ ) (Tacias, Rosales, & Torrestiana, 2016). Por otro lado, se puede ver que el valor obtenido está dentro de los límites de otros estudios similares,  $39.727 \text{ mm}^2/s$  (Tacias et al., 2016),  $35,3 \text{ mm}^2/s$  (Chhetri et al., 2008).

### 4.1.3 Índice de saponificación del aceite usado de cocina

El índice de saponificación del aceite usado de cocina se determinó mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.3.4, se realizó el procedimiento por triplicado y se reportó el promedio entre ellas, como se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 9.**

*Determinación del índice de saponificación del aceite usado de cocina*

Medición	Masa de muestra (g)	Volumen solución HCl (ml)	Índice de saponificación (mg KOH/g)
1	2,015	7,05	198,388
2	2,027	7,1	196,522
3	2,031	7	197,516
	<b>Promedio</b>		<b>197,475</b>

El índice de saponificación para el aceite de cocina fresco es de 196.23 mg KOH/g (Tacias et al., 2016) mientras que en el presente estudio se obtuvo el valor reportado en la Tabla 9, se deduce que no hubo una variación considerable en esta propiedad, adicionalmente en los trabajos de Herrera & Velez (2008) y (Tacias et al. (2016), obtuvieron valores similares de 195,07 mg KOH/g y 199,7 mg KOH/g, respectivamente.

### 4.1.4 Número de acidez del aceite usado de cocina

El número de acidez del aceite usado de cocina se determinó mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.3.5, se realizó el procedimiento por triplicado y se reportó el promedio entre ellas, como se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10.***Determinación del índice de acidez del aceite usado de cocina*

Medición	Masa de análisis (g)	Volumen solución KOH (ml)	índice de acidez (mg KOH/g muestra)
1	8,016	3,4	2,380
2	8,03	3,6	2,515
3	8,012	3,4	2,381
<b>Promedio</b>			<b>2,425</b>

En la investigación de Tacias y colaboradores (2016), determinan que el aceite de cocina fresco posee un valor de 0.1 mg KOH/g, este valor aumenta según el número de cocina. Se han reportado valores bibliográficos correspondientes al aceite usado de cocina de 4,94 mg KOH/g (Herrera & Velez, 2008), 3,74 mg KOH/g (Ordoñez, Chaves, & Rodríguez-pérez, 2013) entre otros, sin embargo en esta investigación se obtuvo un valor más bajo como se indica en la Tabla 10.

Adicionalmente el porcentaje de ácidos grasos libres en esta investigación calculado a partir del índice de acidez fue de 1,213 %, este valor es superior al valor recomendado para la producción del biodiesel vía transesterificación básica (Demirbas, 2009; Leung et al., 2010).

## **4.2 Microscopía electrónica de barrido del adsorbente tierra de diatomeas (Celite 512 medium)**

### **4.2.1 Adsorbente puro**

El análisis de la microestructura (SEM) proporciona información confiable sobre la forma, la estructura, la porosidad y el tamaño de las partículas de tierra de diatomeas como se muestran en la Figura 23 y 24.

La Figura 23 indica magnificaciones entre (1,93 - 2,54) kx, donde se puede apreciar trazas de diatomeas en forma cilíndrica, esférica y placas finas, además en la investigación desarrollada por

Martinovic y colaboradores, (2016) se observa una alta proporción de partículas en el rango de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

La Figura 24 muestra la micrografía de tierra de diatomeas con poros extremadamente limpios, con magnificaciones entre (15-20) kx. En la superficie del sólido se puede observar un contenido insignificante de impurezas que se originan posiblemente del carbón o pequeños cristales como el cuarzo, feldespato y cristobalita (Martinovic, Vlahovic, Boljanac, & Pavlovic, 2006), sin embargo están fuera del poro y estas varían de acuerdo al proceso de obtención.

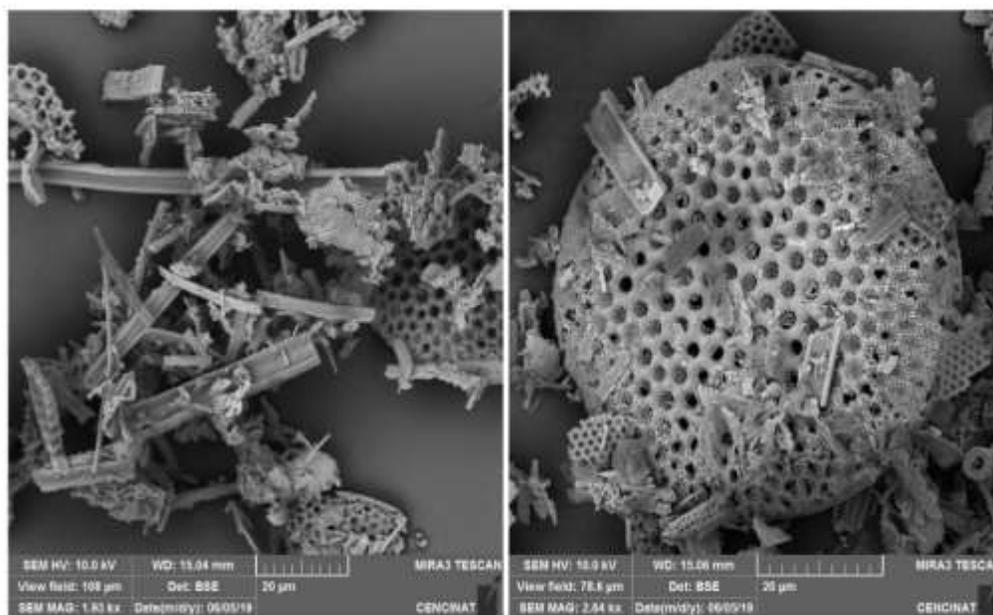
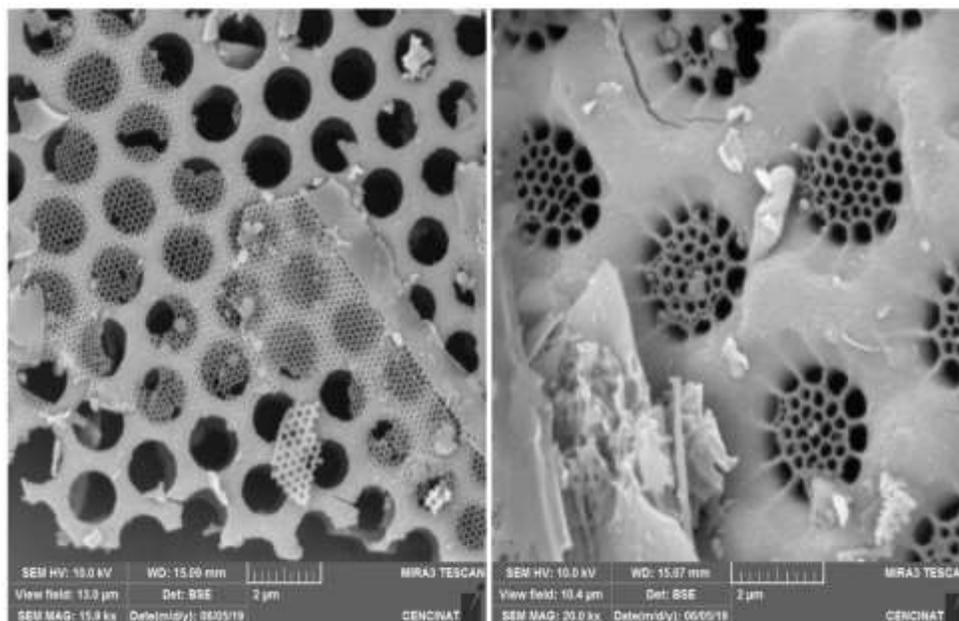


Figura 23. Micrografías mediante SEM de tierra de diatomeas (muestra comercial) con magnificaciones de 1,93 kx 2,54 kx



**Figura 24.** Micrografías mediante SEM de tierra de diatomeas (muestra comercial) con magnificaciones de 15,9 kx y 20 kx

#### **4.2.2 Adsorbente saturados con ácidos grasos libres**

Se obtuvo micrografías del adsorbente saturado a las mejores condiciones de adsorción con magnificación de 2,82 kx y 1,89 kx. Se puede apreciar al adsorbente saturado con ácidos grasos libres, sin embargo hay poros que se encuentran vacíos, esto posiblemente es provocado debido al pretratamiento de las muestras para el ingreso al microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA3 FEG. La preparación de la muestra se basó en el calentamiento de las mismas alrededor de 150 °C, posiblemente esto causó la liberación de un porcentaje de ácidos grasos libres atrapados.

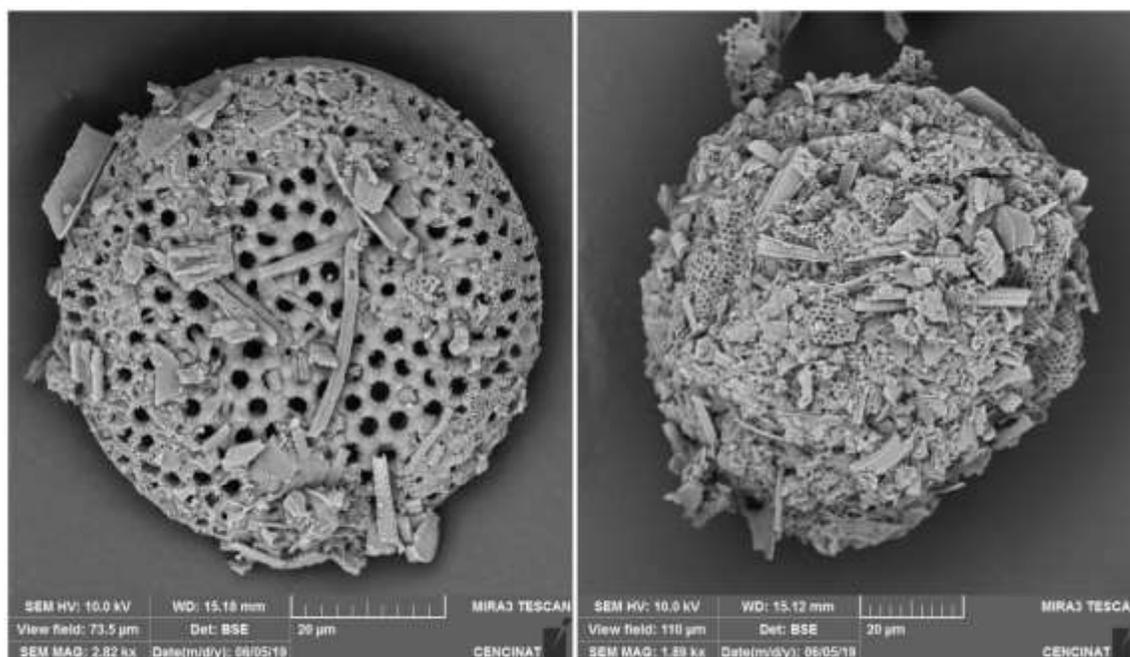


Figura 25. Micrográficas del Adsorbente saturado con magnificaciones de 2,82 kx y 1,89 kx

### 4.3 Obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas

En la hidrólisis se preparó un lote alrededor de 1300 gramos de ácidos grasos libres, para enviar a la reacción de esterificación. En el producto hidrolizado que corresponde a los ácidos grasos libres, se obtuvo un valor de 202,377 (mg KOH/g) para el índice de saponificación, a partir de este valor se determinó el peso molecular promedio (277,23 g/mol). Este valor fue indispensable para transformar las moles de ácidos grasos libres a gramos para la alimentación en la reacción de esterificación.

Adicionalmente se determinó el número de acidez de los ácidos grasos libres puros y se obtuvo un valor de 97,994 % (g ácido oleico/100 g muestra) se puede concluir que la acidez tuvo un cambio considerable puesto que el aceite usado de cocina tuvo un valor de 1,219 % (g ácido oleico/100 g muestra).

A partir de la esterificación se obtuvo alrededor de 1,75 litros de biodiesel, el índice de acidez disminuyó a 4,29 % (g ácido oleico/ 100 gramos de muestra), por lo tanto se puede inferir que se llevó a cabo la reacción y se obtuvo un valor de conversión en la esterificación del 95,7 % calculado a partir de la ecuación 8 (Ferreira de Mello et al., 2017) , la conversión resultante es similar al reportado por la investigación de Quiroga & Guzmán, (2018).

$$\text{Conversión esterificación}(\%) = \frac{FFA_f - FFA_i}{FFA_i} * 100 \quad (8)$$

Donde;

$FFA_f$ : Porcentaje de índice de acidez del producto hidrolizado

$FFA_i$ : Porcentaje de índice de acidez en el biodiesel

Sin embargo el valor del índice de acidez obtenido en el biodiesel supera el valor establecido (0,25 %) en la norma NTE INEN 2482.

#### **4.4 Efecto de la temperatura y tiempo adsorción en la purificación del biodiesel**

Debido al alto contenido de ácidos grasos libres del biodiesel se llevó a cabo la purificación mediante adsorción con tierra de diatomeas. En esta operación se realizó un diseño factorial multinivel tal como se explicó en el apartado 3,4. Se realizó un total de 24 tratamientos, adicionalmente se determinó la capacidad de adsorción para cada ensayo tal como se muestra en la Tabla 11.

**Tabla 11.**

*Temperatura, tiempo, acidez libre y capacidad de adsorción en la operación de adsorción*

Repetición	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Acidez libre (%)	Capacidad de adsorción (%)	
1	60	0	4,29	0	
		30	4,161	2,462	
		60	3,97	6,1	
		90	3,937	6,725	
		120	3,906	7,319	
	70	0	4,29	0	
		30	2,773	28,908	
		60	2,328	37,377	
		90	1,624	50,787	
		120	1,532	52,543	
	80	0	4,29	0	
		30	1,719	48,992	
		60	1,08	61,151	
		90	0,82	66,107	
		120	0,82	66,175	
	2	60	0	4,29	0
			30	4,126	3,118
			60	3,975	6,003
			90	3,922	7,03
			120	3,889	7,636
70		0	4,29	0	
		30	2,934	25,833	
		60	2,483	34,422	
		90	1,666	49,991	
		120	1,587	51,494	
80		0	4,29	0	
		30	1,549	52,225	
		60	1,043	61,86	
		90	0,802	66,446	
		120	0,8	66,796	

A partir de los datos obtenidos reportados en la Tabla 11 se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para la adsorción con tierra de diatomeas. Los efectos significativos sobre la adsorción fueron aquellos con un valor P menor a 0,05. Se encontró para el presente caso que fueron tres parámetros estadísticamente significativos es decir el efecto lineal del tiempo, el efecto lineal de la temperatura, y el cuadrático de la temperatura.

**Tabla 12.**

*Análisis de Varianza para el Índice de acidez en la adsorción*

Fuente	Suma de Cuadrados	G1	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura	33,8026	1	33,8026	771,01	0,0000
B:Tiempo	2,21436	1	2,21436	50,51	0,0000
AA	0,92463	1	0,92463	21,09	0,0003
AB	0,189346	1	0,189346	4,32	0,0532
BB	0,191352	1	0,191352	4,36	0,0520
Bloques	0,000495042	1	0,000495042	0,01	0,9166
Error total	0,745318	17	0,0438422		
Total (corr.)	38,0681	23			

R-cuadrada = 98,0421 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97,3511 porciento

Error estándar del est. = 0,209385

Error absoluto medio = 0,148814

Estadístico Durbin-Watson = 1,88087 (P=0,3342)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,0477104

A partir de los datos experimentales se obtuvo un modelo mediante una regresión para describir la acidez (%) en función de la temperatura y el tiempo como se detalla en la Ecuación 8. El modelo de la Ecuación 8 se ajustó correctamente a los datos experimentales ya que el coeficiente de determinación  $R^2$  fue de 98 %, además el 97,35 % correspondiente al  $R^2$  ajustado, representa la variabilidad sobre la acidez por efecto de la temperatura y tiempo de adsorción, el 2,65 % corresponde a las variables en niveles fijos, variables no estudiados y errores experimentales.

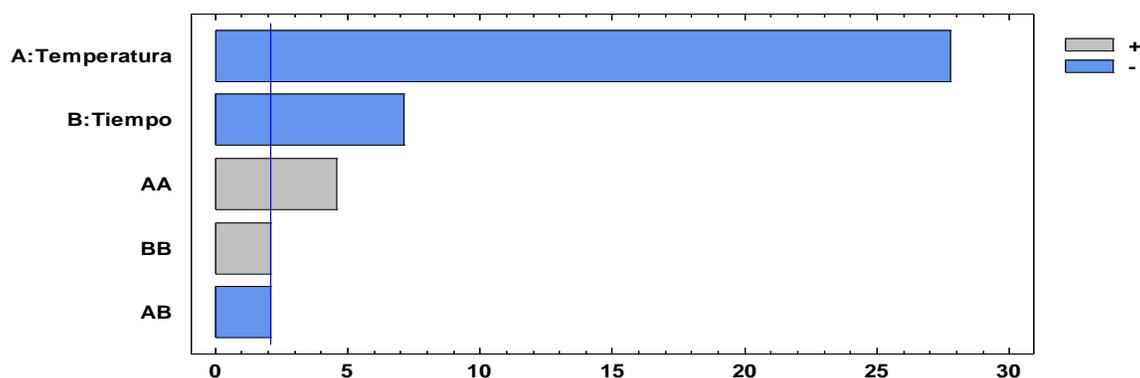
$$\begin{aligned} \text{Acidez}(\%) = & 32,1157 - 0,70395 * T - 0,00123472 * t + 0,00416375 * T^2 \\ & - 0,000324333 * T * t + 0,000099213 * t^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Donde;

T: Temperatura de adsorción (°C)

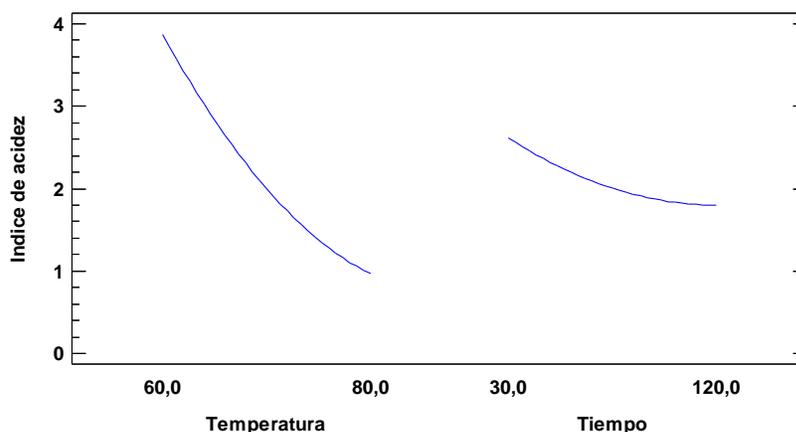
t: Tiempo de adsorción (minutos)

En el diagrama de Pareto, Figura 25, se observa los efectos directamente proporcionales que corresponde al cuadrático de la temperatura y el cuadrático del tiempo, es decir si estos efectos aumentan, provocan un aumento en la concentración de acidez, sin embargo el cuadrático del tiempo no es estadísticamente significativo. Los efectos inversamente proporcionales al índice de acidez son el lineal de la temperatura, el lineal del tiempo y la interacción entre temperatura y tiempo de adsorción, es decir si estos parámetros aumentan, la concentración de la acidez disminuye causando un efecto estandarizado positivo, no obstante el efecto de la interacción entre la temperatura y el tiempo no es estadísticamente significativo.



**Figura 26.** Diagrama de Pareto estandarizada para el índice de acidez

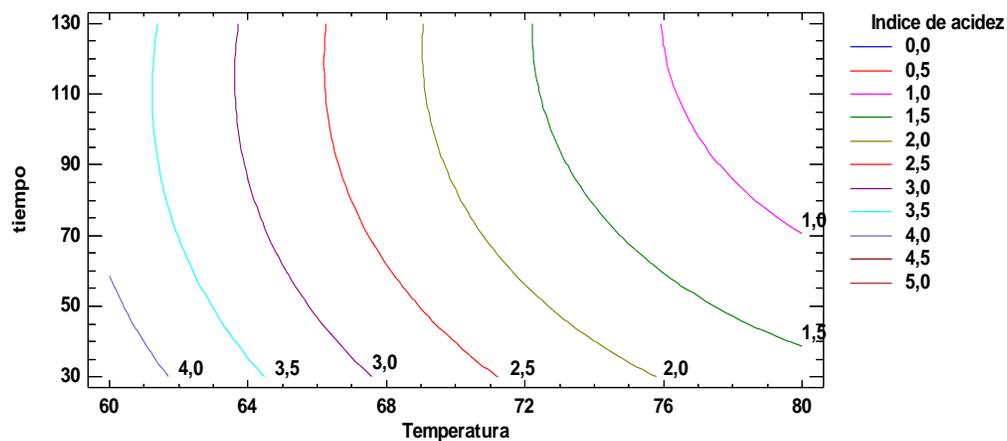
La Figura 26 muestra los efectos principales sobre el índice de acidez, se evidencia que el aumento en un nivel en la temperatura provoca mayor disminución en el índice de acidez comparado con el aumento del tiempo de adsorción. La curva del tiempo llega a un punto mínimo y se mantiene constante por otro lado la curva de la temperatura decrece y tiende al equilibrio.



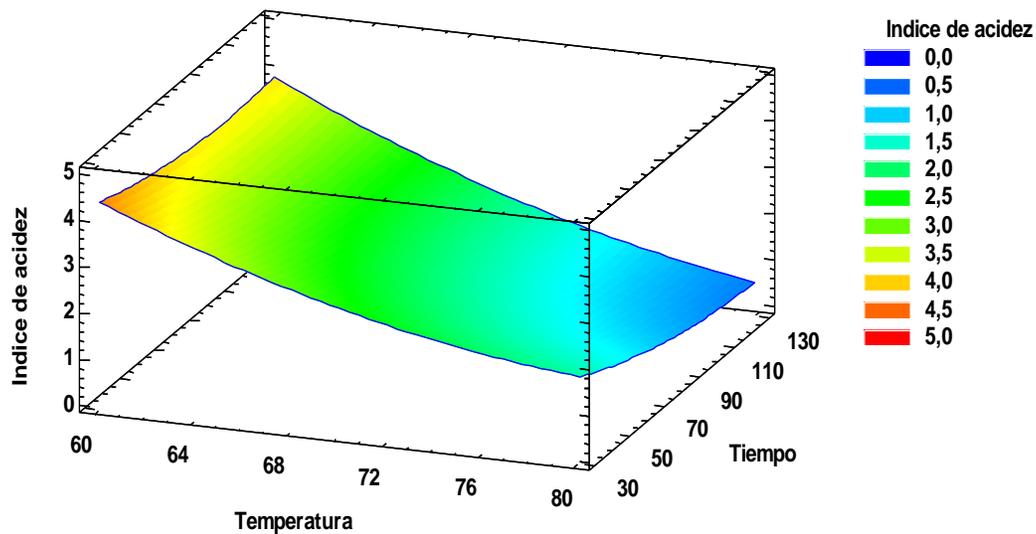
**Figura 27.** Grafica de los efectos principales para el índice de acidez

Debido a esto, a una temperatura de 60 °C el tiempo de 30 a 120 minutos no tuvo mayor efecto para disminuir el índice de acidez, sin embargo a 70°C para los niveles de tiempo estudiados hubo una disminución considerable, finalmente a 80°C se puede observar una gran reducción en todos los niveles de tiempo estudiados. Las mejores condiciones de adsorción según la Tabla 11 fueron a 80°C y 90 minutos con un índice de acidez aproximadamente de 0,8 %, a partir de los 90 minutos se puede inferir que la reducción del índice de acidez no es muy considerable, sin embargo se puede tener una estimación mediante el modelo ajustado con sus respectivas superficies de respuesta representado en la Figura 27 y 28.

La figura 27 y 28 corresponden a las superficies de respuesta estimada, que representa gráficamente el modelo ajustado a partir de la Ecuación 9, estas curvas permiten identificar diferentes valores del índice de acidez, producto de las interacciones entre la temperatura y el tiempo de adsorción.

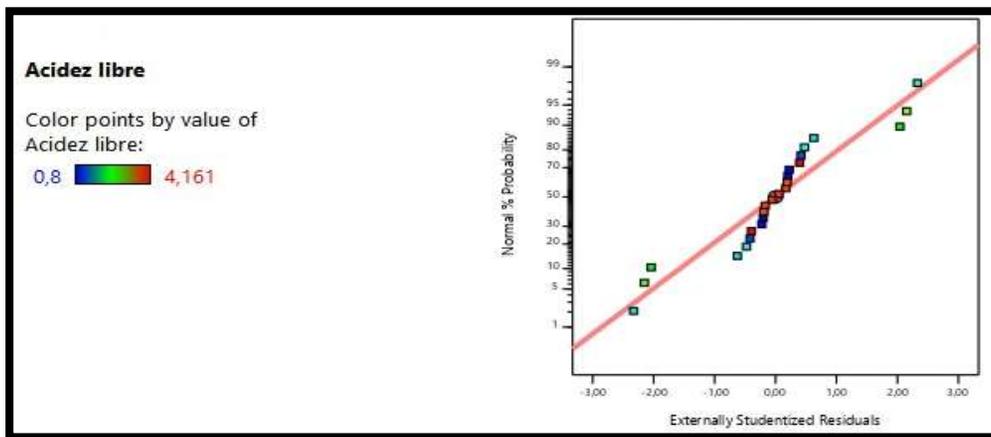


**Figura 28.** Contornos de superficie de respuesta estimada



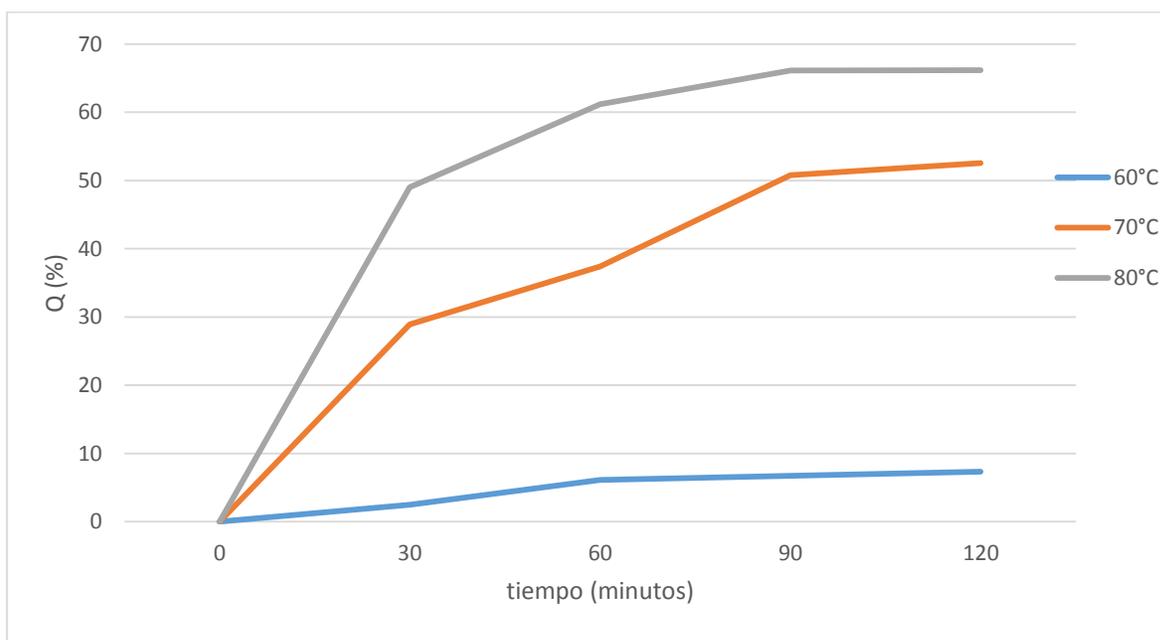
**Figura 29.** Grafica de superficie de respuesta

La Figura 29 indica que los puntos correspondientes a los valores predichos no se encuentran muy dispersos sobre la gráfica de probabilidad de normal. Esto implica que el modelo se puede emplear para estimar el contenido de ácidos grasos libres después de la adsorción.



**Figura 30.** Graficas de residuo versus factor

Finalmente se determinó la capacidad de adsorción correspondiente al adsorbente Celite 512 medium para cada ensayo, mediante la ecuación 3. La Figura 30 se obtuvo a partir de los datos mostrados en la Tabla 11 correspondientes al porcentaje de acidez y la capacidad de adsorción.



**Figura 31.** Capacidad de adsorción del adsorbente tierra de diatomeas diferentes temperaturas y tiempos. P: 0,2 bar. Concentración másica del adsorbente del 5%. Acidez inicial: 4,29 %

Como se mencionó anteriormente, las mejores condiciones para reducir los ácidos grasos libres del biodiesel fueron a 80°C y 90 minutos con una capacidad de adsorción de 66 %. Además se puede visualizar que la capacidad de adsorción es muy baja a una temperatura de 60°C en todos los niveles del factor tiempo y esta aumenta al incrementar la temperatura.

En la investigación de D. Manuale, (2010) se obtuvo una alta capacidad de adsorción (99,3 %) a una temperatura óptima de 70° y 60 minutos con un adsorbente basado en sílica puro, además se puede observar que la capacidad de adsorción disminuyó con temperaturas mayores a 70°C.

En este caso de estudio a una temperatura de 70°C y 60 minutos se obtuvo una capacidad de adsorción del 37,37%, sin embargo este valor aumentó al elevar la temperatura alrededor de 80°C y un tiempo de 90 minutos.

#### **4.5 Determinación de las principales propiedades del biodiesel antes y después de la adsorción**

Las principales propiedades del biodiesel antes de la adsorción denominado BT1 y del BT2 que corresponde al biodiesel purificado a las mejores condiciones, se detallan a continuación.

##### **4.5.1 Densidad a 15 °C del biodiesel**

Las densidades a 15°C del biodiesel BT1 y BT2 se determinaron mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.5.1, se realizó el procedimiento por duplicado y se reportó el promedio entre ellas como se indica en la Tabla 13, previamente se obtuvo el factor de compensación indicado en la Tabla 11.

**Tabla 13.**

*Valores promedios de densidad a diferentes temperaturas y factor de compensación*

Temperatura (°C)	Densidad ( $g/cm^3$ )	Factor ( $\hat{q}$ *1000)
18,3	0,8757	<b>0,862</b>
13	0,8797	

Según la Tabla 14 se obtuvo un valor de **0,8775  $g/cm^3$**  para el biodiesel BT1 y un valor de **0,8786  $g/cm^3$**  para el biodiesel BT2, se puede observar que el valor en la densidad no cambió significativamente. Por otro lado el biodiesel BT1 Y BT2 están el rango establecido en la norma NTE INEN 2482:2009.

**Tabla 14.**

*Medición de la densidad a 15 °C del biodiesel BT1 Y BT2*

Ensayo	Densidad BT1 ( $g/cm^3$ )	Densidad BT2 ( $g/cm^3$ )
1	0,8774	0,8785
2	0,8776	0,8786
<b>Promedio</b>	<b>0,8775</b>	<b>0,8786</b>

#### **4.5.2 Viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel**

Las viscosidades cinemáticas a 40°C del biodiesel BT1 y BT2 se determinaron mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.5.2, se realizó el procedimiento por duplicado y se reportó el promedio entre ellas como se indica en la Tabla 15.

**Tabla 15.**

*Determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C del biodiesel*

Medición	Tiempo 1 (s)	Tiempo 2 (s)	Viscosidad cinemática BT1	Viscosidad cinemática BT2
<b>1</b>	369,73	345,84	5,2612579	4,9213032
<b>2</b>	371,11	344,67	5,2808953	4,9046541
<b>Promedio</b>			5,2710766	4,91297865

La norma NTE INEN 2482:2009 establece que la viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel está entre (3,5– 5)  $mm^2/s$ . En este trabajo según la tabla 13, se obtuvo dos valores diferentes correspondientes al biodiesel BT1 Y BT2, se puede observar que la viscosidad del biodiesel disminuyó considerablemente debido al proceso de adsorción y se puede concluir que el alto contenido de ácidos grasos libres presentes en el BT1 produce valores altos de viscosidad (Castro, et al., 2007). Finalmente el valor correspondiente al biodiesel BT2 se encuentra dentro del rango establecido.

#### 4.5.3 Número de acidez del biodiesel

El número de acidez del biodiesel BT1 y BT2 se determinaron mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.3.4. El análisis detallado se encuentra en el apartado 4, 3, puesto que fue el caso de estudio de la presente investigación. Adicionalmente en la Tabla 16 se observa las mediciones correspondientes al biodiesel BT1 y BT2.

**Tabla 16.**

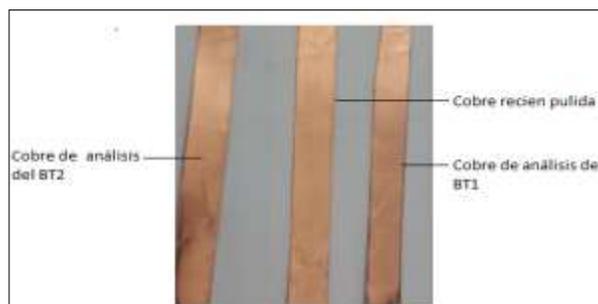
*Determinación del índice de acidez del biodiesel*

Medición	Acidez BT1		Acidez BT2	
	(mg KOH/g muestra)	(%, g ácido oleico/100 g muestra)	(mg KOH/g muestra)	(%, g ácido oleico/100 g muestra)
1	8,471	4,258	1,672	0,84
2	8,506	4,275	1,565	0,786
3	8,608	4,327	1,57	0,789
<b>Promedio</b>	8,528	4,2867	1,602	0,805

#### 4.5.4 Corrosión en lámina de cobre del biodiesel

La determinación de la corrosión en lámina de cobre para el biodiesel BT1 y BT2 se determinó mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.5.4 como se indica en la Figura 31, por

triplicado. En los dos casos se obtuvo una clasificación de 1A, por lo que cumple con la norma establecida.



**Figura 32.** Láminas de cobre analizadas

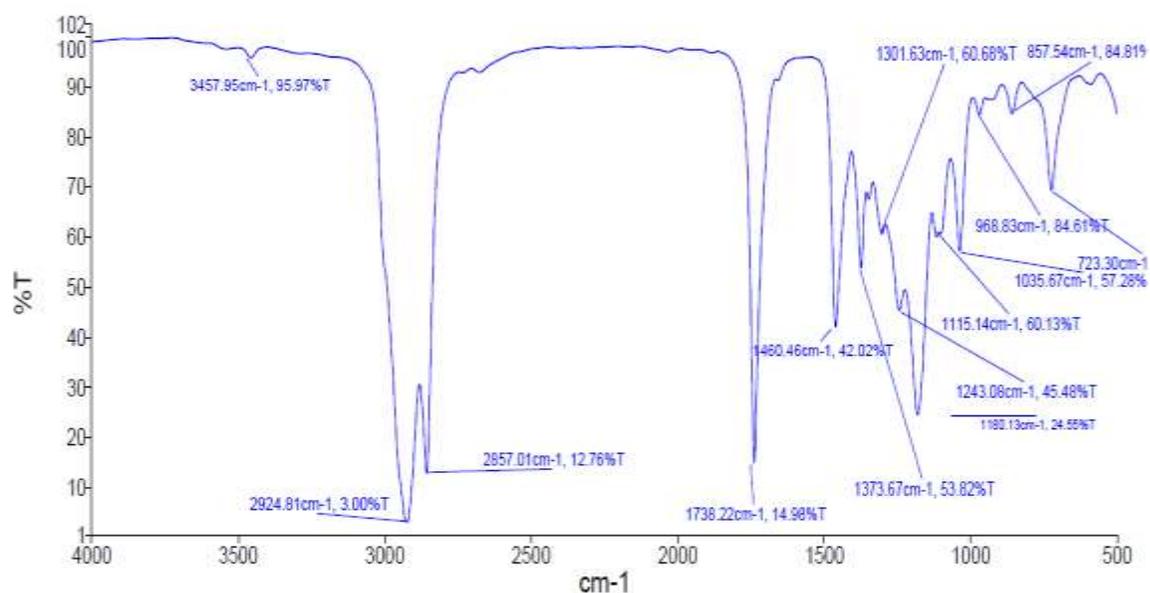
#### 4.5.5 Análisis de espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) DE BT2

Los datos del espectro FTIR confirmaron la existencia de los esteres etílicos del BT2 como se ilustra en la Figura 32, y se representa como el número de onda versus el porcentaje de transmitancia. Un mayor porcentaje de transmitancia infrarroja en el gráfico simboliza la menor presencia de los respectivos compuestos moleculares.

**Tabla 17.**

*Frecuencias de los grupos funcionales del biodiesel BT2*

Grupo funcional	Frecuencia ( $cm^{-1}$ )	Tipo de vibración
O-H alcohol	3458	Estiramiento
Metilo y metilenos(CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	2924	Estiramiento asimétrico
	2857	Estiramiento simétrico
	1460	Deformación asimétrica de tijera
	1373	Deformación simétrica
C=H,CH <sub>2</sub>	722	Flexión del alquenos y vibraciones tipo rock del metileno
C=O	1738	Estiramiento
C-C-O	1180 ,1035	Estiramiento asimétrico
C-O	1243	Estiramiento asimétrico



**Figura 33.** Espectro FTIR del biodiesel BT2

El espectro FTIR reveló los grupos funcionales más importantes Tabla 17 con sus bandas características cerca de  $1738 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la fuerte absorción debido a la frecuencia de estiramiento de C=O (Colthup & Grasselli, 1991) y los picos en  $1180 \text{ cm}^{-1}$  y  $1035 \text{ cm}^{-1}$  por la fuerte absorción que implica la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces C-C-O (Colthup & Grasselli, 1991; Martínez, 2011; Nery et al., 2019), también se observa un pico en  $1243 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-O (Colthup & Grasselli, 1991)

Por otro lado las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los alcanos (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) aparecen a  $2857 \text{ cm}^{-1}$  y  $2924 \text{ cm}^{-1}$  (Atabani et al., 2019; Colthup & Grasselli, 1991), además se observan vibraciones de deformación simétrica de CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> menos intensas a  $1460 \text{ cm}^{-1}$  y  $1373 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Atabani et al., 2019; Colthup & Grasselli, 1991). La banda a  $722 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de deformación tipo (Rock) del metileno y alquenos disustituido (Atabani et al., 2019; Nery et al., 2019).

Finalmente se puede observar que hay una intensidad mínima en  $3457\text{ cm}^{-1}$  provocado por la vibración de estiramiento del grupo (O-H) (Atabani et al., 2019), correspondiente al alcohol etílico.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- El grado de reutilización del aceite de cocina modificó sus propiedades mayormente en el índice de acidez y la viscosidad, sin embargo se pudo observar un pequeño cambio con respecto a la densidad e índice de saponificación, por otro lado todas las propiedades mencionadas se encuentra en el rango de estudios similares.
- El índice de acidez del aceite usado de cocina fue superior al valor recomendado para la transesterificación catalítica básica, mientras que, en condiciones supercríticas no tuvo ningún efecto negativo.
- En el biodiesel BT1 no se encontró impurezas de glicerina debido a la separación de los mismos a la salida de la reacción de hidrólisis. Esto evitó el uso de grandes cantidades de agua como es el caso de la transesterificación homogénea básica. Por otro lado presentó un contenido considerable de ácidos grasos libres debido a la reacción incompleta en la esterificación.
- Los ácidos grasos libres puros se caracterizan por una elevada viscosidad. Un porcentaje considerable de estos en el biodiesel BT1 alteraron esta propiedad superando el valor establecido en la norma NTE INEN 2482:2009. El alto contenido de ácidos grasos libres y la viscosidad en el biodiesel originan problemas en el sistema de inyección debido a la formación de depósitos y una mala combustión.

- La adsorción de ácidos grasos libres en el biodiesel BT1 se realizó con tierra de diatomeas, las mejores condiciones fueron a 80°C durante 90 minutos para disminuir la acidez del biodiesel a 0,8 % con una capacidad de adsorción de 66,8 %. El efecto de la temperatura fue el más significativo ya que a 60 °C y a un tiempo de 120 minutos se obtuvo una acidez de 3,9 % y una capacidad de adsorción de 7,32 %.
- La adsorción con tierra de diatomeas se considera como una purificación alternativa amigable con el medio ambiente por lo tanto la disposición final al entorno, no tiene un efecto nocivo y esto evitaría costos de tratamiento para su disposición final.
- La viscosidad del biodiesel BT2 se encuentra en el rango establecido por la norma NTE INEN 2482:2009, producto de la efectividad de la adsorción y se puede concluir que al disminuir el contenido de ácidos grasos libres también se reduce la viscosidad.
- Todas las propiedades del biodiesel BT2 cumplen con la normativa NTE INEN 2482:2009, sin embargo pese a las mejores condiciones de adsorción con tierra de diatomeas el índice de acidez del BT2 supera el rango en mínima cantidad.
- Mediante el análisis de FTIR se identificaron las bandas principales correspondientes a los grupos funcionales y enlaces propios del biodiesel BT2. Además al usar alcohol etílico en la reacción de esterificación produjo mayor intensidad para el grupo (C-C-O),
- La obtención del biodiesel mediante hidroesterificación en condiciones supercríticas es una opción y presenta ventajas como la ausencia de catalizadores, materias primas con alto contenido de acidez y humedad, la ausencia de grandes cantidades de agua en la etapa de purificación para la remoción de glicerina y restos de catalizador entre otras, sin embargo se requieren condiciones altas de presión y temperatura.

## 5.2 Recomendaciones

- En el proceso de obtención del biodiesel en condiciones supercríticas se recomienda filtrar bien el aceite usado de cocina puesto que, poseen pequeñas partículas sólidas y pueden perjudicar la reacción.
- Realizar pruebas de regeneración del adsorbente con un solvente adecuado y determinar la capacidad de adsorción, se puede emplear metanol a temperaturas superiores a 120 °C.
- Se recomienda manipular otras variables en la adsorción de ácidos grasos libres, como concentración del adsorbente y presión, además incrementar la temperatura de adsorción hasta alcanzar la temperatura óptima, tomar en consideración que altas temperaturas pueden provocar la desorción (proceso inverso).
- Realizar otros métodos de purificación como la neutralización con una base fuerte destilación al vacío etc.
- Se recomienda investigar otros adsorbentes porosos como la sílica, porulite, amberlite entre otros y ver la capacidad de adsorción de cada uno.
- Realizar un análisis económico completo del proceso integrado, para conocer el costo/beneficio para la implementación a escala industrial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 322–333
- Atabani, A. E., Shobana, S., Mohammed, M. N., Uğuz, G., Kumar, G., Arvindnarayan, S., ... Al-muhtaseb, A. H. (2019). Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production : Blending with higher alcohols , FT – IR , TGA , DSC and NMR characterizations. *Fuel*, 244(January), 419–430.
- Berrios, M., & Skelton, R. L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 459–465.
- Castro, P., Coello, J., & Castillo, L. (2007). *Opciones para la producción y uso del Biodiesel en el peru*. (©Soluciones Prácticas – ITDG, Ed.) (2007th ed.). Perú.
- Chhetri, A. B., Watts, K. C., & Islam, M. R. (2008). Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production, 3–18.
- Colthup, N. B., & Grasselli, J. G. (1991). *Academic Press*. (L. Vien, Ed.). California: Academic Press.
- Demirbas, A. (2006). Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, 47(15–16), 2271–2282.
- Demirbas, A. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(4), 923–927.
- dos Santos, L. K., Hatanaka, R. R., de Oliveira, J. E., & Flumignan, D. L. (2017). Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for

- biodiesel production. *Renewable Energy*, 114, 574–580.
- Farobie, O., & Matsumura, Y. (2017). State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, 173–203.
- Ferreira de Mello, B. T., Gonçalves, J. E., de Menezes Rodrigues, G., Cardozo-Filho, L., & da Silva, C. (2017). Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. *Industrial Crops and Products*, 97, 110–119.
- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal Journal*, 156, 2–10.
- Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., & Ghanavati, H. (2017). A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(November 2016), 445–464.
- Hernandez, G. (2010). *Aplicación de un sistema de carbón activado asistido biológicamente para la depuración de agua amargas pretratadas en un proceso de desorción*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Herrera, J., & Velez, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (biodiesel)*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA.
- Hoseini, S. S., Najafi, G., Ghobadian, B., Mamat, R., Ebadi, M. T., & Yusaf, T. (2019). Characterization of biodiesel production (ultrasonic-assisted) from evening-primroses (*Oenothera lamarckiana*) as novel feedstock and its effect on CI engine parameters. *Renewable Energy*, 130, 50–60.
- Imahara, H., Minami, E., Hari, S., & Saka, S. (2008). Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 87(1), 1–6.

- INEN. (2009). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2482:2009. Biodiésel. Requisitos. Recuperado el 28 de Junio del 2019, de <http://181.112.149.204/buzon/normas/2482.pdf>
- Instituto Nacional de Estadística y Censos. (2017). *Información ambiental en hogares, EMENDU 2017*. Recuperado el 28 de Junio del 2019 de, [http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas\\_Ambientales/Hogares/Hogares\\_2017/RESULTADOS\\_MOD\\_AMBIENTAL\\_ENEMDU\\_2017.pdf](http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Hogares/Hogares_2017/RESULTADOS_MOD_AMBIENTAL_ENEMDU_2017.pdf)
- Ismaila, A., Saimon, N. N., Jusoh, M., & Zakaria, Z. Y. (2017). Adsorption of free fatty acid in biodiesel from palm fatty acid distillate using koh-Activated starch. *Chemical Engineering Transactions*, 56(April), 619–624.
- Jiang, J. J., & Tan, C. S. (2012). Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 102–107.
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2004a). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91(3), 289–295.
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2004b). Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: hydrolysis and methyl esterification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113–116,
- Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006
- Liaoning Huake Petroleum Apparatus Science & Technology Co., Ltd. (2009). Recuperado el 20 de Junio del 2019 de [https://es.made-in-china.com/co\\_inhksysb/product\\_Wei-Cannon-Fenske-Opaque-Viscometer\\_eiurrenyg.html](https://es.made-in-china.com/co_inhksysb/product_Wei-Cannon-Fenske-Opaque-Viscometer_eiurrenyg.html)

- Manuale, D. (2010). *Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas*. Scientia Agropecuaria. Universidad Nacional del Litoral.
- Manuale, D. L., Mazzieri, V. M., Torres, G., Vera, C. R., & Yori, J. C. (2011). Non-catalytic biodiesel process with adsorption-based refining. *Fuel*, *90*(3), 1188–1196.
- Martínez, C. (2011). Método para monitorear el rendimiento y contenido de metil-ésteres en el biodiesel usando la espectroscopia vibracional IR, *21*, 27–32.
- Martinovic, S., Vlahovic, M., Boljanac, T., & Pavlovic, L. (2006). Preparation of filter aids based on diatomites, *80*, 255–260.
- Micic, R. D., Tomić, M. D., Kiss, F. E., Martinovic, F. L., Simikić, M., & Molnar, T. T. (2016). Comparative analysis of single-step and two-step biodiesel production using supercritical methanol on laboratory-scale. *Energy Conversion and Management*, *124*, 377–388.
- Nautiyal, P., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2014). Production and characterization of biodiesel from algae. *Fuel Processing Technology*, *120*, 79–88.
- Nery, E., Bezerra, T., Gomes, M., Eduardo, F., Rodrigues, A., Thomas, D., ... Silva, P. (2019). Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG- FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi ( *Caryocar brasiliensis* ) as energetic raw material. *Fuel*, *245*(February), 398–405.
- Ordoñez, B. M., Chaves, L. C., & Rodríguez-pérez, W. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina Characterization of Biodiesel obtained from waste cooking oil, *XV*(1), 61–70.
- Pardo, P. (2015). *Estudio de la estabilidad del biodiésel obtenido a partir de aceite de higuerilla (ricinus communis l.)*. Universidad libre de Colombia.

- Petit, S., & Madejova, J. (2013). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Handbook of Clay Science* (2nd ed., Vol. 5). Elsevier Ltd.
- Quiroga, W., & Guzmán, L. (2018). Hydroesterification of waste cooking oil in subcritical water and supercritical ethanol for biodiesel production. In G. Bertoni Belini, G. Tami Nakashima, & J. L. Barros (Eds.), *Biomass and Bioenergy Conference* (p. 19). Sorocaba, Brazil. R  
Recuperado el 27 de Junio del 2019 de,  
[https://www.bbcbrasil.com.br/arquivo/anais\\_bbcbrasil\\_2018.pdf](https://www.bbcbrasil.com.br/arquivo/anais_bbcbrasil_2018.pdf)
- Rincón, S., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry Introducción, *30*(2), 11–24.
- Saka, S., & Kusdiana, D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, *80*(2), 225–231.
- Sanchez, 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*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Serrano Martínez, M. (2016). *Estudio de la influencia de las materias primas en la producción y propiedades de biodiesel como combustible*. Universidad Complutense de Madrid.
- Tacias, V., Rosales, A., & Torrestiana, B. (2016). Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales de cocina para la producción de biodiésel: un caso de estudio, *32*(3), 303–313.
- Torales, L. P., Alves, C. T., Torres, E. A., Andrade, H. M. C., Pessoa, F. L. P., & Vieira De Melo, S. A. B. (2015). Hydrolysis of waste frying oils in subcritical water for biodiesel production by esterification using a heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Transactions*, *43*, 565–570.

Treybal, R. (2013). *Operaciones de Transferencia de Masa*. (A. Garcia & F. Lozano, Eds.), *Journal of Chemical Information and Modeling* (Segunda ed, Vol. 53). Mexico: McGRAW-HILL.

*Tribologik*. (Abril de 2013). Recuperado el 28 de junio del 2019, de [http://www.tribologik.com/newsletters/nl\\_2013apr\\_es.pdf](http://www.tribologik.com/newsletters/nl_2013apr_es.pdf)

Tsai, W. T., Lai, C. W., & Hsien, K. J. (2006). Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 749–754.

# ANEXOS



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **CAISA CHASIPANTA WILLAM JEFERSON.**

En la ciudad de Latacunga, a los 2 días del mes de julio del 2019.

Aprobado por:

Ing. Guido de la Torre  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

Certificado por:

PhD. Roman Rodríguez  
**DIRECTOR DE CARRERA**

Abg. Darwin Albán  
**SECRETARIO ACADÉMICO**