

**DETERMINAR LOS INTERVALOS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES DE
FRITURAS RECICLADOS EN LOS RESTAURANTES DE
BUCARAMANGA, UTILIZANDO UN SISTEMA DE REACCIÓN A ESCALA
DE LABORATORIO**

DIEGO MIGUEL OSMA LOBO

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BUCARAMANGA
PROGRAMA DE INGENIERÍA EN ENERGÍA
BUCARAMANGA**

2013

**DETERMINAR LOS INTERVALOS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES DE
FRITURAS RECICLADOS EN LOS RESTAURANTES DE
BUCARAMANGA, UTILIZANDO UN SISTEMA DE REACCIÓN A ESCALA
DE LABORATORIO**

DIEGO MIGUEL OSMA LOBO
Proyecto de Grado para optar al título de
Ingeniero en Energía

M. Sc. LUIS EDUARDO JAIMES REATIGA
Profesor Titular – Director del proyecto

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BUCARAMANGA
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA EN ENERGÍA
FUENTES DE ENERGÍA
BUCARAMANGA**

2013

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del jurado

Firma del jurado

Bucaramanga, Junio 27 de 2013

A mi familia,
Mi mayor motivación.

A mis amigos,
Mi soporte anímico.

A mis compañeros,
La máquina que me inspiro a ser mejor.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es el resultado del apoyo incondicional de muchas personas, agradezco a todas ellas que hicieron posible que el tiempo no fuera más fuerte que mi trabajo.

A mis padres Miguel Osma y Roció Lobo que fueron los soportes en este largo camino, a mi abuela Elcida Socha que fue testigo de mis derrotas y consejera en mis alegrías, a mi abuelo Miguel Osma que siempre me regalo la esperanza de que esto llegara a su fin, a mis nonos Gustavo Lobo y Ligia Cárdenas que siempre me consintieron, a mi novia Juliana Robayo que compartió innumerables fracasos y victorias pero siempre estuvo ahí, al resto de mi familia que siempre me brindaron una ayuda incondicional.

A mis amigos, que nombrarlos seria realizar otro libro, eran mi familia cuando no estaba en casa, puedo decir felizmente que pase por las mejoras etapas de cada uno de ellos, a la vieja guardia, a los compas y por ultimo a los guayabos.

A los testigos de mis logros académicos a través de los años, a los docentes que siempre estuvieron dispuestos a colaborar y guiarme en un camino lleno de altibajos, al señor decano German Oliveros, María Eugenia Castillo (qué sería de esta facultad sin este ángel de la guarda), al señor Marvin Torres que jamás renuncia a ayudar, al Doctor Jorge Luis Grosso quien dio inicio a mi formación de ingeniero en energía, al doctor Julio Cesar Paba que creó en mí el gusto por esta maravillosa carrera y a los demás profesores de la facultad, en especial a mi director de proyecto Luis Eduardo Jaimes que con

sus enseñanza de metodologías y exigencias pedagógicas este trabajo no hubiera sido posible.

Finalmente, agradecerle al director del nodo de investigación de la BEPMA Jorge García y el profesor Milton Sierra, que facilitaron el préstamo del laboratorio de biocombustibles del colegio INEM-Ecopetrol y compartieron toda su experiencia y conocimiento en el proceso de producción del biodiesel.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	10
1. OBJETIVOS	13
1.1 Objetivo General	13
1.2 Objetivos específicos	13
1.2.1 Primera Etapa	13
1.2.2 Segunda Etapa	14
2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	15
3. ANTECEDENTES	16
4. ESTADO DEL ARTE	22
5. MARCO TEÓRICO	26
5.1 Generalidades	26
5.1.1 Biocombustibles	26
5.1.2 Clasificación de biocombustibles:	26
5.1.3 Beneficios ambientales	27
5.1.4 Ventajas económicas	27
5.1.5 Sostenibilidad energética	28
5.1.6 Normatividad Colombiana sobre Biocombustibles	28
5.1.7 Proyectos de biodiesel actuales y en construcción	30
5.2 Aceites vegetales	31
5.2.1 Aceites Vegetales Gastados	32
5.3 Refinamiento de aceites gastados	33
5.4 Metil ésteres de ácidos grasos	33
5.5 Proceso de producción de metil ésteres de ácidos grasos	34

5.6	Materias primas para la producción de biodiesel	36
5.7	Propiedades del biodiesel	38
5.7.1	Punto de inflamación o Flash Point	39
5.7.2	Viscosidad	39
5.7.3	Cenizas sulfatadas	40
5.7.4	Azufre	40
5.7.5	Número de cetano	40
5.7.6	Punto de nube	41
5.7.7	Carbón residual	41
5.7.8	Número ácido	41
5.7.9	Glicerina libre	42
5.7.10	Glicerina total	42
5.7.11	Contenido de fósforo	42
5.7.12	Destilación a presión reducida	43
5.8	Conceptos básicos y técnicos para la obtención de biodiesel	43
5.9	Producción de biodiesel	46
5.9.1	Catalizador y alcohol	46
5.9.2	Mezclado y neutralización	49
5.9.3	Transesterificación y separación	49
5.9.4	Purificación o lavado de biodiesel crudo	51
5.10	Factores importantes en el proceso de transesterificación	53
5.10.1	Cantidad de alcohol	53
5.10.2	Tiempo de reacción	54
5.10.3	Temperatura de reacción	55
5.10.4	Cantidad de catalizador	55
6.	DISEÑO METODOLÓGICO	57
6.1	Primera Etapa	57
6.2	Segunda Etapa	58
7.	CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES	60
8.	TEORÍA EXPERIMENTAL	61

8.1	Identificación de variables	61
8.1.1	Variables independientes	61
8.1.1.1	Caracterización materia prima	61
8.1.1.2	Variables independientes seleccionadas	62
8.1.1.3	Variables fijas en el proceso de producción del biodiesel	64
8.1.1.4	Variables dependientes del proceso de producción del biodiesel	65
8.2	Interacción de variables	65
8.2.1	Diseño Factorial	66
8.2.2	Diseño seleccionado: Tipo Factorial 2 ³	67
8.3	Procedimiento experimental	69
8.4	Equipo y material de laboratorio	71
8.5	Estandarización de los aceites usados	75
8.6	Ensayos experimentales	77
8.6.1	Ensayos preliminares aceite tipo A	78
8.6.2	Ensayos preliminares aceite tipo B	81
8.7	Desarrollo experimental	82
8.7.1	Cálculos de reactivos y catalizador	83
	a. Peso del aceite base	83
	b. Rendimiento de la reacción	84
	c. Peso del catalizador	85
	d. Peso del alcohol	85
8.8	Evaluación del biodiesel producido	88
8.9	Cromatografías y análisis de resultados	88
9.	COSTO DE PROYECTO	93
10.	CONCLUSIONES	95
11.	RECOMENDACIONES	97
	BIBLIOGRAFÍA	98
	ANEXO A	103
	ANEXO B	109
	ANEXO C	118

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Obtención de metil éster de ácidos grasos	34
Figura 2. Diagrama general de flujo obtención de FAME's	35
Figura 3. Proceso de transesterificación	44
Figura 4. Reacción típica de transesterificación	44
Figura 5. Reactor piloto para transesterificación	45
Figura 6. Diseño metodológico	59
Figura 7. Diagrama de producción de Metil-esteres en laboratorio	71
Figura 8. Interacción de actividades para la obtención de biodiesel	74
Figura 9. Diseño de estandarización para los aceites usados de cocina	76
Figura 10. Rendimientos de los arreglos experimentales	87
Figura 11. Contenido de ácidos grasos por cromatografía de gases	90
Figura 12. Contenido Ácidos Grasos Saturados, Insaturados y Otros	91
Figura 13. Contenido de Fame's VS Rendimiento	92

LISTA DE IMÁGENES

	Pág.
Imagen 1. Etapa final de la reacción de transesterificación	50
Imagen 2. Lavado del biodiesel crudo con agua destilada	51
Imagen 3. Instrumentos y equipos del laboratorio BEPMA	72
Imagen 4. Planta piloto de biocombustibles BEPMA	73
Imagen 5. Algunos aceites base para producción de biodiesel	75
Imagen 6. Resultado Ensayo No. 1	78
Imagen 7. Resultado ensayo No. 2	79
Imagen 8. Resultado ensayo No. 3	80
Imagen 9. Resultado ensayo aceite tipo B	82
Imagen 10. Equipo calibrado para medición de peso	84

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Proyectos y plantas actuales Biodiesel	31
Tabla 2. Características de mezclas de aceites usados de cocina	37
Tabla 3. Requisitos del biodiesel para mezcla con diesel en Colombia	38
Tabla 4. Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores	48
Tabla 5. Diferentes enfoques para purificar el biodiesel crudo	52
Tabla 6. Referencia para la producción de biodiesel a partir de AUC	56
Tabla 7. Análisis Fisicoquímico de aceites usados de Bucaramanga	62
Tabla 8. Variables independientes en la producción de biodiesel	64
Tabla 9. Variables y niveles del diseño factorial 2^3	68
Tabla 10. Arreglo estándar del diseño de experimentos del diseño 2^3	69
Tabla 11. Equipos para la caracterización de la materia prima	73
Tabla 12. Equipos de la planta piloto de producción de metil esteres	74
Tabla 13. Estandarización para los aceites usados de cocina	77
Tabla 14. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #1	78
Tabla 15. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #2	79
Tabla 16. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #3	80
Tabla 17. Comprobación experimental con aceite tipo B	81
Tabla 18. Valores y condiciones del diseño de experimentos	83
Tabla 19. Valor de la conversión para la evaluación del biodiesel	88

RESUMEN

El presente trabajo hace parte de un proyecto interno de investigación del grupo GIRES del programa de ingeniería en energía titulado: *Determinar los intervalos de las variables de operación para la producción de biodiesel a partir de aceites de frituras reciclados en los restaurantes de Bucaramanga, utilizando un sistema de reacción a escala de laboratorio.*

En la actualidad los aceites de frituras de cocina son considerados un desecho y son vertidos directamente al sistema de alcantarillado sin ningún control y en el mejor de los casos son reciclados para utilizarse en fabricación de múltiples productos de la industria. Y aunque puede ser utilizado como materia prima para la obtención del biodiesel, esta aplicación tiene poca participación en nuestro país.

Las tendencias mundiales han demostrado, con el transcurrir del tiempo y avances tecnológicos, que estos aceites tienen un gran potencial al ser reutilizados en procesos de obtención de los metil ésteres de ácidos grasos, también llamados fame's componente principal del biodiesel.

Las variables a manipular durante el proceso de transesterificación son el exceso de metanol, la cantidad de catalizador y tiempo de reacción; para esto se determinó una metodología y se elaboró un diseño de experimento de tipo factorial 3^2 .

Los indicadores seleccionados para la evaluación del proceso son el rendimiento y la conversión; el primero determinó la cantidad de biodiesel producido por la reacción de transesterificación y el segundo la calidad del biocombustible (cantidad de fame's).

Palabras claves: Biocombustibles, biodiesel, aceites usados de cocina, transesterificación, FAME's.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los aceites de frituras de cocina son considerados un desecho y son vertidos directamente al sistema de alcantarillado sin ningún control y en el mejor de los casos son reciclados para fabricar diferentes productos de la industria, como: jabones, alimento para animales, entre otros. Y aunque puede ser utilizado como materia prima para la obtención de biocombustible como lo es el biodiesel, esta aplicación tiene poca participación en nuestro país.

Las tendencias mundiales han demostrado, con el transcurrir del tiempo y avances tecnológicos, que estos aceites tienen un gran potencial al ser reutilizados en procesos de obtención de biocombustibles, que dan origen a una energía renovables y más amigable con el medio ambiente, algunos países desarrollados reciclan y procesan estos aceites con el fin de extraer los metil ésteres de ácidos grasos, también llamados FAME´s por su sigla en inglés (Fatty Acid Metil Esters) que es el componente principal del biodiesel.

Basado en la literatura e información existente sobre el proceso de obtención de biodiesel a partir de aceites de frituras reciclados, el presente documento describe cómo producir metil ésteres de ácidos grasos por medio de la transesterificación con metanol, siendo éste uno de los procesos más sencillos y económicos.

Las principales variables a evaluar durante el proceso de transesterificación serán el exceso de metanol, la cantidad de catalizador y tiempo de reacción; para esto se determinó una metodología y se elaboró un diseño de

experimento de tipo factorial, que permitió establecer los intervalos de operación para la producción de biodiesel a partir de aceites usados de cocina.

Los resultados obtenidos en laboratorio se analizaron y evaluaron para encontrar las variables de rendimiento y conversión; el primero determinó la cantidad de biodiesel producido por el proceso de transesterificación y el segundo la calidad del biocombustible (cantidad de metil ésteres). Para la evaluación de éste se tendrá en cuenta la Norma Técnica Colombiana NTC 5444 “Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones”.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Determinar los intervalos de las variables de operación para producir biodiesel a partir de aceites de frituras reciclados en los restaurantes de Bucaramanga, utilizando un sistema de reacción a escala de laboratorio.

1.2 Objetivos específicos

1.2.1 Primera Etapa

- Establecer el estado del arte de la producción de biodiesel a partir de aceite reciclado de cocina.
- Analizar las metodologías experimentales existentes y seleccionar la más apta para el diseño experimental de la producción de biodiesel a partir de aceites reciclados de cocina.
- Definir las variables físico-químicas de mayor relevancia para la determinación de calidad del biodiesel producido a nivel experimental.
- Elaborar el diseño metodológico que permita la puesta en marcha de un montaje experimental para la producción de biodiesel a partir de aceite reciclado de cocina.

1.2.2 Segunda Etapa

- Caracterizar y analizar la materia prima con la cual se van a desarrollar los experimentos.
- Desarrollar el diseño de experimentos tipo factorial programado en la metodología propuesta en la primera fase del proyecto.
- Determinar el mejor conjunto de variables de operación para la obtención de biodiesel a partir del rendimiento entregado por el proceso de transesterificación.
- Analizar y evaluar los resultados obtenidos de las cromatografías de cada uno de los experimentos, teniendo en cuenta la variable conversión del proceso, cantidad de FAME's totales.

2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

La crisis energética, los problemas ambientales y el agotamiento de los recursos no renovables como el petróleo, el carbón y el gas natural, han sido originados en su mayoría por el desarrollo de la industria y el transporte; es por esto que se ha impulsado la búsqueda de opciones que provean fuentes de energía que sean económicas, sostenibles y ambientalmente viables para ser implementadas en los diferentes procesos tecnológicos. El inminente agotamiento de las reservas de combustibles no renovables y sus altos costos crea la necesidad de buscar otras alternativas energéticas como los biocombustibles, una de ellas es la reutilización de aceite de frituras de cocina de origen vegetal que mediante un proceso es convertido en biodiesel.

Para producir el biodiesel, se hace una mezcla, que genera una reacción de transesterificación, es decir que los triglicéridos presentes en aceites vegetales usados en compañía de un alcohol y en presencia de un catalizador se transforman en ésteres grasos y un subproducto, la glicerina.

Para la realización del proyecto se partió del conocimiento de las propiedades del aceite de fritura reciclado, después se seleccionó el tipo y la cantidad de catalizador, alcohol a mezclar, relación aceite/alcohol, se estableció la temperatura de reacción y tiempo de residencia en el reactor para la producción del biodiesel, posteriormente se determinó la metodología a implementar en el diseño de los experimentos y finalmente se tomaron muestras del biocombustible producido para su estudio y evaluación de estándares de calidad.

3. ANTECEDENTES

La utilización de los biocombustibles líquidos es tan antigua como la de los mismos combustibles de origen fósil y los motores de combustión. Así, cuando ahora hace más de 100 años Rudolf Diesel diseñó el prototipo del motor diesel ya estaba previsto que funcionaría con aceites vegetales. De hecho, en las primeras pruebas, lo hizo funcionar con aceite de cacahuete.

El agotamiento de los recursos fósiles, el incremento de las emisiones de contaminantes y el hecho de que dos terceras partes de las reservas petrolíferas están región del golfo Pérsico que es geopolíticamente inestable, generando la necesidad de encontrar alternativas energéticas.

Las crisis energéticas que sacudieron el siglo XX fueron el motor para incentivar la búsqueda de nuevas fuentes de energía. Sin embargo, el actual modelo energético mundial está basado en las energías fósiles.

A finales del año 1979, a raíz de la preocupación que desencadenó la primera crisis del petróleo, en Estados Unidos de América se comenzó la comercialización de mezcla de gasolina y etanol, los combustibles alternativos se convirtieron en la solución al posible problema que representaba el agotamiento de los recursos no renovables. Así, la American Oil Company y otras empresas abanderadas en el sector energético comenzaron a efectuar la mezcla de etanol para diluir la gasolina y aumentar el octanaje.¹

¹ Escala que mide la capacidad antidetonante de los combustibles.

En Brasil, la crisis del petróleo también tuvo una fuerte repercusión, en el año 1975 se encausó el proyecto Proalcool.² La alternativa propuesta era el bioetanol proveniente de la melaza de la caña de azúcar. Esta nueva industria permitió la creación de casi un millón de lugares de trabajo, repartidos en más de 700 destilerías, en instalaciones complementarias, en redes de transporte y fabricación de motores específicos para estos combustibles.[1]

La década de los noventa comenzó con una nueva crisis. Esta vez derivada de la invasión de Kuwait por Irak. Nuevamente, el precio del petróleo se volvió inestable y costoso, como resultado los biocombustibles volvieron a la escena energética de la mayoría de los países. Durante el transcurso histórico de los biocombustibles siempre han tenido la crisis de los recursos petrolíferos como motor de desarrollo.

En la actualidad hay 2 países que se destacan por producir biodiesel a partir de aceites vegetales: España y Uruguay. En España, se defiende el uso del biodiesel como biocombustible cuando se hace a partir de aceites vegetales, siempre que el proceso sea el correcto y se cumpla con los requisitos de purificación. Todos estos procesos se diferencian porque la calidad de algunos aceites de cocina es mejor que la de otros, pues algunos motores son más sensibles al biocarburante³, al igual que las bombas de inyección y los sistemas electrónicos.

No obstante, ambos países llegan a la conclusión de que éste es un mercado próspero y que la producción del combustible a partir del aceite de cocina usado, además de tener un alto impacto ambiental, es una experiencia

² Programa Nacional del Alcohol, creado en 1975 por el gobierno de Brasil para la sustitución de combustibles fósiles por renovables debido a la crisis del petróleo en 1973.

³ Son combustibles de origen biológico pueden sustituir parte del consumo en combustibles fósiles tradicionales, como el petróleo o el carbón.

innovadora, siempre y cuando se cumpla con los parámetros y requisitos establecidos.[2]

Los cambios de pensamiento acerca de la implementación de biocombustibles y el costo que se requiere para su obtención se vio reflejado en lo expuesto en el 1er encuentro Provincial en Gálvez, Santa Fe-Argentina; se dice que son dos factores por los cuales los biocombustibles han tenido una gran acogida y su auge es cada vez mayor; el primero de ellos es el incremento en el precio del petróleo, debido al consumo desmedido de los combustibles derivados del petróleo por parte de los países más industrializados.[3] Esto ha dado como consecuencia que sea más rentable producir combustibles a base de cereales, oleaginosos y grasas animales. En cuanto al segundo punto, el hecho de que los combustibles se obtengan a base de cereales, oleaginosos, grasas y otros, hace que el carbono eliminado por los biocombustibles vuelvan a ser captados del ambiente por otros vegetales o animales los cuales posteriormente serán utilizados como base para producción de nuevos biocombustibles, dando como resultado un ciclo limpio y eficiente.[4]

Según Fedepalma⁴, federación que vela por la calidad de la producción de biocombustible a partir del aceite de palma, la difícil situación que presenta Ecopetrol en la actualidad se debe a tres aspectos fundamentalmente: La “utilización plena de la capacidad nacional para producir combustible diesel, también conocido como ACPM⁵”, la “disminución de las reservas probadas de hidrocarburos pertenecientes a la nación” y “la alta inversión económica y logística para la optimización y modernización de las refinerías que deben

⁴ Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. Agrupa y representa a cultivadores y productores de aceite de palma.

⁵ Aceite combustible para motores.

entregar un diesel con un contenido de azufre inferior a las 50 ppm, para hacer cumplimiento a la norma NTC 1438⁶.

En este panorama, la demanda del ACPM ha incrementado considerablemente hasta el punto de desplazar el uso de la gasolina en transportes de pasajeros y de carga. Por este motivo, se hace necesario encontrar alternativas eficientes como el biodiesel, puesto que es un biocombustible ambiental fácil de obtener. A pesar de que para producir biodiesel todas las grasas animales y vegetales pueden utilizarse como materia prima, en Colombia el material más utilizado para su elaboración es el aceite de palma. Jens Mesa, presidente ejecutivo de Fedepalma, en el documento Biodiesel de palma, una realidad para Colombia, expone que en el Programa Nacional de Biocombustible en Colombia, según la Ley 939 de 2004, se especifica que el uso de biocombustible para Colombia con la fórmula B5 (cinco por ciento de biodiesel con 95 por ciento de diesel) es obligatoria desde enero de 2008.[5]

Dentro de la legislación existente en Colombia se expide la resolución 1289 de 2005 (Ministerios del Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Minas y Energía) en la cual se establecen los requisitos técnicos y ambientales del biodiesel y sus mezclas con diesel de origen fósil a distribuir en el país a partir de finales del año 2007, la cual fue desarrollada por la Mesa Nacional de Biocombustibles.[6]

Un equipo de científicos de la Universidad de Castilla-la-Mancha y de la Universidad de Antioquia ha demostrado que los aceites usados en cocina presentan cualidades similares a otros biodiesel producidos a partir de aceites vírgenes. El estudio compara las emisiones de cada carburante y

⁶ Extraído del documento: Presentación estudio para la estructuración de un programa de aseguramiento de calidad (qa/qc) de los biocombustibles en Colombia; también visitar la página web de la empresa Ecopetrol; Diesel Corriente: <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=216&conID=37368>

rompe el mito de que los aceites usados no son buena materia prima para la producción de biodiesel.[7]

Por otro lado, la Universidad Industrial de Santander, desarrolló un trabajo de grado que buscaba la obtención de metil éster a partir de aceite vegetal usado, por medio de la reacción de transesterificación en el cual se evaluaron dos tipos de catalizadores (Hidróxido de Sodio e Hidróxido de Potasio). Además, se estudió el efecto y las interacciones de otras variables que afectan al avance de la reacción como el tipo de aceite, relación molar alcohol:aceite y la cantidad de catalizador. Para la caracterización del metil éster obtenido se usó el método de espectroscopia infrarroja y se comparó con metil ésteres comerciales con base en las especificaciones técnicas y de calidad para el biodiesel, arrojando resultados aceptables respecto a la implementación de aceites vegetales usados en la elaboración de biodiesel.[8]

Dadas las circunstancias actuales de la búsqueda de nuevas alternativas de energía y beneficios ambientales se da inicio al proyecto interno de investigación que tiene por título: *DETERMINAR LOS INTERVALOS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES DE FRITURAS RECICLADOS EN LOS RESTAURANTES DE BUCARAMANGA, UTILIZANDO UN SISTEMA DE REACCIÓN A ESCALA DE LABORATORIO.*

El proyecto se desarrolló en el laboratorio del Nodo de investigación BEPMA, ubicado en las instalaciones del Colegio INEM, en Floridablanca - Santander. El laboratorio cumple con todas las adecuaciones, equipos y logística para el buen desarrollo de los experimentos requeridos, además sirve como unidad de desarrollo del Instituto Colombiano del Petróleo ICP de Ecopetrol para la investigación de biocarburantes.

Los resultados obtenidos y las experiencias en el laboratorio, servirán de base para la puesta en marcha del banco de biocombustibles BioLab M7, instalado en la Planta Piloto del Edificio de Ingenierías en la UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BUCARAMANGA.

4. ESTADO DEL ARTE

Dado a que el biodiesel ha tenido una gran aceptación dentro del mercado de los biocarburantes, también aumentan los nuevos retos y desafíos para la industria, los cuales si se observa unos años atrás, nunca se hubiera pensado en su uso. Esto ha provocado que los investigadores se preocupen por estudiar posibilidades de obtención de diversas materias primas agrícolas; aceites vegetales y/o grasas animales, ya que el medio ambiente con los altos niveles de contaminación está pidiendo un combustible de origen renovable.

Si se mira la larga trayectoria que lleva la producción de Bioetanol en América Latina y el Caribe como un combustible alternativo, la producción de biodiesel en estas regiones fue puesta en práctica hasta finales del siglo XX. Las perspectivas de producción de biodiesel han motivado a instituciones y empresas en muchos países, que consideran que esa alternativa energética podrá consolidarse como un biocombustible ampliamente adoptado por el mercado.

En diversos países se está implementando dicho biocombustible a escala industrial como una nueva alternativa de generación energética. En Argentina se tienen importantes ventajas para la elaboración de biodiesel; en casi la totalidad de su territorio se presenta algún producto agropecuario para la transformación en aceite: soja, girasol, maní, colza, palma, lino, cártamo, nabo, aceites usados, grasas animales y otros cultivos no oleaginosos cuya semilla pueda contener aceite.

Actualmente, las plantas elaboradoras de biodiesel se localizan en 6 provincias argentinas, la mayoría de las mismas cercanas a las zonas de embarque de la Provincia de Santa Fe, y sur de la Provincia de Buenos Aires, respondiendo a la actual estructura agro-exportadora de Argentina. En México en la ciudad de Cadereyta en el estado de Nuevo León, se instaló la primera planta de biodiesel a partir de sebo animal, este país utiliza los hidrocarburos en un 91% como fuente de energía, por esta razón el grupo energético y en colaboración con el ITESM⁷ firmaron un convenio de colaboración para producir biodiesel, en la primera planta de este tipo en Latinoamérica.[9]

La participación en Europa del biodiesel como combustible renovable es dominante, un estudio profundo realizado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. muestra que el biodiesel quema con mucho menos hidrocarburos, monóxido de carbono en desechos de gases de los vehículos, aunque sí existe un incremento en óxidos de nitrógeno; el biodiesel es producido principalmente a partir del aceite de la semilla de canola, el cual es utilizado en las máquinas diesel puro o mezclado con diesel, en proporciones que van desde un 5% hasta un 20%, generalmente. En Alemania y Austria se usa puro, para máximo beneficio ambiental.

El actual Directivo⁸ de Biocombustibles de la Unión Europea requiere que el 2% de energía para el transporte provenga de una fuente renovable, incluyendo el biodiesel y el Bioetanol, lo cual se incrementó en un 5,75% para finales de 2010 y en un 20% para 2020. A través del tiempo se han ido desarrollando investigaciones para la producción de biodiesel a partir de diferente biomasa entre las cuales están:

⁷ Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.

⁸ El parlamento Europeo y el consejo Europeo aprobaron la directiva, 2003/30 C.E para la promoción y uso de biocombustibles.

- Una compañía Neozelandesa ensaya con un biodiesel elaborado a partir de lípidos producidos por algas que crecen en aguas fecales, que plantea dos alternativas: uso de las algas frente a otro tipo de cultivos orientados a los biocombustibles, como la soja o la caña de azúcar y por otro lado, un tratamiento a las aguas residuales.
- Estudiantes de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas del IPN⁹ de México desarrollaron un proceso químico para obtener biodiesel a partir del cebo de res y cerdo así como del aceite de coco, soja y palma.
- Investigadores de la Universidad de Iowa están investigando la posibilidad de obtener cacahuets con mayor contenido en aceite que puedan ser utilizados competitivamente en la producción de biodiesel.
- El Investigador malagueño Manuel Luque produjo biodiesel a partir de larvas de moscas colocando un recipiente compuesto por residuos y aguas fecales, en donde depositó las moscas; cada insecto puede criar cerca de 600 larvas en pocos días. Cada cría tiene cerca de un 37 % de grasas, que son las que posteriormente se transformarán en biodiesel.

Por su parte Colombia se encuentra en un período de transición debido a la disminución de las reservas de petróleo y la gran inversión en nuevas tecnologías de extracción y producción de combustibles fósiles. Ecopetrol enfrenta una situación difícil en el campo de los combustibles por tres razones:

⁹ Instituto Politécnico Nacional de los Estados Unidos Mexicanos.

1. Utilización plena de la capacidad nacional para producir combustible diesel, también conocido como ACPM.
2. Disminución de las reservas probadas de hidrocarburos pertenecientes a la nación.
3. Inyección económica para la optimización y modernización de las refinerías que deben entregar un diesel con un contenido de azufre inferior a las 50 ppm, para hacer cumplimiento a la norma NTC 1438.

Debido a que la demanda de ACPM ha tenido un incremento considerable al punto de estar desplazando a la gasolina en el transporte de pasajeros y de carga, se hace necesario encontrar una alternativa eficiente, como el biodiesel, combustible ambientalmente amigable que se obtiene a partir de aceites vegetales mediante un proceso de transesterificación con alcoholes, luego se emplea en mezclas con el diesel convencional en diferentes proporciones, para la movilización de motores diesel sin requerir cambios o adaptaciones de los mismos.

En la actualidad las normas y la ley Colombiana exigen que el ACPM contenga un porcentaje del 10%, 8% y 2% de biocarburantes dependiendo la región del país, este se denomina B10, B8 y B2 respectivamente. [10]

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Generalidades

5.1.1 Biocombustibles

Definición: Biocombustible es cualquier tipo de combustible líquido, sólido o gaseoso, proveniente de la biomasa (materia orgánica de origen animal o vegetal). Este término incluye:

- Bioetanol (o alcohol carburante).
- Metanol.
- Biodiesel.
- Diesel fabricado mediante el proceso químico de Fischer-Tropsch.

5.1.2 Clasificación de biocombustibles:

a. Bioetanol: También llamado alcohol carburante, se define como compuesto orgánico líquido, de naturaleza diferente a los hidrocarburos derivados de petróleo, gas natural o carbón, que tiene en su molécula un grupo hidroxilo (OH) enlazado a un átomo de carbono. La norma colombiana NTC 5308 define alcohol carburante, como etanol anhidro obtenido a partir de la biomasa, con un contenido de agua inferior a 0.7% en volumen.

b. Biodiesel: es un combustible para motores diesel, que puede ser producido partiendo de materias primas agrícolas (aceites vegetales y/o

grasas animales), aceites o grasa de fritura usados y metanol o etanol, que también pueden obtenerse a partir de productos agrícolas.

La producción de aceites vegetales puede realizarse a partir de más de 300 especies diferentes, sin embargo las condiciones edafoclimáticas¹⁰, rendimiento, contenido en aceite y la necesidad de mecanizar la producción, limitan actualmente el potencial de obtención de aceites vegetales a unas pocas especies, dentro de las cuales la palma, la colza, el girasol y la soya son las más utilizadas.

El proceso de producción se basa en la transesterificación, en la cual al agregar al aceite un alcohol (metanol o etanol) y un catalizador (por ejemplo hidróxido de potasio KOH), se obtiene biodiesel y como productos adicionales glicerina, agua y residuo que puede utilizarse como fertilizante.

5.1.3 Beneficios ambientales

- El biodiesel es biodegradable, no tóxico y libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar el origen de aceite utilizado en su producción.
- El biodiesel reduce la emisión del hollín en 40-60% y de monóxido de carbono entre 10 y 50%.

5.1.4 Ventajas económicas

- Con los aceites vegetales, se contribuye de manera significativa al suministro energético sostenible, lo que permite reducir la

¹⁰ Zonas no aptas para la ecología de la especie.

dependencia del petróleo, incrementando la seguridad y diversidad en los suministros, así como el desarrollo socioeconómico del área rural.

- El uso de biodiesel puede extender la vida útil de motores porque posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento.
- La plantación de semillas oleaginosas para la creación de biodiesel conlleva grandes ventajas para el sector agrícola, incluso para las tierras improductivas, ya que pueden aprovecharse para la plantación de semillas oleaginosas.

5.1.5 Sostenibilidad energética

De acuerdo a los estudios de la UPME el consumo de combustibles en Colombia muestra una fuerte dieselización¹¹.

Así mismo, nuestras reservas de petróleo están disminuyendo, por lo que el menor consumo de combustibles fósiles, gracias al uso de biocombustibles contribuirá al fortalecimiento de las reservas de petróleo.

5.1.6 Normatividad Colombiana sobre Biocombustibles

El Plan Nacional de Desarrollo 2006-2010, establece que el Gobierno Nacional adelantará las medidas necesarias para mejorar la calidad del diesel que se consume en el país y promoverá la competencia en el mercado de biocombustibles, los objetivos trazados durante el gobierno en

¹¹ Término utilizado por Fedepalma y la UPME en su documento-cartilla de uso biocombustibles, donde se usa para expresar que Colombia en los últimos años se inclina al uso de motores de combustión a partir de Diesel o A.C.P.M

este periodo arrojaron una mejora en la calidad de los combustibles fósiles, disminución en contenido de azufre, implementación de plantas productoras de biocombustibles y normas para la seguridad alimentaria.

Para el Plan Nacional de Desarrollo 2010-2014 no se baja la guardia en cuanto a la canasta y eficiencia energética, se propone: desarrollar incentivos para la generación de energías alternativas, avanzar en los estudios y certificaciones para acceder y posicionar el sector de biocombustibles en los mercados internacionales y analizar la continuidad y fijar esquemas para el uso de mezclas con biocombustibles y de tecnología Flex-Fuel.

Así mismo, identifica a los biocombustibles como uno de los productos de alto valor, con los cuales se busca diversificar la producción agropecuaria y conquistar nuevos mercados. En esa medida, el desarrollo de los biocombustibles se encuentra priorizado en las estrategias de los sectores agrícola, ambiental y de energía, por lo cual se identifica como un sector con potencial dentro de las políticas de desarrollo del país.

El Gobierno Nacional, ha venido impulsando la estrategia de biocombustibles a través de conjunto de instrumentos de política:

- **Ley 939/2004**, por la cual se estimula la producción y comercialización de biocombustibles de origen vegetal o animal para uso en Motores diesel.
- **Ley 1111 de 2006**, que establece una deducción del impuesto de renta del 40% de las inversiones en activos fijos reales productivos en proyectos agroindustriales.

- **Decreto 383 de 2007**, modificado parcialmente por el Decreto 4051 de 2007, que establece estímulos para la implementación de zonas francas para proyectos agroindustriales en materia de biocombustibles.
- **Decreto 2629 de 2007**, por medio del cual se dictan disposiciones para promover el uso de biocombustibles en el país, así como medidas aplicables a los vehículos y demás artefactos a motor que utilicen combustibles para su funcionamiento.
- **Decreto 2328 de 2008**, por el cual se crea la Comisión Intersectorial para Manejo de Biocombustibles.
- **Decreto 1135 de 2009**, por el cual se modifica el Decreto 2629 de 2007, en relación con el uso de alcoholes carburantes en el país y con las medidas aplicables a los vehículos automotores que utilicen gasolinas para su funcionamiento.
- **Resolución 91664 de 2012**, Por la cual se modifica la Resolución 18 2142 de 2007, en relación con el programa de mezcla de biocombustibles para uso en motores diesel.

5.1.7 Proyectos de biodiesel actuales y en construcción

En la actualidad, Colombia tiene en funcionamiento 8 plantas de biodiesel a partir de aceite de palma, con lo cual cubre una mezcla del 5% de biodiesel en todo el país y 7% en la Costa Atlántica, Santander, Sur del Cesar, Antioquia, Huila, Tolima, Putumayo y Caquetá, convirtiéndose en el primer productor de biodiesel de Latinoamérica. [11]

Tabla 1. Proyectos y plantas actuales Biodiesel

Proyecto	Ubicación	Cap.inst. ton/año	Inicio
Oleoflores	Codazzi, Cesar	60.000	JUL 2007
Odin Energy	Santa Marta, Magdalena	36.000	ABR 2008
Romil de la costa	Norte, Barranquilla	10.000	-
Biodiesel de la costa	Norte, Gálapa	10.000	-
Biocombustibles Sostenibles del Caribe	Santa Marta, Magdalena	100.000	FEB 2009
BioD	Facatativá, Cundinamarca	115.000	ABR 2009
Aceites Manuelita	San Carlos de Guaroa, Meta	120.000	JUL 2009
Ecodiesel	Barrancabermeja, Santander	115.000	ENE 2010
Biocastilla	Castilla La Nueva, Meta	15.000	ENE 2010
Total		581.000	

Fuente: Federación de Biocombustibles, cifras informativas Biodiesel 2013.

5.2 Aceites vegetales

Los aceites y grasas vegetales son sustancias orgánicas formadas por ésteres de ácidos grasos y glicerina a los que se les denominan glicéridos; la glicerina puede estar mono, di o triglicéridos por los ácidos grasos, en cuyo caso se forman los mono, di o triglicéridos. Además de los esterres de la glicerina, el aceite contiene pequeñas cantidades de vitaminas, fosfáticos, esteroides, colorantes, agua e hidrocarburos que contienen el material insaponificable¹². [12]

Los triglicéridos están compuestos por una cantidad de ácidos grasos sintetizados por las plantas y están constituidas por un numero de carbonos que va desde 12 hasta 18, siendo los más frecuentes el palmítico (C16), el

¹² Fracción de desechos no solubles en agua.

esteárico (C18), el oleico (C18:1) y el linoleico (C18:2). La naturaleza de estos ácidos grasos y su distribución en el éster de la glicerina, son los responsables de las propiedades del material graso. Los triglicéridos con alto contenido de ácidos grasos saturados son comúnmente sólidos a temperatura ambiente y se denominan grasas; mientras que los triglicéridos con alto contenido de insaturaciones¹³ son líquidos y se denominan aceites. [13]

5.2.1 Aceites Vegetales Gastados

Son aceites provenientes principalmente de la industria de la preparación de alimentos, que por sus condiciones fisicoquímicas y uso intensivo, no son aptos para seguir siendo usados en el procesamiento de comestibles. Se originan en los procesos que involucran fritura profunda de los alimentos, los cuales utilizan cantidades elevadas de aceite, ya que requieren la inmersión completa del alimento a altas temperaturas (mayores a 180 C), y durante este proceso, debido a las altas temperaturas, el aceite sufre alteraciones físicas como son: oscurecimiento, aumento de viscosidad y formación de espuma; y alteraciones químicas que incluyen reacciones de oxidación térmica, hidrólisis y polimerización[14], las cuales producen diversos compuestos de degradación como ácidos grasos libres, hidroperóxidos compuestos polares, dioxinas y sustancias asociadas, así como numerosos, dímeros y trímeros que se generan por la degradación y polimerización de ácidos grasos polinsaturados¹⁴. [15]

¹³ Se refiere a los ácidos grasos insaturados, son ácidos carboxílicos de cadena larga con uno o varios dobles enlaces entre los átomos de carbono.

¹⁴ Son ácidos grasos que poseen más de un doble enlace entre sus carbonos. Dentro de este grupo encontramos el ácido linolénico y el linoleico. Se obtiene de vegetales como maíz, soja, girasol, calabaza, nueces.

5.3 Refinamiento de aceites gastados

Los productos de descomposición, deterioran la calidad del aceite y también reducen el rendimiento en la reacción de transesterificación, cuando se emplea aceites vegetales gastados para producción de biodiesel. Además, durante el proceso de transesterificación, debido a los contaminantes del aceite, pueden generarse subproductos indeseables que perjudican el producto final, por esta razón es importante considerar el efecto del grado de refinación de los aceites vegetales gastados durante el proceso de producción de metil éster.

Generalmente, el refinamiento no es adecuado cuando los aceites vegetales gastados van a ser reutilizados en la preparación de alimentos, pero si se les destina para producir metil ésteres, este tipo de refinamiento tiene un efecto favorable sobre el rendimiento de la reacción, pues se ha demostrado que el rendimiento pasa del 67% al 83% después del blanqueado. [16]

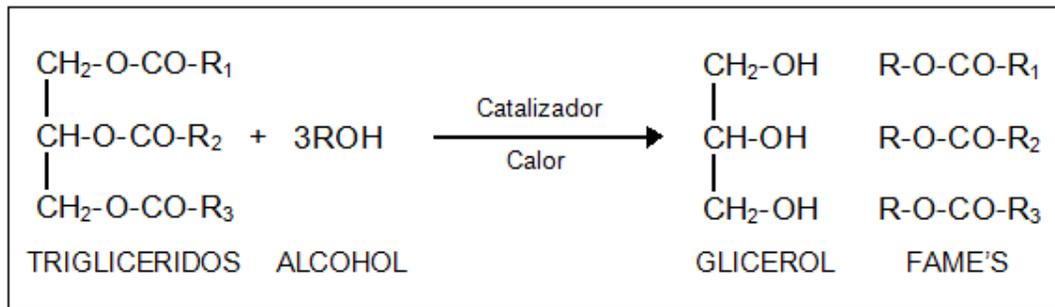
Los métodos de refinamiento aplicados a los aceites vegetales vírgenes pueden tomarse como guías si se desea mejorar la calidad de los aceites vegetales gastados. Los procesos usuales son: filtración, desgomado, desacidificación, decoloración o blanqueamiento. [17]

5.4 Metil ésteres de ácidos grasos

Los ésteres metílicos de ácidos grasos o FAME's¹⁵, pueden obtenerse por dos vías: directamente por transesterificación a partir de las grasas y aceites, o bien, realizando primero el desdoblamiento de la grasa a alta presión y temperatura y posteriormente los ácidos grasos obtenidos se someten a esterificación con metanol.

¹⁵ De sus siglas en ingles: Fatty Acid Methyl Esters.

Figura 1. Obtención de metil éster de ácidos grasos



Fuente: A review on biodiesel production using catalyzed transesterificación

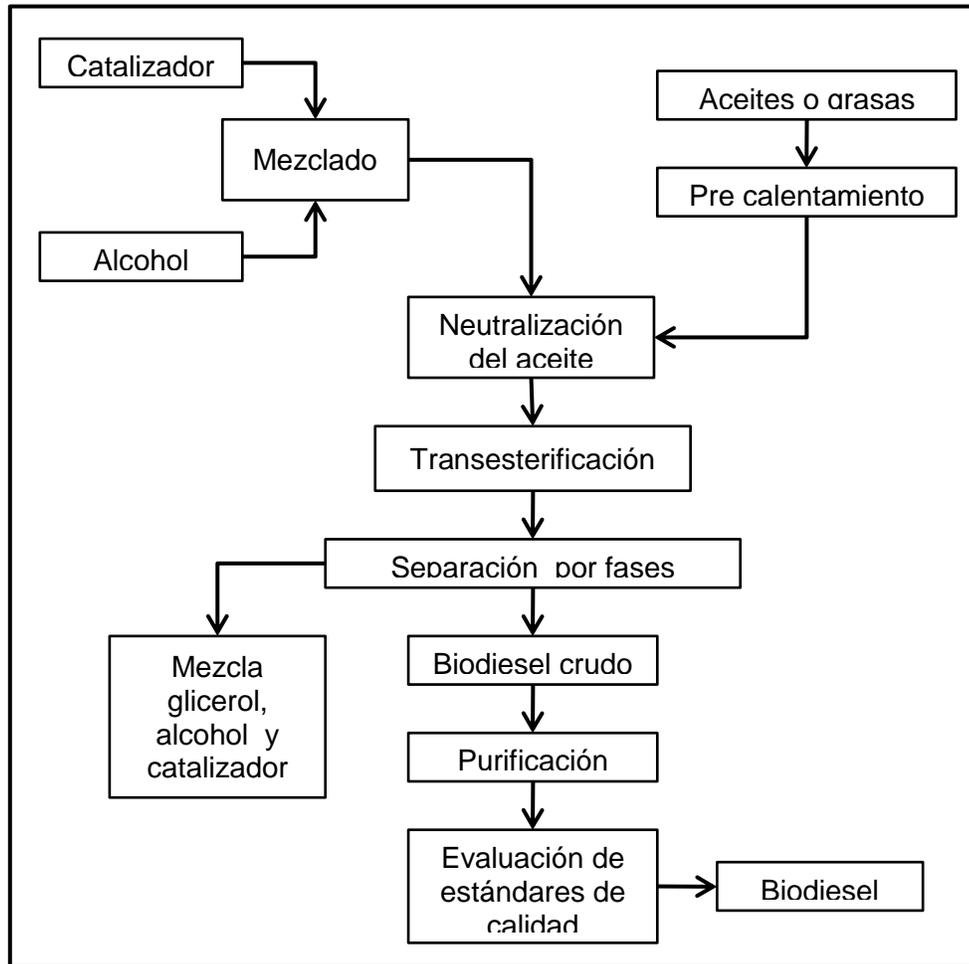
Donde R1, R2, R3 son hidrocarburos de cadena larga, a veces llamado cadenas de ácidos grasos. Normalmente, hay cinco tipos principales de cadenas en los aceites vegetales y aceites animales: palmítico, esteárico, oleico, linolénico y linolénico, los triglicéridos se convierten paso a paso a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente a glicerol. Por lo general, el metanol es el alcohol preferido para producir el biodiesel, debido a su bajo costo.

5.5 Proceso de producción de metil ésteres de ácidos grasos

El método más simple para la producción de biodiesel es la transesterificación, en la cual se han reportado relaciones molares de 4:1 hasta 15:1(alcohol/aceites). Se trata de reactores con agitación, donde el reactor puede estar sellado o equipado con un condensador de reflujo, las condiciones de operación más habituales son a temperaturas de 65 C, aunque rangos de temperaturas desde 25°C a 85°C también han sido publicados. El catalizador más común es el NaOH, aunque también se utiliza el KOH, en rangos del 0,3% al 1,5%. Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Hacia el fin de la reacción, la agitación debe ser menor para permitir al glicerol

separarse de la fase éster. Se han publicado en la bibliografía resultados entre el 85% y el 94% de rendimiento. En la figura 2 se ilustra un diagrama general de flujo de un proceso de transesterificación en discontinuo o también llamado reacciones en reactores de tipo Batch.

Figura 2. Diagrama general de flujo obtención FAME's por transesterificación



Fuente: A review on biodiesel production using catalyzed transesterificación

En la transesterificación, cuando se utilizan catalizadores ácidos se requiere temperaturas elevadas y tiempos largos de reacción. Algunas plantas en operación utilizan reacciones en dos etapas, con la eliminación del glicerol entre ellas, para aumentar el rendimiento final hasta porcentajes superiores

al 95%. Temperaturas mayores y fracciones superiores de alcohol/aceite pueden asimismo aumentar el rendimiento de la reacción. El tiempo de reacción suele ser entre 20 minutos y una hora [18].

5.6 Materias primas para la producción de biodiesel

Son diversas las materias primas que son utilizadas para la producción de biodiesel en el mundo, a continuación se detallan algunos aceites usados como materia prima en el proceso para la obtención del biodiesel.[19]

- a.** Aceites vegetales convencionales: Las materias prima utilizadas convencionalmente en la producción de biodiesel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de frutos oleaginosos como la palma (Malasia e Indonesia). Por razones climatológicas, la colza (*Brassica napus*) se produce principalmente en el norte de Europa y el girasol (*Helianthus annuus*) en los países mediterráneos del sur, como España.

- b.** Aceites de fritura usados: El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costos de tratamiento como residuo. Por su parte, los aceites usados presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Como valor añadido, la utilización de aceites usados significa una buena gestión y uso de los residuos.

- c. Aceites de otras fuentes: Es interesante señalar la producción de lípidos de composiciones similares a los aceites vegetales, mediante procesos microbianos, a partir de algas, bacterias y hongos, así como a partir de microalgas.
- d. Grasas animales: Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiesel.

A continuación se muestran algunas características propias de los aceites de cocina, una de las muestras es tomada de la ciudad de Lima-Perú y la otra de la ciudad de Bucaramanga, realizado en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander.

Tabla 2. Características de mezclas de aceites usados de cocina

Características de aceites recolectados en distintos negocios de frituras		
Parámetro	UIS^a	UNALM^b
Humedad %	0.029	0.003
Índice de Acidez	0.691	0.850
Índice de Yodo (gr I/100 g aceite)	53.23	97.51
Índice de peróxido (meq de O ₂ /kg)	16.32	17.41
Índice de refracción	1.465	1.471
Índice de saponificación (mg KOH/aceite)	200.75	93.61

Fuente: a) Universidad Industrial de Santander, b) Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú

5.7 Propiedades del biodiesel

Las características del biodiesel comercial dependen de las prácticas empleadas en la refinación y naturaleza de los lípidos renovables de los cuales se obtiene. El biodiesel, por ejemplo, se puede producir a partir de variedad de aceites vegetales o grasas animales que produzcan características similares al del Diesel.

Tabla 3. Requisitos del biodiesel para mezcla con diesel en Colombia

Propiedades	Unidades	Requisito	Método de ensayo
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860 – 900	ASTM D4052, ISO 3675
Número de cetano	Cetanos	47 mínimo	ASTM D613, ISO 5165
Viscosidad (cinemática a 40 °C)	mm ² /s	1,9 – 6.0	ASTM D445, ISO 3104
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E203, ISO 12937
Contaminación Total	mg / Kg	24 máximo	EN 12662
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D93, ISO 2719
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0,2 máximo	ISO 14110
Corrosión en lámina de cobre	Unidad	clase 1	ASTM D130, ISO 2160
Estabilidad a la oxidación (3)	Horas	6 mínimo	EN 14112
Estabilidad térmica	% Reflectancia	70% mínimo	ASTM D6468
Número ácido	mg de KOH/g	0,5 máximo	ASTM D664, EN 14104
Índice de yodo	gr yodo / 100 gr	120 máximo	EN 14111
Contenido de fósforo	mg/Kg	10,0 máximo	ASTM D4951
Contenido de Ca + Mg	mg/Kg	5,0 máximo	ASTM D5863, EN 14108
Contenido de ésteres	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103
Cont. de alquil ester de ácido linolénico	% en masa	12,0 máximo	EN 14103
Glicerina libre	% en masa	0,02 máximo	ASTM D6584, EN 14105
Glicerina total	% en masa	0,25 máximo	ASTM D6584, ISO 14105
Contenido de Monoglicéridos	% en masa	0,80 máximo	ASTM D6584, ISO 14105
Contenido de Diglicéridos	% en masa	0,20 máximo	ASTM D 6584, ISO 14105
Contenido de Triglicéridos	% en masa	0,20 máximo	ASTM D 6584, ISO 14106
Poder calorífico mínimo	KJ/Kg mínimo	39.500	ASTM D240

Fuente: Norma Técnica Colombiana NTC 5444

5.7.1 Punto de inflamación o Flash Point

- a. Se utiliza como mecanismo para limitar el nivel del alcohol sin reaccionar, que permanece en el biodiesel terminado.
- b. También es importante por su relación con requisitos legales y medidas de seguridad involucradas en el manejo y almacenamiento del combustible y se encuentra normalmente especificado en las regulaciones y prácticas para manejo seguro.
- c. La especificación de Punto de Inflamación para el biodiesel, debe ser mínimo de 100 °C. Debido a la alta variabilidad en el método de ensayo D93 a medida que se aproxima a 100 C, la especificación del Punto de Inflamación se ha fijado en mínimo 130 C para asegurar un valor real mínimo de 100 C. Las mejoras y alternativas de los métodos de ensayo D93 están en proceso de investigación.

5.7.2 Viscosidad

- a. Una viscosidad tendiendo al valor más bajo del rango de la especificación, puede resultar ventajosa, para motores que requieren menor potencia en la bomba de inyección y en la salida de los inyectores.
- b. La viscosidad máxima permitida, está limitada por las consideraciones del tamaño y diseño del motor y por las características del sistema de inyección. El límite superior de viscosidad del biodiesel (6,0 mm²/s a 40C), es más alto que la viscosidad máxima permitida para el diesel extra colombiano (4,1 mm²/s en 40 C).

5.7.3 Cenizas sulfatadas

Los materiales que forman cenizas pueden estar presentes en el biodiesel en tres formas: (1) sólidos abrasivos, (2) jabones metálicos solubles, y (3) catalizadores no removidos. Los sólidos abrasivos y los catalizadores no removidos pueden afectar los inyectores, filtros y bomba de inyección, generar desgaste en los pistones y anillos, y depósitos en el motor. Los jabones metálicos solubles tienen poco efecto en el desgaste pero pueden afectar los empaques, contribuir al taponamiento de filtros y generar depósitos en el motor.

5.7.4 Azufre

El efecto de los compuestos de azufre en el desgaste del motor y en la formación de depósitos parece variar considerablemente en importancia y depende en gran parte de las condiciones de funcionamiento. El azufre del combustible puede también afectar el funcionamiento de los sistemas de control de emisiones y por razones ambientales se han impuesto varios límites al contenido de azufre. El B 100 es un combustible esencialmente libre de azufre.

5.7.5 Número de cetano¹⁶

Es una medida de la calidad de ignición del combustible y del proceso de combustión. Los requerimientos de número de cetano dependen del tamaño, diseño del motor, naturaleza de las variaciones de velocidad y carga, y de las condiciones atmosféricas.

¹⁶ Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión.

5.7.6 Punto de nube

El punto de nube es importante porque define la temperatura a la cual aparece una nube o una nubosidad de cristales en el combustible, bajo condiciones de ensayo prescritas. Generalmente, el Punto de Nube del biodiesel es más alto que el del diesel. El punto de nube del biodiesel y su impacto sobre las características de flujo en frío de la mezcla que resulte, debe cumplir las especificaciones para asegurar la operación sin problemas en climas fríos.

5.7.7 Carbón residual

El carbón residual mide la tendencia a la formación de depósitos de carbón, generado por un destilado de petróleo; aunque no tenga una estricta correlación directa con los depósitos en el motor, esta propiedad se considera simplemente como una aproximación al respecto.

Aunque el biodiesel está dentro del rango de destilación del diesel, destila en un rango muy corto de temperaturas y esto dificulta separar el residuo del 10 % sobre la destilación. Por lo tanto, se debe usar una muestra del 100 % de biodiesel para realizar la prueba ASTM D4530, y los cálculos se realizan como si fuera el 10 % residual.

5.7.8 Número ácido

El número ácido se utiliza para determinar el nivel de ácidos grasos libres o los ácidos del proceso que pueden estar presentes en el biodiesel. Se ha demostrado que un biodiesel con alto número ácido, aumenta la formación de depósitos en los sistemas de inyección y puede aumentar la probabilidad de corrosión.

NOTA: El número ácido mide diferentes fenómenos tanto en el biodiesel como en el diesel. El número ácido mide los ácidos grasos libres del biodiesel o los subproductos de la degradación no encontrados en el diesel.

5.7.9 Glicerina libre

El método de glicerina libre se utiliza para determinar el contenido de glicerina en el combustible. Altos niveles de glicerina libre pueden causar depósitos en los inyectores; también pueden obstruir el sistema de inyección, resultando en una acumulación de glicerina libre en el fondo de los sistemas de almacenamiento y de inyección de combustible.

5.7.10 Glicerina total

El método de la glicerina total se utiliza para determinar el contenido de glicerina en el combustible, incluyendo la glicerina libre y la porción de glicerina de aceite o de grasa sin reaccionar o que ha reaccionado parcialmente. Niveles bajos de glicerina total, aseguran una alta conversión del aceite o de la grasa hacia sus mono-alquil ésteres.

5.7.11 Contenido de fósforo

El fósforo puede deteriorar los sistemas de control de emisiones y tratamiento de gases de escape, razón por la cual su contenido debe ser bajo. El uso de sistemas de control de emisiones y tratamiento de gases de escape en motores diesel se están implementando en la medida en que los estándares de emisiones son más exigentes.

5.7.12 Destilación a presión reducida

El biodiesel tiene rango de destilación menor que el diesel. Las cadenas de ácidos grasos en los aceites crudos y grasas a partir de las cuales se produce el biodiesel, son principalmente cadenas rectas de hidrocarburos de 16 a 18 átomos de carbono que tienen temperatura de ebullición similar.

El punto de ebullición del biodiesel a presión atmosférica generalmente está entre 330 C y 357 C, aunque el valor de la especificación sea de 360 C. La Destilación a presión reducida puede ser utilizada como precaución para garantizar que el combustible no ha sido adulterado con componentes de alto punto de ebullición [20].

5.8 Conceptos básicos y técnicos para la obtención de biodiesel

Es necesario tener algunos conceptos básicos y otros técnicos para poder aplicar y desarrollar un proceso de producción de biodiesel a partir de aceites de frituras reciclados de cocina.

- a. **Reciclado:** Se aplica cuando es posible devolver a un residuo ciertas características que permitan una nueva utilización del mismo. Este es el camino que debe utilizarse siempre que sea posible para la eliminación de los Aceites Usados o residuales.

- b. **Catalizador:** Es una substancia que ayuda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final. Hace que la reacción tenga lugar más rápidamente o a menor temperatura, y permanece sin cambio al final de la reacción.

- c. **Alcohol:** Para el caso se puede usar el metanol, también conocido como alcohol metílico o alcohol de madera, es el alcohol más sencillo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustibles. Su fórmula química es CH_3OH . Es altamente venenoso al ingerir.

Figura 3. Proceso de transesterificación



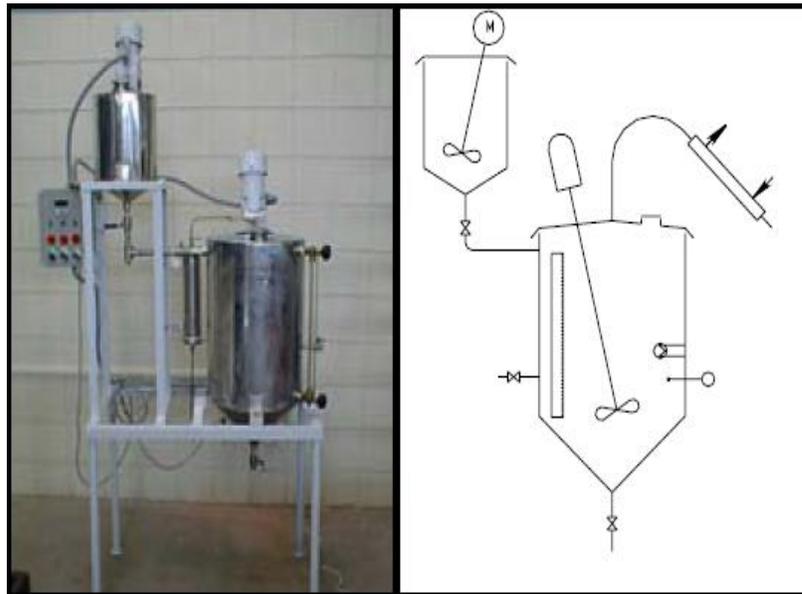
- d. **Transesterificación:** Es la reacción de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres grasos.

Figura 4. Reacción típica de transesterificación



- e. **Reactor químico:** Es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas, y está gobernado por un algoritmo de control.

Figura 5. Reactor piloto para transesterificación



Fuente: Producción de biodiesel a pequeña escala a partir de aceites usados en la ciudad de Lima-Perú

Los reactores tienen como funciones principales:

- Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.

- Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.
- Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

5.9 Producción de biodiesel

Hoy en día, la mayoría de los biodiesel son producidos por la reacción catalizada. Las materias primas (mezclas de aceites de frituras) con alto grado de ácido graso libre van a reaccionar por presencia del catalizador y el alcohol, produciendo biodiesel y glicerina.

5.9.1 Catalizador y alcohol

En general, hay tres categorías de catalizadores utilizados para la producción biodiesel: álcalis, ácidos y enzimas. Las enzimas catalizadoras se han vuelto las más atractivas recientemente, ya que puede evitar formación de jabón y el proceso de purificación es fácil de lograr. Sin embargo, son las menos usadas debido a que usan mayor tiempo de reacción y son más costosas.

Los catalizadores alcalinos y ácidos incluyen catalizadores homogéneos y heterogéneos. (Ver tabla 4) Debido al bajo costo de las materias primas, el hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH) se utilizan generalmente como catalizadores homogéneos en la reacción de transesterificación.

Estos catalizadores son los más económicos y fáciles de manejar, debido a que el proceso de transesterificación catalizada por estos se lleva a cabo bajo una temperatura baja y a presión atmosférica, además la tasa de conversión es alta sin pasos intermedios.

Los catalizadores homogéneos alcalinos son muy higroscópicos¹⁷. También forman el agua cuando se disuelve en el reactivo de alcohol afectando un poco el rendimiento de la reacción. Por lo tanto, deben ser adecuadamente manejados.

Por otra parte, algunos catalizadores heterogéneos son sólidos y podrían ser rápidamente separados del producto final por filtración, por lo que reduce la exigencia de lavado, además, el estado sólido del catalizador heterogéneo puede catalizar con rapidez la reacción de transesterificación, son muy útiles para las materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres. Se debe tener en cuenta que es un poco más demorado, debido a que hay que darle tiempo al catalizador de disolverse por completo en el alcohol. [21]

Los alcoholes que puede ser usados en el proceso de transesterificación incluyen el metanol, etanol, propanol, butanol, y de amilo alcohol. Entre estos alcoholes, el metanol y el etanol se utilizan con mayor frecuencia.

El metanol se utiliza especialmente debido a su baja costo y sus ventajas físicas y químicas. Algunos científicos reportaron que el metanol puede reaccionar con rapidez a la presencia de los triglicéridos y el catalizador alcalino se disuelve fácilmente en el. Sin embargo, debido a su punto de ebullición bajo, se corre el riesgo asociado con la gran explosión vapores de metanol, que son incoloros e inodoros. Tanto el metanol y metóxido son

¹⁷ Propiedad de algunos cuerpos inorgánicos, y de todos los orgánicos, de absorber, exhalar y conservar la humedad.

extremadamente materiales peligrosos que deben ser se maneja con cuidado.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores utilizados en la producción de biodiesel.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE TIPOS DE CATALIZADORES				
TIPO	CLASE	EJEMPLO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ALCALI	Homogénea	NaOH, KOH	Alta actividad catalítica, bajo costo, la cinética favorable, las condiciones de operación modesta, baja T y P.	Requiere bajo % FFA, condiciones anhidras, saponificación, la formación de emulsión.
	Heterogéneo	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO–CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ ,	No corrosivos, respetuosos del medio ambiente, reciclable, menos problemas de eliminación y de fácil separación, mayor selectividad, más vidas catalizador.	Requiere bajo % FFA, condiciones anhidras, utiliza más agua para su purificación, de alta relación molar de alcohol a los requisitos de aceite, temperatura alta de reacción y de alta presión y alto costo.
ACIDO	Homogéneo	Ácido sulfúrico concentrado	Cataliza la esterificación y transesterificación al mismo tiempo, evita la formación de jabón.	La corrosión en equipos, mayor neutralización, difíciles de reciclar, aumento de temperatura de la reacción, largos tiempos de reacción.
	Heterogéneo	ZnO/12, ZrO ₂ = SO ₂₄ , TiO ₂ = SO ₂₄ , catalizador sólido ácido basada en el carbono.	Catalizar la esterificación y transesterificación al mismo tiempo, reciclable, no afecta el medio ambiente.	Concentraciones bajas de ácido, las limitaciones de difusión y alto costo.

5.9.2 Mezclado¹⁸ y neutralización

El propósito de la mezcla de metanol con el catalizador es producir metóxido que reacciona con los aceites base. La mayoría de los catalizadores (por ejemplo, NaOH, KOH) se encuentran en estado sólido y no se disuelven fácilmente en el metanol, lo óptimo es empezar a agitar el metanol y agregar el catalizador despacio y con cuidado, una vez que el catalizador se disuelve completamente en el metanol, el metóxido está listo para ser agregado al aceite.[22]

5.9.3 Transesterificación y separación

Cuando el catalizador, el alcohol y el aceite se mezclan y se agitan en un recipiente de reacción, se da comienzo a la reacción de transesterificación. Un reactor agitado se utiliza generalmente como el recipiente de reacción para la producción continua de biodiesel catalizado.

Es importante realizar el calentamiento del aceite base antes de la mezcla con el metóxido, pues puede aumentar la velocidad de reacción y por lo tanto reducir el tiempo de reacción, durante este paso, con el fin de acelerar la reacción, se mezcla el aceite, metóxido en contacto íntimo, mientras que la temperatura se mantiene justo por debajo del punto de ebullición del alcohol¹⁹.

Normalmente, la presión de la reacción está cerca de la presión atmosférica para evitar la pérdida de alcohol y el exceso de alcohol se utiliza para garantizar la conversión total del aceite base a sus ésteres. Si el nivel el

¹⁸ Según las recomendaciones del profesor Jorge A. García, director del Nodo de investigación de Biocombustibles, Energía y Protección del Medio Ambiente (BEPMA) del Colegio INEM Bucaramanga, se emplea una velocidad de agitación de 400 RPM.

¹⁹ El punto de ebullición del metanol es de 64.7 C

nivel de ácidos grasos libres o el agua es demasiado alto, puede causar problemas aguas abajo con la saponificación y la separación de la glicerina.

Una vez que la reacción de transesterificación se ha completado, existen dos principales productos: ésteres (biodiesel) y glicerina. La fase de glicerol es mucho más densa que la fase de biodiesel y se instala en la parte inferior del recipiente de reacción, permitiendo que sea separada de la fase de biodiesel, esta separación de fases se puede observar dentro de los 10 minutos y puede ser completado dentro de varias horas de sedimentación.

Imagen 1. Etapa final de la reacción de transesterificación



Fuente: Autor

La mezcla de reacción se deja reposar en el recipiente de reacción a fin de permitir la separación inicial de biodiesel y glicerol, o la mezcla se bombea a un decantador. En algunos casos, una centrifuga puede ser usada para separar las dos fases, el biodiesel se considera crudo, pues aún tiene muchos contaminantes y residuos de la reacción, es necesario aplicar un lavado al biodiesel. [23]

5.9.4 Purificación o lavado de biodiesel crudo

Luego de la separación de la fase de glicerol, el biodiesel crudo se debe purificar de contaminantes como catalizador residual, agua, alcohol sin reaccionar, glicerina libre, y los jabones que se generaron durante la reacción de transesterificación. Normalmente, el biodiesel crudo entra en una etapa de neutralización²⁰ y luego pasa a través de un separador del alcohol antes del paso de lavado. En algunos casos, el ácido se añade al biodiesel crudo para neutralizar cualquier catalizador restante y para dividir cualquier jabón.

Imagen 2. Lavado del biodiesel crudo con agua destilada



Fuente: Autor

Los jabones reaccionan con el ácido para formar sales solubles en agua y ácidos grasos libres. La neutralización se debe hacer antes de la etapa de lavado pues reduce los materiales requeridos para la etapa de lavado y disminuye al mínimo el potencial de las emulsiones que se forman durante la

²⁰ Reacción entre un ácido y una base, generalmente se obtienen: una sal y agua.

etapa de lavado.[24] El propósito principal de este paso es disminuir los restos de catalizador, jabones, sales, restos de alcohol, y el glicerol libre del biodiesel crudo.

Tabla 5. Diferentes enfoques para purificar el biodiesel crudo.

Métodos de Purificación	Materia prima	Función	Fases de separación	Ventajas	Desventajas
Agua de lavado	Agua caliente destilada	Evita la precipitación de los ésteres de ácidos grasos saturados	Embudo de separación, centrifugadora s, tamices moleculares, gel de sílice.	Muy eficaz en la eliminación de contaminante	Mayor costo y tiempo de producción, formación de emulsiones.
	Agua ablandada	Elimina el calcio y el Magnesio contaminantes	-		
Lavado seco	Resina de intercambio iónico	Remueve glicerina libre y extrae jabones.	-	No usa agua.	Deja otros contaminantes
	Silicato de Magnesio en polvo				
Extracción de membrana	Polisulfona	Remoción de contaminantes	-	Evita formación de emulsiones y disminuye la pérdida de refinación.	Probablemente , el alto costo y el rendimiento bajo.

Fuente: A review on biodiesel production using catalyzed transesterificación

El método más usado para la purificación del biodiesel crudo es el del purificación con agua de lavado, dado que tanto el glicerol y el alcohol son muy solubles en agua, es muy eficaz para eliminar los contaminantes, también elimina las sales de sodio residual y jabones. La materia prima para el lavado con agua destilada es agua caliente o de agua blanda (ligeramente ácido).

El agua caliente evita la precipitación de los ésteres de ácidos grasos saturados y retarda la formación de emulsiones con el uso de una acción de lavado suave, además elimina restos de Calcio y Magnesio.[25]

5.10 Factores importantes en el proceso de transesterificación

A partir de la información consultada y evaluada, se presentan algunos puntos críticos que se tienen en cuenta en el momento de seleccionar las variables y sus respectivos valores, para trabajar en los experimentos.

5.10.1 Cantidad de alcohol

Muchos investigadores reconocieron que uno de los principales factores que afectan la producción de biodiesel es el cociente molar de alcohol a los triglicéridos, teóricamente, la razón para la reacción de transesterificación requiere 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicéridos, esto para producir 3 moles de éster de ácido graso y un mol de glicerol.

Un exceso de alcohol se utiliza en la producción de biodiesel para asegurar que los aceites o grasas se transforman completamente en ésteres y se obtenga una proporción de alcohol más alto que de triglicéridos, puede resultar en una mayor conversión del éster en un tiempo más corto.

La producción de biodiesel aumenta cuando la proporción de alcohol/triglicéridos se eleva más allá de 3 y alcanza un máximo, pero si se aumenta demasiado la cantidad de alcohol más allá de la óptima relación no va a aumentar el rendimiento, pero si aumentará el costo de la recuperación del alcohol. Además, la relación molar está asociada con el tipo de catalizador utilizado y la proporción molar de alcohol a los triglicéridos.

En la mayoría de las investigaciones la relación molar de alcohol/triglicéridos es de 6:1, con el uso de un catalizador alcalino. Cuando el porcentaje de ácidos grasos libres en los aceites o grasas es alto, como en el caso del aceite de cocina usado, se puede llegar a necesitar una relación molar de hasta 15:01, claro que luego de una relación molar mayor a 9:1 es necesario utilizar transesterificación catalizada por un ácido. [26]

5.10.2 Tiempo de reacción

En varios informes se encontró que la tasa de conversión de los ésteres de ácidos grasos aumenta con el tiempo de reacción. Al principio, la reacción es lenta debido a la mezcla y la dispersión de alcohol en el aceite.

Después de un tiempo, la reacción se produce muy rápido. Normalmente, el rendimiento alcanza un máximo en un tiempo de reacción inferior a los 90 minutos y luego se mantiene relativamente constante con un aumento posterior en el tiempo de reacción.

Por otra parte, el exceso de tiempo de reacción dará lugar a una reducción en el rendimiento del producto debido a la reacción de transesterificación hacia atrás, lo que resulta en una pérdida de ésteres, así como la formación de jabones.

5.10.3 Temperatura de reacción

La temperatura es un factor que influye directamente en la reacción, tiempo y el rendimiento de la producción del biodiesel. A mayor temperatura en el reactor se puede disminuir la viscosidad de los aceites y el resultado es un aumento en la velocidad de reacción de transesterificación. Sin embargo, cuando aumenta la temperatura de la reacción más allá del nivel tope, el rendimiento del producto biodiesel disminuye debido a que la reacción se acelera y se convierte en reacción de saponificación de los triglicéridos, produciendo jabones y otros subproductos. [27]

La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del metanol, con el fin de garantizar que el alcohol no se escape por evaporización. Los rangos de temperatura óptima registrados en la literatura son de 50 C a 60 C.

5.10.4 Cantidad de catalizador

La concentración de catalizador puede afectar directamente en el rendimiento de la producción biodiesel, el catalizador más utilizado para la reacción es el hidróxido de sodio (NaOH). Sin embargo, el metóxido de sodio fue más eficaz que el hidróxido de sodio, debido a que el NaOH mezclado con metanol produce solo una pequeña cantidad de agua a comparación de hacer la mezcla directa con el aceite, se evita la disminución el rendimiento por reacción de hidrólisis.[28] Esta es la razón por la cual el catalizador debe ser agregado en el metanol y luego se mezclado con el aceite.

A medida que aumenta la concentración de catalizador la conversión de los triglicéridos también aumenta, por lo tanto incrementa el rendimiento de la

producción de biodiesel. Por lo general, el rendimiento alcanza un valor óptimo cuando el catalizador (NaOH) de concentración llega a 1,5 % del peso del aceite y luego disminuye un poco con un nuevo aumento en la concentración de catalizador.

Una posible razón a la reducción en la producción del biodiesel, se debe a la adición del catalizador alcalino en exceso, pues causa que más triglicéridos reaccionen con el catalizador alcalino y formen así más jabón.[29]

Tabla 6. Valores de referencia para la producción de biodiesel a partir de AUC

VALORES ÓPTIMOS EN LA LITERATURA	Autor	Documento	Relación	T	t	% wt	Rend
				[C]	[min]	NaOH	%
	S.N. NAIK* [32]	Aspectos técnicos de la producción de Biodiesel por transesterificación. Renewable & Sustainable Energy Reviews	1:6	60	60	1	93
	DENNIS Y .C LEUNG* [29]	Una revisión sobre la producción de biodiesel a partir de transesterificación catalizada. APPLIED ENERGY. ELSEVIER.	1:7	60	20	1,1	94,6
	ARRIETA M. MONICA* P.FORERO SANDRA [31]	Obtención de Metil-Esteres a partir de Aceites Vegetales Reciclados. Trabajo de grado. Universidad de Santander. Bucaramanga.	1:6	60	120	0,5	79,14

6. DISEÑO METODOLÓGICO

6.1 Primera Etapa

- I. Conceptualización de la información acerca de los aceites reciclados de cocina y su proceso de conversión a biodiesel: Se analiza esta información con el fin de aprovechar los aceites de cocina para obtener un biocombustible, ofreciendo dos soluciones; la primera es generar una alternativa en los recursos energéticos y la otra mitigar el impacto ambiental producido por estos.
- II. Búsqueda de la caracterización de los aceites (materia prima): se continúa indagando y analizando información, pero ya de una manera específica, sobre los aceites reciclados en los restaurantes de la ciudad de Bucaramanga. Esto con el motivo de poder realizar más adelante los adecuados experimentos.
- III. Definir variables en el proceso de producción del biodiesel: Se da comienzo a la parte de establecer y seleccionar las variables más importantes en el proceso de producción del biodiesel, las cuales más adelante se les hará el respectivo seguimiento, para obtener información de primera mano y poder entregar los intervalos de operación adecuados en la producción de éste.
- IV. Establecer el tipo de diseño de experimentos y los arreglos de la matriz experimental: Para lograr un acercamiento a las interacciones

de las variables seleccionadas con anterioridad y sus efectos sobre la reacción, se selecciona un tipo de diseño de experimentos con sus respectivas variables independientes y dependientes.

- V. Entrega del informe final para la primera etapa: Luego de tener toda la información y datos necesarios para el montaje de los experimentos, se entrega un informe que contenga las bases e información para realizar estas actividades, al igual que los parámetros de medición y evaluación que permitirán establecer los intervalos de operación de la producción del biodiesel.

6.2 Segunda Etapa

- VI. Evaluación y estandarización de la materia prima: Con base en la caracterización aplicada a los aceites usados de cocina recolectados, se procede a hacer el pre-tratamiento adecuado a estos y sirvan como materia prima.
- VII. Montaje de los experimentos: Con base en el informe entregado en la primera etapa de proyecto, se inicia el montaje de experimentos en laboratorio para ser desarrollados y obtener los datos necesarios para ser analizados y evaluados más adelante.
- VIII. Análisis, evaluación y entrega de resultados: Ya terminadas todas las actividades que se desarrollan en la experimentación y toma de datos de las variables seleccionadas con anterioridad, se dispone a hacer el análisis respectivo a cada una de ellas, se envían muestras del

biodiesel producido a los laboratorios especializados en cromatografía y se esperan dichos resultados para la comparación con valores de referencia bibliográfica ya establecidos y normatividad Colombiana.

- IX. Definir los intervalos de operación de producción de biodiesel a partir de aceites de frituras reciclados: Luego del análisis de las variables y resultados entregados por los laboratorios, se determina las condiciones adecuadas para la producción del biodiesel.
- X. Entrega de resultados y recomendaciones: Es la parte final del proyecto, donde se elabora un informe que contenga los intervalos de operación adecuados para la producción del biodiesel a partir de los resultados obtenidos de la experimentación y análisis de sus respectivas variables.

Figura 6. Diseño metodológico



7. CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

2013 PROYECTO DE GRADO II																																				
#	Actividades	ABRIL										MAYO																								
		Semana 1					Semana 2					Semana 3				Semana 4				Semana 5				Semana 6												
		L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v
		8	9	10	11	12	15	16	17	18	19	22	23	24	25	26	29	30	1	2	3	6	7	8	9	10	13	14	15	16	17					
1	Identificación laboratorio e instrumentación				1																															
2	Organización del laboratorio y pruebas de filtrado					2																														
3	Filtrado y limpieza del aceite reciclado de cocina								3																											
4	Caracterización materia prima									4																										
5	Pruebas Iniciales Matriz de experimentos										5																									
6	Desarrollar el diseño de experimentos																																			
7	Cromatografías resultados Biodiesel																																			
8	Recepción y análisis de resultados de laboratorio																																			
9	Realización y entrega de Informe Final																																			
10	Entrega del documento y sustentación																																			

2013 PROYECTO DE GRADO II																																				
#	Actividades	MAYO										JUNIO																								
		Semana 7					Semana 8					Semana 9				Semana 10				Semana 11				Semana 12												
		L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v	L	m	i	j	v
		20	21	22	23	24	27	28	29	30	31	3	4	5	6	7	10	11	12	13	14	17	18	19	20	21	24	25	26	27	28					
1	Identificación laboratorio e instrumentación																																			
2	Organización del laboratorio y pruebas de filtrado																																			
3	Filtrado y limpieza del aceite reciclado de cocina																																			
4	Caracterización materia prima																																			
5	Pruebas Iniciales Matriz de experimentos																																			
6	Desarrollar el diseño de experimentos																																			
7	Cromatografías resultados Biodiesel																																			
8	Recepción y análisis de resultados de laboratorio																																			
9	Realización y entrega de Informe Final																																			
10	Entrega del documento y sustentación																																			

8. TEORÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del proyecto es necesario establecer un método de experimentación, con el fin de obtener datos reales y acertados sobre las variables de la producción del biodiesel, a continuación se determinan los puntos a seguir para el desarrollo de los experimentos. [30]

8.1 Identificación de variables

Muchas de las investigaciones o trabajos ligados a la experimentación, incluyen un estudio de los efectos que puedan tener cada una de las variables involucradas sobre la respuesta que se pretende obtener dependiendo de su complejidad. Las variables que se tienen en cuenta para el desarrollo de los experimentos son de dos tipos, independientes y dependientes.

8.1.1 Variables independientes

8.1.1.1 Caracterización materia prima

- Índice de acidez: La acidez mide la presencia de ácidos grasos libres presentes en el aceite. Con este proceso se busca la neutralización del aceite vegetal gastado, en el procedimiento se utilizará NaOH ²¹ y se adoptará el procedimiento establecido en la Norma Técnica Colombiana 218.

²¹ Para la utilización del catalizador NaOH es necesario que el índice de acidez este por debajo del valor de 2.5, para índices mayores se debe utilizar catalizadores ácidos.

- **Humedad:** La humedad presente en un aceite se debe principalmente al agua contenida en los alimentos. Esta agua influye en el contenido de acidez, pues el grado de deterioro del aceite es proporcional al contenido de humedad.
- **Densidad:** Esta variable es de gran relevancia, ya que determina la base de los cálculos para la transesterificación.

Tabla 7. Análisis Fisicoquímico de aceites usados de Bucaramanga

Caracterización Aceite Vegetal Gastado		
Análisis	Valor	Norma
Índice de Acidez (I.A)	0.691	NTC 218
Porcentaje de Humedad (%H)	0.029	NTC 287

Fuente: Obtención de metil ésteres a partir de aceites vegetales, Reciclados laboratorios UIS

8.1.1.2 Variables independientes seleccionadas

Los valores asignados a las variables de la producción del biodiesel se determinaron tomando como referencia la literatura e informes existentes de procesos de producción de biodiesel a partir de aceites reciclados. En este trabajo se estudian únicamente tres variables independientes.

- **Tiempo de reacción:** Según la información consultada y la entrega de resultados en estos tipos de experimentos, el tiempo de residencia de la mezcla metóxido y aceite base en el reactor varía de 30 a 90

minutos en promedio, en los primeros 10 a 15 minutos la reacción es muy rápida y se llega a un rendimiento aproximadamente entre 60% y 80%, luego de esto, la reacción baja su tasa de conversión logrando su mayor rendimiento entre los 60 y 90 minutos.

Ya que el proyecto se enfoca en los intervalos óptimos de la producción del biodiesel, no se considerará tanto tiempo de residencia, dado que involucra invertir mucha energía por unos pocos puntos de rendimiento. El valor seleccionado como mínimo para esta variable es de 30 minutos y para su valor máximo será de 60 minutos. (Ver tabla 6).

- Cantidad de catalizador: Se expresa en porcentaje molar con base en la cantidad de aceite utilizado. Según la literatura la cantidad óptima cuando se utiliza hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador es de 1%, en busca de mejores niveles de rendimiento en menos tiempo, se selecciona los valores de 0,5% y 1%.
- Relación Alcohol-Aceite: En la literatura la relación estequiométrica es de 3:1, el exceso de metanol es muy poco para desplazar el equilibrio de la reacción, en la práctica se debe tener un exceso mayor de alcohol para mejorar el rendimiento de la reacción, por eso se toma como valor mínimo 6:1, para relaciones mayores se tiene referencia de un máximo de 9:1 debido a que en exceso el alcohol disminuye el rendimiento de proceso. Para el valor más alto en el diseño de experimento se utilizará la relación 7:1.

Tabla 8. Variables independientes en la producción de biodiesel

Variables producción de biodiesel experimental		
Variable Independiente	Intervalo	
Cantidad Catalizador %	0,5	1
Relación Alcohol:aceite	6:1	7:1
Tiempo [C]	30	60

8.1.1.3 Variables fijas en el proceso de producción del biodiesel

En la producción de biodiesel intervienen otras variables que afectan el proceso, tales como la temperatura y el tipo de catalizador, las cuales son establecidas previamente a partir de la literatura e información consultada, dichos valores son repetitivos en la mayoría de informes, es por esto que estas se toman como fijas.

- Temperatura: La velocidad de reacción depende directamente de esta variable, el aumento de la temperatura acelera la transesterificación, por ello se determina que la reacción procederá mucho más lento a temperaturas bajas y por tanto no se tendrán en cuenta. El otro parámetro para establecer la temperatura es el punto de ebullición del metanol, el cual es de 64,7 C. Se determina una temperatura de 60 C para todos los experimentos a realizar. [32]
- Tipo de catalizador: Se selecciona el Hidróxido de Sodio (NaOH) como catalizador para la elaboración de los experimentos, ya que tiene tres grandes ventajas, primero que es de bajo costo, segundo trabaja muy bien bajo condiciones normales²² y tercero porque su acción

²² Bajas temperaturas y a presión atmosférica.

catalizadora es más efectiva que los agentes de carácter ácido. (Ver tabla 4)

8.1.1.4 Variables dependientes del proceso de producción del biodiesel

Son muchas las variables dependientes, tanto de la reacción de transesterificación como del producto, que se podrían utilizar para evaluar el experimento, dependiendo del propósito del mismo: conversión, rendimiento, productividad, pureza, costo, color, viscosidad, etc.

Para el desarrollo de los experimentos se escoge la variable dependiente rendimiento, entendido como la cantidad de metil éster producido con base en la cantidad de materia prima utilizada (aceite base) en este caso el limitante para la reacción, así:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Peso metil éster}}{\text{Peso aceite base}} * 100$$

Ecuación 1. Rendimiento de la reacción de transesterificación

De esta manera se determinara la interrelación de las variables estudiadas y su efecto sobre el rendimiento, así como las condiciones óptimas para la producción de metil éster o biodiesel a partir de aceites de fritura usados.

8.2 Interacción de variables

Para lograr resultados de la interacción de variables independientes y sus efectos sobre la reacción de transesterificación, se utilizará una metodología

experimental de tipo diseño de experimentos factorial con las tres variables seleccionadas con anterioridad. (Cantidad de catalizador, Tiempo y relación molar Alcohol:Aceite)

8.2.1 Diseño Factorial

Es la herramienta más eficiente para este tipo de experimentos, el cual puede dar conclusiones validas sobre un rango de condiciones experimentales y evitar razonar erróneamente sobre los resultados; donde una característica principal del diseño factorial frente a otro tipo de metodología experimental es la de tener en cuenta la posible dependencia funcional (interacción) entre dos o más variables al ser cambiadas conjuntamente en lugar de por separado y siendo representadas en curvas de nivel como graficas apropiadas y explicitas a la respuesta del trabajo. [33]

Dentro de otras ventajas que ofrece el diseño factorial de experimentos, especialmente a dos niveles (alto y bajo), están entre otros:

- Brinda economía, principalmente en donde cada una de las pruebas del experimento resulta costosa y no se cuenta con los recursos necesarios, requiriendo menor número de experimentos.
- Proporcionan estimaciones de los efectos de los cambios en las variables con el mínimo de contaminación por el error experimental.
- Facilitan el descubrir interacciones entre variables y/o simplificación de estas.

El tipo de diseño factorial que se va a utilizar en este proyecto es de (N^K) que comprende:

- Selección de factores y objetos de experimento.
- Selección de los rangos. (Altos y bajos)
- Selección de aparatos, materiales y procedimiento.

En el diseño de experimentos factorial generalmente se determinan los siguientes datos:

- Tipo de respuesta a obtener. (Y)
- Un número fijo de niveles (N), que son los valores que va a tomar cada variable de acuerdo al arreglo escogido. Generalmente N toma los valores de 2, 3, 4 o 5.
- Numero de variables o factores (K) que influyen o es motivo de estudio para la respuesta Y.
- Número de repeticiones (r) de cada una de las combinaciones posibles en el diseño factorial, en este caso no se harán repeticiones.

Para el presente proyecto se tomará un diseño de experimentos de tipo factorial 2^3 ya que ofrece como ventaja la reducción de costos por la realización de menos cantidad de experimentos y facilita el descubrir interacciones entre variables o simplificación de estas.

8.2.2 Diseño seleccionado: Tipo Factorial 2^3

En este factorial, las 3 variables de estudio seleccionadas van a ser indicadas con las letras mayúsculas:

- Cantidad de catalizador (NaOH) → A
- Tiempo (min) → B
- Relación Alcohol:Aceite → C

Cada una de las variables anteriores va a tener 2 niveles de experimentación, bajo (-) y alto (+), de acuerdo con el rango que se definió anteriormente.

Tabla 9. Variables y niveles del diseño factorial 2³

Variable	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
Cantidad de catalizador (%)	0,5	1
Tiempo (min)	30	60
Relación Alcohol:Aceite	6:1	7:1

Para el diseño y la evaluación existe un arreglo estándar con un orden específico que se puede observar en la tabla 9; donde se muestran los signos (-) y (+) que representan los niveles correspondientes a bajo y alto respectivamente de cada una de las variables, las letras minúsculas de las variables significan que estos se encuentran en el nivel alto y que las demás están en nivel bajo. El número (1) indica que todas las variables se encuentran en el nivel bajo.

Tabla 10. Arreglo estándar del diseño de experimentos del diseño 2³

Arreglo Estándar	Cantidad Catalizador (% NaOH)	Tiempo (min)	Relación Aceite:Alcohol	Resultado (Rendimiento)
	A	B	C	Y
(1)	-	-	-	Y1
a	+	-	-	Y2
b	-	+	-	Y3
ab	+	+	-	Y4
c	-	-	+	Y5
ac	+	-	+	Y6
bc	-	+	+	Y7
abc	+	+	+	Y8

A partir de los resultados obtenidos de los experimentos propuestos por el diseño factorial 2³ se podrá realizar el respectivo análisis y evaluación de las variables y/o factores más significativos en el proceso de producción del biodiesel a partir de aceite usado reciclado en la ciudad de Bucaramanga.

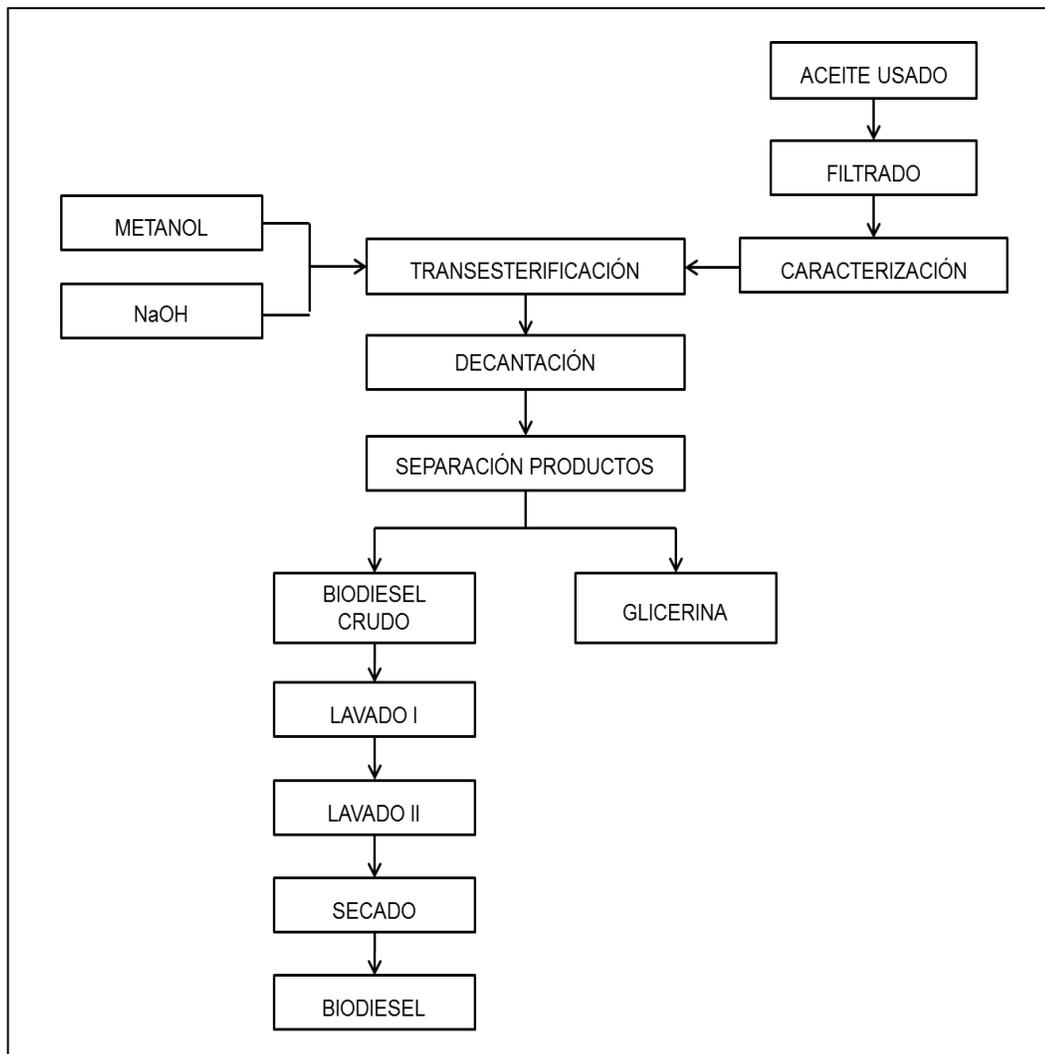
8.3 Procedimiento experimental²³

- I. Tratamiento del aceite por filtración, utilización de papel-filtro con porosidad de 20 micras y un sistema de embudo fijado a una bomba de vacío.

²³ Este diseño se basó en la experiencia realizada para la tesis de grado: Obtención de metil ésteres a partir de aceites vegetales reciclados, de los estudiantes Mónica P. Arrieta M. y Sandra Y. Forero B. de la Universidad Industrial de Santander. 2006 y consulta previa al Director del Nodo de investigación del BEPMA Jorge García del colegio INEM 2012.

- II. Realizar base de cálculos para las relaciones Alcohol:Aceite seleccionadas.
- III. Calentamiento del aceite, 250 gr a 90 C.
- IV. Mezcla del catalizador NaOH y Metanol, resultando metóxido (Constante agitación 400 RPM).
- V. Mezclar el aceite caliente con metóxido. (Tener precaución por la vigorosidad de la reacción)
- VI. Reacción de transesterificación en una plancha con agitación magnética (Dejar el tiempo según experimento)
- VII. Decantación, separación de fases en un embudo aforado de 1000 ml.
- VIII. Drenado de la fracción más densa. (Glicerina y fracción saponificable)
- IX. Se toman los pesos de cada una de las fracciones en una báscula con el fin de poder hacer cálculos de rendimiento.
- X. Medición del pH por medio de tiras medidoras de pH. (El pH está entre los rangos de 8 y 11)
- XI. Lavado por aspersion con agua destilada calentada a 60 C para retirar trazas de catalizador, metanol y glicerina en exceso.
- XII. Decantación, separado total de agua destilada y metil éster. Repetir 3 veces con una relación en volumen de metil éster y agua destilada 1:1, al final de la separación se debe obtener un nivel de pH neutro, aproximadamente 7.
- XIII. Reposo por 12 horas.
- XIV. Se retira el metanol y agua mediante un Rota-Evaporador o en su defecto en una plancha sin agitación. (temperaturas aproximadas a 110 c)
- XV. Almacenamiento en frascos de muestra en un lugar bajo en humedad.

Figura 7. Diagrama de producción de Metil-esteres en laboratorio



8.4 Equipo y material de laboratorio

Para la realización de los experimentos se dispone de un laboratorio dotado con los implementos e instrumentación necesaria para su desarrollo, la opción se dio con el colegio INEM Custodio García Rovira de Bucaramanga, el cual cuenta con un semillero de investigación denominado: Biocombustibles, Energía y Protección del Medio Ambiente (BEPMA), que a

su vez tiene un convenio de cooperación tecnológica con la empresa Ecopetrol S.A. para el desarrollo de biocombustibles.

Imagen 3. Instrumentos y equipos del laboratorio BEPMA



El semillero tiene como objetivo desarrollar y probar un modelo tecnológico, a partir de la transesterificación de aceite de palma con etanol a pequeña escala, cuentan con dos opciones para realizar sus pruebas, la primera es una manera artesanal, con elementos típicos que se pueden encontrar en un laboratorio de química, un balón de tres bocas, un motor agitador, un termómetro y un condensador. La función del agitador es garantizar el mezclado de los reactivos, el condensador evita los escapes del alcohol por evaporación, ya que se maneja una temperatura cercana al punto de ebullición del metanol y el termómetro controla la temperatura de reacción, el balón es sumergido a baño de maría a una temperatura controlada a 60 C para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación. Como segunda opción se tiene una planta piloto suministrada por el convenio de Ecopetrol y monitoreada por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), dotada con un reactor batch y sistema de control de flujo, velocidad de agitación y temperatura.

Imagen 4. Planta piloto de biocombustibles BEPMA



Fuente: Cartilla presentación del grupo BEPMA, colegio INEM de Bucaramanga

En las dos opciones se utiliza la misma metodología para la caracterización de la materia prima, básicamente se evaluarán tres variables, las cuales indican que procedimiento es el más adecuado a seguir, el ICP les exige: % de humedad, Índice de acidez y Viscosidad. [34] A continuación se relacionan los equipos y elementos necesarios para la evaluación de materia prima del aceite y producción de biodiesel en laboratorio.

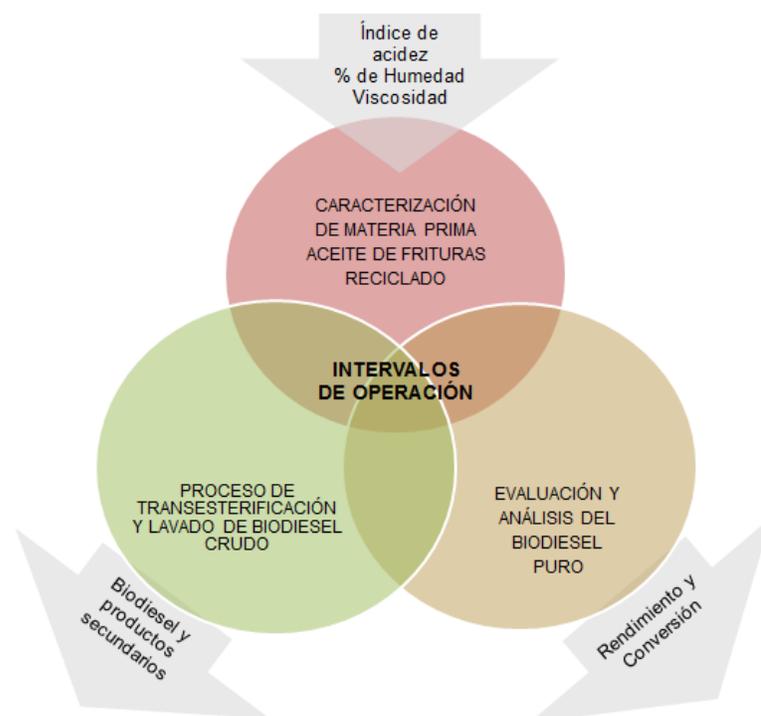
Tabla 11. Equipos para la caracterización de la materia prima

Relación de equipos caracterización M.P		
Nombre	Función	Variable
Báscula	Masa de la muestra	Masa
Picnómetro	Determina la densidad del aceite	Densidad
Bombas Manuales	Extracción de muestras	-
Crisol con tapa	Contener las muestras	-
Horno	Realizar la extracción de humedad	% Humedad
Equipo de titulación	Neutralización de la muestra	Índice de acidez

Tabla 12. Equipos de la planta piloto de producción de metil ésteres

Relación de equipos obtención metil ésteres	
Nombre	Función
Reactor Batch	facilitar reacción
Bomba Vacío	Filtración aceite
Cristalería Laboratorio	Operaciones unitarias
Roto evaporador	Extracción de trazas de metanol y agua
Planchas	Calentar muestras
Mezcladores Magnéticos	Mezclar Muestras
Termómetros	Controlar la temperatura
Accesorios laboratorio	Varillas y pinzas de agarre
Pipetas y Bombas	Traslado y extracción de sustancias
Embudos Aforados	Separación de productos

Figura 8. Interacción de actividades para la obtención de biodiesel



8.5 Estandarización de los aceites usados

Los aceites usados de cocina contienen varios compuestos y fracciones de comida que ayudan a su descomposición, deteriorando su calidad a la hora de ser empleados como materia prima en la producción de biocombustibles. Durante el proceso de transesterificación, debido a los contaminantes del aceite, se pueden generar subproductos indeseables que perjudican el producto final, por esta razón es importante considerar el efecto del grado de contaminación de los aceites vegetales usados durante el proceso de producción de metil éster.

Generalmente, el refinamiento es adecuado cuando los aceites vegetales gastados van a ser reutilizados en la preparación de alimentos, pero si se les destina para producir metil-ésteres, dicho refinamiento tiene un efecto aún más favorable sobre el rendimiento de la reacción, pues se ha demostrado que el rendimiento pasa del 67% al 83% después del blanqueado.[31]

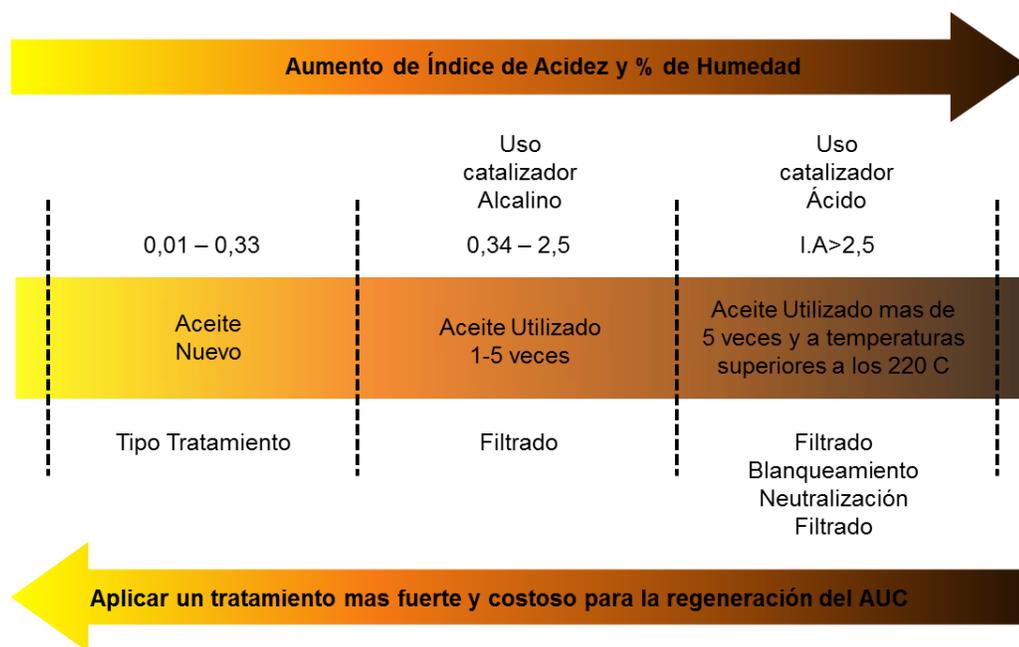
Imagen 5. Algunos aceites base para producción de biodiesel



Fuente: Autor. Comparación entre aceites tipo B, *Jatropha curcas*, Higuera y tipo A

Para el actual trabajo de grado se consideró por efectos de reducción de costos y tratamiento, que el aceite usado adquirido de los restaurantes debe ser sometido a una estimación de propiedades, por medio de una caracterización, donde se les evaluara el índice de acidez, el porcentaje de humedad y el color, factores esenciales para definir el tipo de tratamiento a aplicar al aceite. Los métodos de refinamiento aplicados a los aceites vegetales vírgenes pueden tomarse como guías si se desea mejorar la calidad de los aceites vegetales usados. Los procesos usuales son: filtración, desacidificación o neutralización, decoloración o blanqueamiento y desodorización.

Figura 9. Diseño de estandarización para los aceites usados de cocina



Fuente: Autor, Información experimental del proyecto

Para el desarrollo de la parte experimental del proyecto, se trabajó con dos tipos de aceites reciclados de cocina, que se denominaron A y B. Debido a que el aceite tipo A presentó un índice de acidez muy alto, una coloración

oscura y un alto porcentaje de humedad, se determinó que ya se encontraba en un avanzado nivel de degradación, lo cual involucra una inversión económica mayor en el tratamiento de la materia prima y cambio en el uso del tipo de catalizador establecido en el diseño de experimentos de la primera etapa del proyecto, de un tipo alcalino a un tipo ácido para lograr la transesterificación, es decir que el costo-beneficio de la producción del biocombustible a partir del aceite A se sale de las condiciones iniciales establecidas para el desarrollo de este proyecto. En la tabla 8 se muestran los valores de la estandarización de los dos aceites usados tipo A y tipo B.

Tabla 13. Estandarización para los aceites usados de cocina

Tipo Aceite	Uso	Índice Acidez	% Humedad	Aspecto
A	Fritura de pollo	<2,5	-	Negro
B	Fritura de papa, yuca y patacones	0,67	0,032	Rojizo

Debido a esto, se decidió utilizar el aceite tipo B, el cual ofreció un mejor resultado en el momento de ser evaluado por las tres variables de estandarización.

8.6 Ensayos experimentales

A modo de comprobación experimental y adquirir una experiencia de laboratorio se realizaron un tipo de ensayos utilizando equipos y materiales característicos en la producción de biodiesel. Las primeras pruebas se realizaron con el aceite tipo A, partiendo de unas variables y condiciones estándar utilizadas por el grupo de investigación BEPMA en sus estudios experimentales con el apoyo del ICP.

8.6.1 Ensayos preliminares aceite tipo A

Tabla 14. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #1

Autor	Diego M. Osma L.					
Nombre de muestra	Pruebas preliminares					
Fecha de corrida	Viernes 12 Abril 2013					
Código de muestra	Ensayo 1					
Descripción	Cantidad	Unidad	Variable	Cantidad	Unidad	
Origen del Aceite	Palmítico	-	Masa Aceite	258	gr	
% de Humedad		-	PM Aceite	0,305	mol	
Tiempo de reacción	30	min	PM Alcohol	1,523	mol	
Índice de acidez	<2,5	-	Peso Alcohol	48,737	gr	
Volumen de Aceite	300	ml	Peso Catalizador	2,064	gr	
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol	Volumen Metil-ester	0	ml	
Densidad Aceite	0,86	gr/ml	Peso Metil-ester	0	gr	
Relación aceite:alcohol	1	5	-	Volumen Glicerina	0	ml
Tipo de alcohol	Metanol	-	Peso Glicerina	0	gr	
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol	Volumen total	0	gr	
Catalizador	NaOH	-	Rendimiento	0,00	-	
Concentración Catalizador	0,8	% masa	Resultado	Producto Saponificado		

Imagen 6. Resultado Ensayo No. 1



Tabla 15. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #2

Autor	Diego M. Osma L.				
Nombre de muestra	Pruebas preliminares				
Fecha de corrida	Lunes 15 Abril 2013				
Código de muestra	Ensayo 2				
Descripción	Cantidad	Unidad	Variable	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-	Masa Aceite	258	gr
% de Humedad		-	PM Aceite	0,305	mol
Tiempo de reacción	30	min	PM Alcohol	1,828	mol
Índice de acidez	<2,5	-	Peso Alcohol	58,484	gr
Volumen de Aceite	300	ml	Peso Catalizador	1,29	gr
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol	Volumen Metil-ester	0	ml
Densidad Aceite	0,86	gr/ml	Peso Metil-ester	0	gr
Relación aceite:alcohol	1	6	Volumen Glicerina	0	ml
Tipo de alcohol	Metanol	-	Peso Glicerina	0	gr
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol	Volumen total	0	gr
Catalizador	NaOH	-	Rendimiento	0,00	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa	Resultado	Producto Saponificado	

Imagen 7. Resultado ensayo No. 2



Tabla 16. Informe cálculos de reacción y resultados Ensayo #3

Autor	Diego M. Osma L.					
Nombre de muestra	Pruebas preliminares					
Fecha de corrida	Martes 15 Abril 2013					
Código de muestra	Ensayo 3					
Descripción	Cantidad	Unidad	Variable	Cantidad	Unidad	
Origen del Aceite	Palmítico	-	Masa Aceite	258	gr	
% de Humedad		-	PM Aceite	0,305	mol	
Tiempo de reacción	30	min	PM Alcohol	1,980	mol	
Índice de acidez	<2,5	-	Peso Alcohol	63,358	gr	
Volumen de Aceite	300	ml	Peso Catalizador	1,29	gr	
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol	Volumen Metil-ester	0	ml	
Densidad Aceite	0,86	gr/ml	Peso Metil-ester	0	gr	
Relación aceite:alcohol	1	7	-	Volumen Glicerina	0	ml
Tipo de alcohol	Metanol	-	Peso Glicerina	0	gr	
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol	Volumen total	0	gr	
Catalizador	NaOH	-	Rendimiento	0,00	-	
Concentración Catalizador	0,5	% masa	Resultado	Producto Saponificado y emulsionado		

Imagen 8. Resultado ensayo No. 3



Se observa claramente en las imágenes 11, 12 y 13, que los intentos de obtener metil-esteres a partir del aceite usado de cocina tipo A, usando las variables y condiciones estándar en la producción de biodiesel no dan

resultados favorables, la totalidad de los productos obtenidos por la reacción de transesterificación son sustancias saponificables, esto se le atribuye al alto contenido de ácidos grasos libres que componen este tipo de aceite. (Ver anexo A)

8.6.2 Ensayos preliminares aceite tipo B

Dado los resultados con el aceite tipo A se procede a trabajar con el aceite tipo B para revisar productos de la reacción de transesterificación, se realizó un ensayo con variables y condiciones sugeridas por el director de la BEPMA, el profesor Jorge García: una concentración de catalizador del 0,5 %, un tiempo de 30 minutos y una relación aceite:alcohol de 1:6,5.

Tabla 17. Comprobación experimental con aceite tipo B

Autor	Diego M. Osma L.				
Nombre de muestra	Comprobación Experimental				
Fecha de corrida	Viernes 3 Mayo 2013				
Código de muestra	030500				
Descripción	Cantidad	Unidad	Variable	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmitico	-	Masa Aceite	273	gr
% de Humedad	0,018	-	M Aceite	0,322	mol
Tiempo de reacción	30	min	M Alcohol	2,095	mol
Índice de acidez	0,34	-	Peso Alcohol	67,041	gr
Volumen de Aceite	300	ml	Peso Catalizador	1,365	gr
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol	Volumen Metil-ester	262	ml
Densidad Aceite	0,91	gr/ml	Peso Metil-ester	238,86	gr
Relación aceite:alcohol	1	6,5	Volumen Glicerina	44	ml
Tipo de alcohol	Metanol	-	Peso Glicerina	37,27	gr
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol	Volumen total	306	gr
Catalizador	NaOH	-	Rendimiento	0,87	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa	Resultado	Producción Metil Ester	
Índice de Acidez por Titulación			Lavado Metil-ester pH Volumen 1:1		
Volumen NaOH	0,2	ml	Sin lavado	-	9
Concentración NaOH	0,01	normal	1 Lavado	H ₂ O	8
Peso Molecular	847	gr/mol	2 lavado	H ₂ O	7,5
Peso Muestra Aceite	5	gr	3 Lavado	H ₂ O	-
Índice de Acidez	0,3388	-			

Imagen 9. Resultado ensayo aceite tipo B



El aceite estandarizado y seleccionado para este proyecto es el tipo B ya que el primer ensayo de comprobación experimental arrojó unos datos cercanos a los esperados, la producción de metil-éster.

8.7 Desarrollo experimental

La variable seleccionada para evaluar el proceso de producción de biodiesel es el rendimiento (Y), entendido como el peso de metil-ésteres producido con base en el peso del aceite usado de cocina, no se incluye el alcohol ni el catalizador ya que nuestro reactivo limitante es el aceite usado.

A continuación se muestra la matriz experimental desarrollada bajo las condiciones y variables establecidas en la primera fase del proyecto, el aceite base seleccionado es el tipo B.

Tabla 18. Valores y condiciones del diseño de experimentos

Arreglo Estándar	Cantidad Catalizador (% NaOH)	Tiempo (min)	Relación Aceite:Alcohol		Resultado (Rendimiento)
	A	B	C		Y
(1)	0,5	30	1	6	Y1
a	1	30	1	6	Y2
b	0,5	60	1	6	Y3
ab	1	60	1	6	Y4
c	0,5	30	1	7	Y5
ac	1	30	1	7	Y6
bc	0,5	60	1	7	Y7
abc	1	60	1	7	Y8

8.7.1 Cálculos de reactivos y catalizador

Para el desarrollo experimental es necesario realizar los cálculos de la transesterificación, como lo son la cantidad de aceite, catalizador y alcohol. El primer valor a obtener es el peso del aceite base a usar, pues los demás reactivos dependen directamente de el.

a. Peso del aceite base

Para calcular el peso del aceite base se necesitan tres datos, densidad, peso molecular del aceite en mayor proporción presente; en este caso es palmítico y volumen a transesterificar.

- Densidad del aceite: $0,91 \text{ gr/ml}$
- Peso Molecular aceite Palmítico: 847 gr/mol
- Volumen a transesterificar: 250 ml

<p>Masa del aceite: (densidad aceite) * (Volumen aceite)</p> <p>Masa del aceite: $(0,91 \text{ gr/ml}) * (250 \text{ ml}) \rightarrow 228 \text{ gr}$</p>
--

Ecuación 2. Valor de la masa del aceite base

b. Rendimiento de la reacción

Este valor se utilizó para saber el rendimiento de cada uno de los experimentos, por ejemplo, el experimento (1) tiene un rendimiento de 0,94. El cual se desarrolló bajo las condiciones mostradas en la tabla 15. (0,5% de catalizador NaOH, relación aceite:alcohol de 1:6 y con un tiempo de 30 minutos de reacción). El peso del metil-éster obtenido luego de aplicar el primer arreglo experimental es de 216,4 gr.

Imagen 10. Equipo calibrado para medición de peso



$$\text{Rendimiento Exp (1)} = \left(\frac{\text{Peso metil ester}}{\text{Peso aceite base}} \right) * 100$$

$$\text{Rendimiento Exp (1)} = \left(\frac{216,4 \text{ gr}}{228 \text{ gr}} \right) * 100 \longrightarrow 0,95$$

Ecuación 3. Rendimiento de la reacción

c. Peso del catalizador

$$\text{Peso Catalizador} = \left(\frac{\% \text{ masa NaOH}}{\text{Masa del aceite}} \right) * 100$$

$$\text{Peso Catalizador} = \left(\frac{0,5}{228 \text{ gr}} \right) * 100 \longrightarrow 1,1375 \text{ gr NaOH}$$

Ecuación 4. Cantidad de catalizador en la reacción

d. Peso del alcohol

Para hallar la cantidad del peso de alcohol a utilizar en la reacción, se debe partir de las moles del aceite utilizado, esto debido a los cálculos estequiométricos, se debe tener en cuenta que el alcohol utilizado es el metanol y que tiene un peso molecular de 32 gr/mol . El primer cálculo fue hallar las moles del aceite contenido en un volumen de 250 ml.

$$\text{Moles Aceite} = \left(\frac{\text{Masa del aceite}}{\text{Peso Molecular aceite}} \right) * 100$$

$$\text{Moles Aceite} = \left(\frac{228 \text{ gr}}{847 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \right) * 100 \longrightarrow 0,269 \text{ mol}$$

Ecuación 5. Calculo moles de aceite

Ahora se hallan las moles del alcohol, se tiene en cuenta que la relación aceite:alcohol es de 1:6 en el experimento (1).

$$\text{Moles alcohol} = \text{Moles aceite} * \text{Reaccion aceite: alcohol}$$

$$\text{Moles alcohol} = 0,269 * 6 \longrightarrow 1,612 \text{ mol}$$

Ecuación 6. Calculo moles de alcohol

$$\text{Peso alcohol} = \text{Moles alcohol} * \text{Peso molecular alcohol}$$

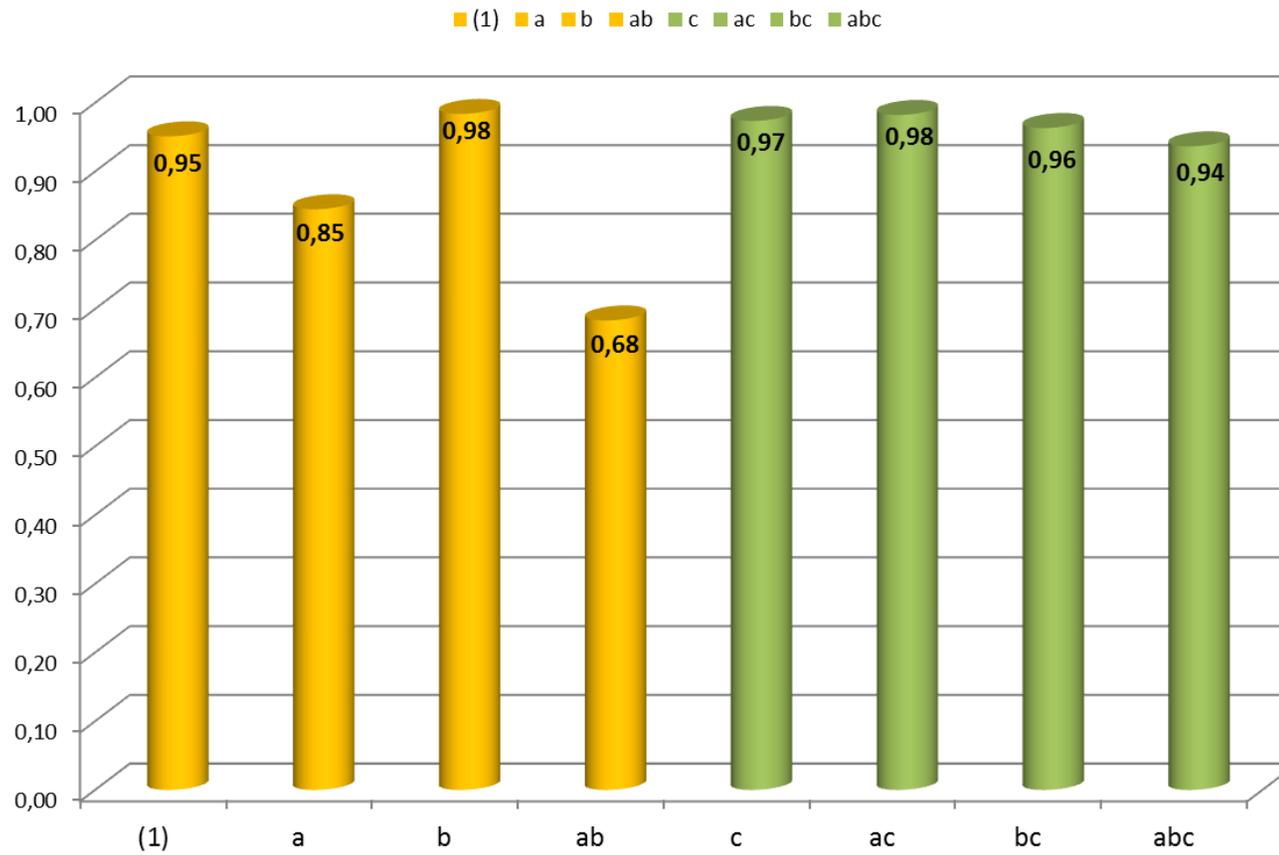
$$\text{Peso alcohol} = 1,612 \text{ mol} * 32 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \longrightarrow 51,57 \text{ gr}$$

Ecuación 7. Calculo peso del alcohol

Todos los cálculos, variables, descripción y resultados de cada uno de los experimentos se registraron en un formato práctico para la toma de datos y se codificaron. Para ver todos los resultados y procedimientos de cada experimento específicamente ver el anexo B.

Los rendimientos de cada experimento varían según los cambios en las condiciones y variables establecidas por el diseño de experimentos, la mayoría de ellos están entre el rango del 0,85 y 0,95.

Figura 10. Rendimientos de los arreglos experimentales



8.8 Evaluación del biodiesel producido

Luego de obtener el biodiesel en laboratorio, es necesario establecer una variable para ser comparada con el estándar manejado por el país para la mezcla del diesel convencional y el biodiesel. La variable más significativa y representativa para la comparación es el contenido de éster.

Tabla 19. Valor de la conversión para la evaluación del biodiesel

Propiedades	Unidades	Requisito	Método de ensayo
Contenido de éster	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103

Fuente: Norma Técnica Colombiana, NTC 5444

8.9 Cromatografías y análisis de resultados

El análisis de ácidos grasos se realizó en los laboratorios del CICTA “Centro de Investigación y Ciencia en Tecnología de Alimentos” de la Universidad Industrial de Santander. Los exámenes del biodiesel se llevaron a cabo mediante la obtención de sus metilésteres y cuantificación por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC-FID), según las normas NTC 4967 y NTC 5013 (“Grasas y aceites animales y vegetales, Preparación y análisis de los ésteres metílicos de los ácidos grasos por Cromatografía de gases”. Como materiales de referencia certificado se emplearon la mezcla SupelcoTM 37 Component FAME Mix, Supelco, Bellefonte, PA, Cat. N° 47885-U y la mezcla de estándares de metilésteres de ácidos grasos GLC-10, GLC-50, GLC-70, GLC-80, GLC-100, Matreya, Inc., Pennsylvania, EE.UU.

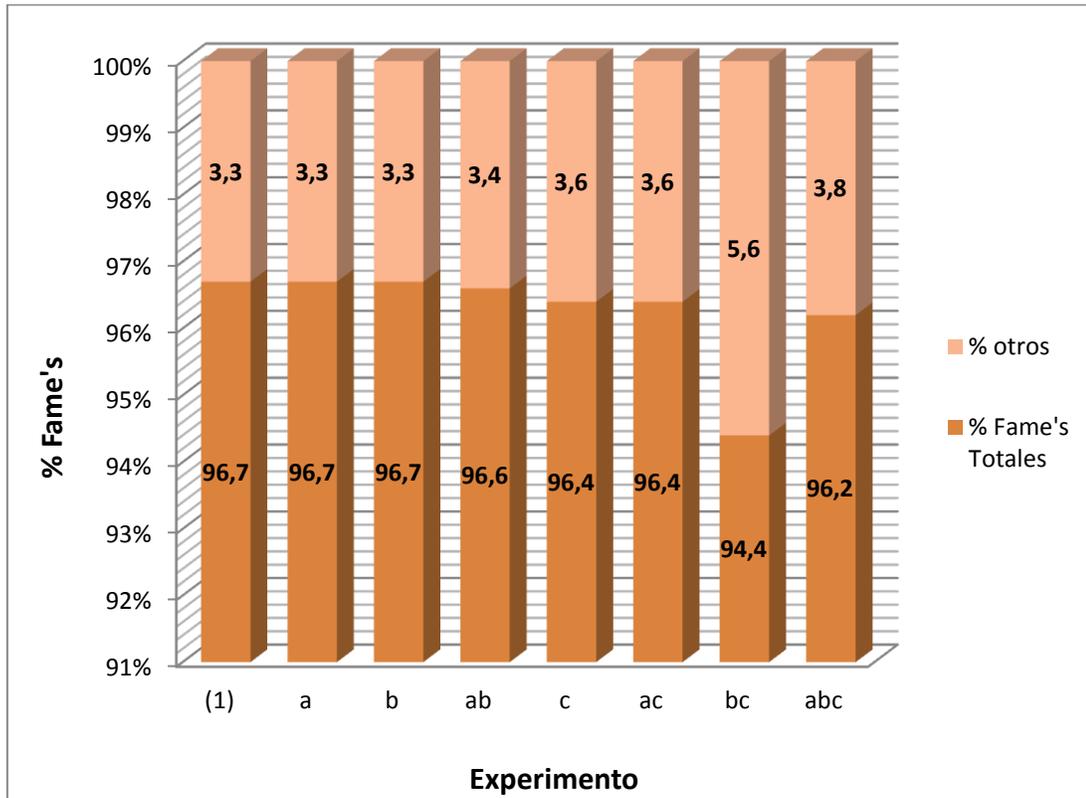
El análisis cromatográfico de la muestra se realizó en un cromatógrafo de gases (GC) AT 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, California, EE.UU.), con detector de ionización de llama (FID).

En la tabla 20 se muestran los resultados de las cromatografías, se debe tener en cuenta que el análisis cromatográfico se realizó por replica de cada muestra. Para ver las gráficas de cromatografía y resultados completos de cada muestra ver Anexo C.

Tabla 20. Análisis de ácidos grasos por cromatografía de gases

NOMBRE	NC*	Cantidad relativa (% wt) por experimento							
		(1)	a	b	ab	c	ac	bc	abc
Mirístico	(C14:0)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Esteárico	(C18:0)	4,3	4,4	4,4	4,3	4,3	4,4	4,3	4,3
Araquídico	(C20:0)	1,3	2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Lignocérico	(C24:0)	0,2	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Palmitico	(C16:0)	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,1	17,2	17,1
Total (% wt) Saturados		23,3	23,9	23,4	23,3	23,3	23,3	23,3	23,2
Oleico	(C18:1n9c)	29	29,2	29,2	29,2	29,1	29,3	29,3	29,4
Linoléico	(C18:2n6c)	40,1	0,9	40	39,8	39,7	39,4	39,4	39,2
Linolénico	(C18:3n3)	2	0,2	2	2	2	1,9	1,9	1,9
Palmitoleico	(C16:1)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Total (% wt) Insaturados		71,2	30,4	71,3	71,1	70,9	70,7	68,8	70,6
Láurico	(C12:0)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Heptadecanoico	(C17:0)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Linoleaídico	(C18:2n6t)	0,2	40	0	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
g-Linolénico	(C18:3n6)	0,9	1,3	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Eicosenoico	(C20:1)	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Heneicosanoico	(C21:0)	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Behénico	(C22:0)	0,4	0,1	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
Total (% wt) Otros Fame's		2,2	42,4	2	2,2	2,2	2,4	2,3	2,4
TOTAL (%) FAME'S		96,7	96,7	96,7	96,6	96,4	96,4	94,4	96,2
(% wt) OTROS CONTENIDOS		3,3	3,3	3,3	3,4	3,6	3,6	5,6	3,8

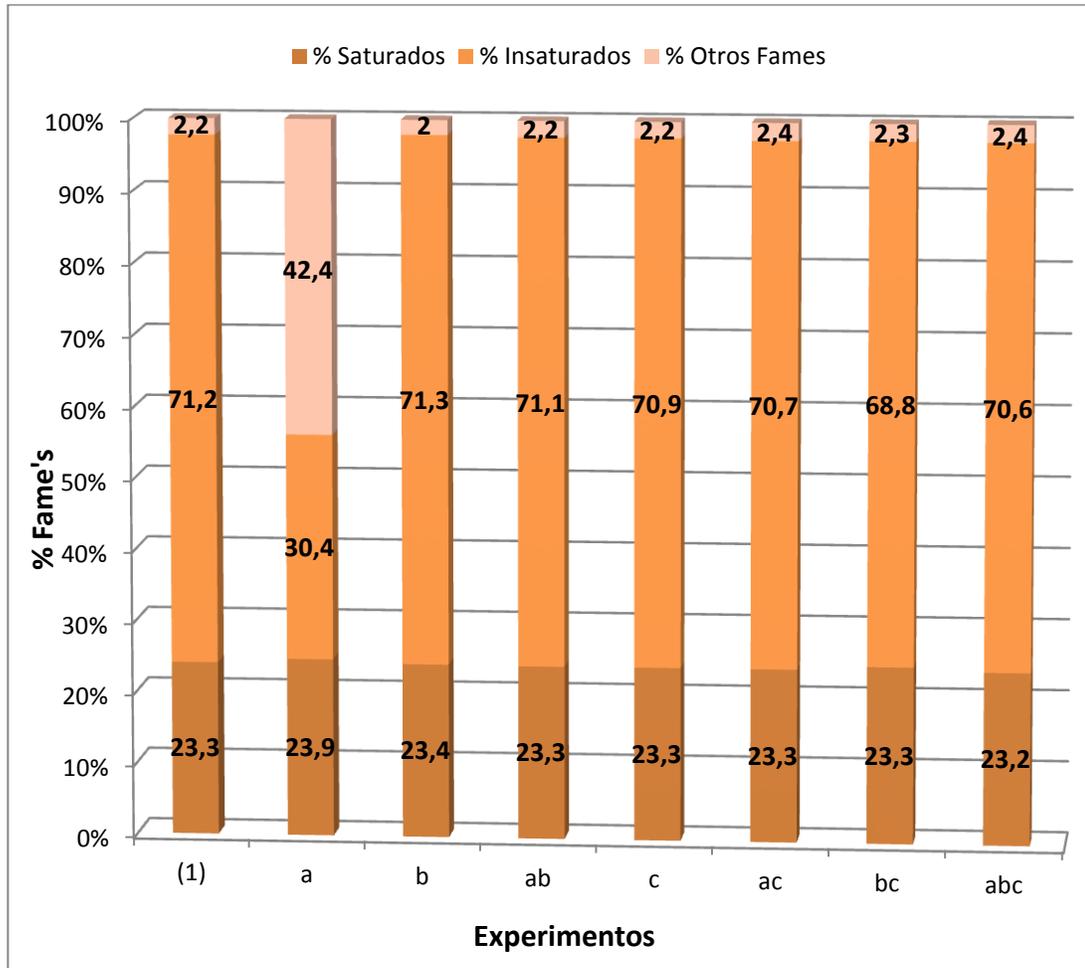
Figura 11. Contenido de ácidos grasos por cromatografía de gases



Según los resultados obtenidos del análisis de cromatografía de gases de los diferentes experimentos, se observa que las muestras (1), a y b tienen un %wt del 96.7% y el ab 96.6%, cumpliendo así con el requerimiento establecido por la Norma Técnica Colombiana NTC 5444 (96.5 %wt) para la mezcla con el diesel.

Se observa que todas las muestras cumplen con el contenido %wt de ácido linolénico, se mantienen por debajo de los valores de 2 %wt, donde el tope de la norma es del 12 %wt (EN 14103). La importancia de este indicador es por las consecuencias que provoca en el motor, valores altos provocan: obturación de filtros y mangueras en frío, bajo número de cetano, procesos de polimerización y procesos de hidrólisis (Saponificación).

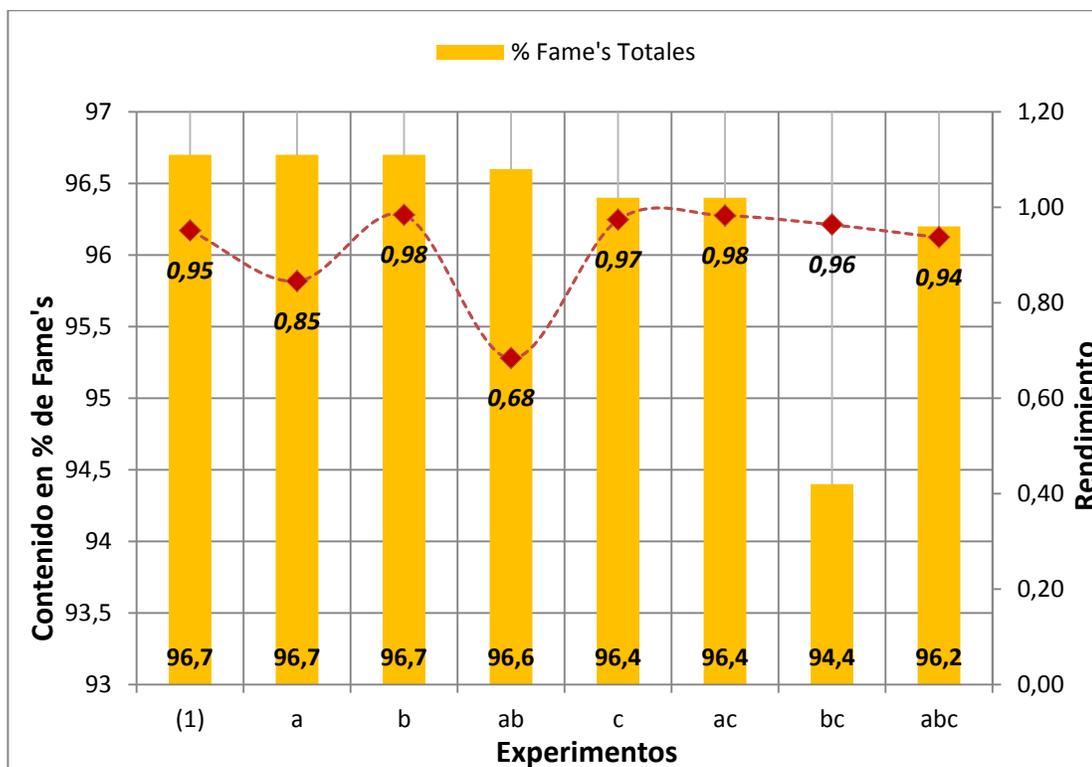
Figura 12. Contenido Ácidos Grasos Saturados, Insaturados y Otros



Se observa que los ácidos grasos saturados están presentes en menor proporción [23-24 %wt] respecto a los insaturados [68–71 %wt], esto quiere decir que el uso del biodiesel es apto para climas templados y no se solidificara fácilmente.

En el experimento a se observa un único cambio respecto a las demás muestras, tiene un bajo contenido de ácido Linoléico 0,9 %wt y un aumento en el ácido Linoleaídico 40 %wt, el cual tiene efectos similares al linolénico, la saponificación.

Figura 13. Contenido de Fame's VS Rendimiento



Se observa que los experimentos c, ac, bc y abc desarrollados con una mayor relación Aceite:Alcohol (1:7), tienden a reducir el contenido de Fame's en el biodiesel, se considera que la disminución de estos, se debe a que en la estequiometría de la reacción quedan sobrantes de metanol en el producto final, es necesario realizar una prueba de contenido de Alcohol para aseverar esta hipótesis.

Los exámenes de cromatografía confirman que el mejor biodiesel que se obtuvo mediante el diseño de experimentos es el de la muestra b, pues arrojó un resultado de rendimiento del 0,98 y un contenido de metil ésteres del 96,7 %wt.

9. COSTO DE PROYECTO

RECURSO HUMANO						
NOMBRE EXPERTO/AUXILIAR	FORMACIÓN ACADÉMICA	FUNCIÓN EN EL PROYECTO	DEDICACIÓN h/Semana	RECURSOS		TOTAL
				Propios	Unab	
Luis Eduardo Jaimes	Master Ing. Química	Director	4h x semana	\$ -	\$ 3.200.000	\$ 3.200.000
Diego Miguel Osma Lobo	Estudiante Ing. Energía	Autor	16 créditos	\$ 3.360.000	\$ -	\$ 3.360.000
Brayan Calderón Lopez	Estudiante Ing. Energía	Auxiliar	Horas Beca	\$ -	\$ -	\$ -
					TOTAL	\$ 6.560.000

COSTOS INDIRECTOS		
DETALLE	JUSTIFICACIÓN	RECURSOS
COMPUTADOR	Se utilizará para redacción de informes y búsqueda de información por Internet. (5 horas semanales durante todo el semestre)	\$ 272.000
GUANTES	Protección para experimentos 1 caja x 100 unidades	\$ 35.000
BATA	Protección para experimentos	\$ 30.000
JERINGAS Y MANGUERAS	Traslado de muestras y transporte	\$ 50.000
CARETA	Protección para experimentos	\$ 100.000
TRANSPORTE	Visitas a la UIS, visita INEM y recolección de aceites de cocina en los restaurantes de Bucaramanga.	\$ 400.000
TOTAL		\$ 887.000

COSTOS DIRECTOS			
DETALLE	JUSTIFICACIÓN	CANTIDAD	RECURSOS
METANOL ANALÍTICO	Reactivo para la transesterificación	5 Litros	\$ 75.000
HIDRÓXIDO DE SODIO ANALÍTICO	Catalizador para la transesterificación	1 Kilo	\$ 50.000
RECIPIENTES DE MUESTRA	Enviar resultados a laboratorios de cromatografía.	33	\$ 300.000
CAJA DE TIRAS DE PRUEBAS DE PH	Dar seguimiento al pH del biodiesel luego de su producción y lavado.	1	\$ 50.000
PRUEBAS CARACTERIZACIÓN BODIESEL	Densidad, viscosidad.	1	\$ 100.000
CROMATOGRAFÍAS	Exámenes de laboratorio y transporte	8	\$ 1.500.000
UTILIZACIÓN DE LABORATORIOS BEPMA	Realizar los experimentos y caracterización materia prima	2 meses	-
TOTAL			\$ 2.007.500

COSTOS PROYECTO	
RECURSO HUMANO	\$ 6.560.000
COSTOS INDIRECTOS	\$ 887.000
COSTOS DIRECTOS	\$ 2.007.500
TOTAL	\$ 9.454.500

10. CONCLUSIONES

Se determinó que el uso de cualquier tipo de aceite vegetal usado requiere una caracterización individual, debido a que de esto dependen las variables a modificar en el proceso (cantidad de catalizador y relación Aceite-Alcohol) y lograr una reacción de transesterificación más eficiente. En el actual proyecto se trabajó sobre 2 tipos de AUC A (I.A > 2,5) y B (I.A = 0.67), donde el más adecuado para aplicar al diseño de experimentos planteado es el tipo B, ya que su índice de acidez no excedió los límites establecidos para el uso de un catalizador alcalino como el hidróxido de sodio (NaOH), el cual trabaja con valores inferiores de I.A de 2,5.

Se determinó experimentalmente que el tiempo de almacenamiento de los aceites usados de cocina luego de su recolección en el restaurante, es un factor muy importante, ya que al tener un tiempo mayor, su índice de acidez tiende a aumentar, esto como se ve en la gráfica de la caracterización de la materia prima, en el cuarto día de almacenaje el I.A es de 0,25 y en el día décimo día ya su I.A era del 0,67.

Se determinó mediante el análisis cromatográfico que los ácidos grasos saturados están presentes en menor proporción (23-24 %wt) respecto a los insaturados (68–71 %wt), haciendo que el uso del biodiesel producido sea apto para climas templados y no se solidifique tan fácilmente.

Se observó que todas las muestras cumplen con el contenido %wt de ácido linolénico, se mantienen por debajo de los valores del 2 %wt, donde el límite de la norma es del 12 %wt (NTC 5444). La importancia de este indicador se debe a las consecuencias que provoca en el motor, valores altos provocan: obturación de filtros y mangueras en frío, bajo número de cetano, procesos de polimerización y procesos de hidrólisis (Saponificación).

Se observó que de los 8 arreglos de la matriz experimental dos arrojaron rendimientos del 98% luego de la transesterificación, estos son los experimentos b y ac; en busca del conjunto de variables más eficientes para este proceso, se decidió que por menor consumo en reactivos (Catalizador y alcohol), el experimento b (0,5 % NaOH, 60 minutos de reacción y una relación aceite-alcohol 1:6) es el más adecuado para la producción del biodiesel, además con los análisis de cromatografía de gases se confirma que este cumple con la normatividad Colombiana, logrando un contenido de metil ester de 96,7 %wt. No se descarta que el experimento ac pueda ser una alternativa para la producción del biocombustible ya que tiene una tasa de conversión de metil ester del 96,4 %wt y el consumo energético es la mitad del experimento b.

11. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar una estandarización del aceite usado de cocina, evaluando los parámetros tales como el índice de acidez, % de humedad, densidad y color durante la caracterización de la materia prima para no tener dificultades en la reacción y separación de los productos.

Se sugiere realizar un diseño de experimentos basado en el uso de catalizadores de tipo ácido (Ácido sulfúrico concentrado), para poder hacer aprovechamiento total de los aceites reciclados de cocina.

Se sugiere realizar unas pruebas en el banco de biocombustibles de planta piloto para confrontar los resultados a escala de laboratorio con los de producción continua semi-industrial.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Biodiesel en el mundo. Artículo publicado por Eco2site. S.A. Argentina 2004. Disponible en web: www.eco2site.com/informes/biodiesel-m.asp

[2,10] Abreu C. Ángela y Acosta B. Carolina. Producción de biodiesel a partir de la grasa del pollo en la planta de procesamiento de Distraves S.A.[Tesis de grado] 2007.

[3] Los biocombustibles: un modelo energético que se viene. La implementación en Argentina. Artículo publicado por sala de redacción ANRed, Aiuto María Inés. Argentina 2004. Disponible en web: www.odg.cat

[4] Biocombustibles. Artículo publicado por la Agencia para el desarrollo económico y productivo (ADEPRO), Argentina. 2006. Disponible en web: www.adepro.org.ar

[5] Cartilla de biodiesel: Una energía limpia del campo para Colombia. Publicación de Usos alternativos de Cenipalma y el programa de mercadeo y promoción de mercados de Fedepalma. 2006. Disponible en web: www.fedepalma.org

[6] Cooperación científica España-Colombia: Demuestran que los aceites usados en cocina no generan más emisiones de CO₂ que los aceites puros para la producción de biodiesel. M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, J. R. Agudelo. M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, J. R. Agudelo. Artículo

publicado por Biodisol, Argentina. 2007. Disponible en web: www.biodisol.com

[7, 29, 31] Obtención de Metil ésteres a partir de aceites Vegetales Usados. Arrieta M. Mónica y Forero B. Sandra Y. [Tesis de grado] Universidad Industrial de Santander. 2006.

[8] Proyectos para la producción de biodiesel en Latinoamérica Convenio Grupo Energético e Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey. Noticia publicada por Quiminet, México. 2005. Disponible en web: www.quiminet.com

[9,19] Biocombustibles en Colombia. Unidad de Planeación Minero energética UPME. [Documento PDF] publicado por el Ministerio de Minas y Energía. 2004. Disponible en web: <http://www.fedepalma.org>

[11] Empresarización de actividades agropecuarias: Biocombustibles. Comunicado del Ministerio de Agricultura y desarrollo rural, Republica de Colombia. Políticas y programas Misionales, 2008. Disponible en web: www.minagricultura.gov.co

[12] FOSTER, Hovda. Manufacture of methyl ester sulfonates and other derivatives. Cap 9 Chemithon Corporation. 1997.

[13] ULLMAN, Fritz. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A10. Ed. VCH, FOR. U.S.A. 1985.

[14] MANCINI, J. Et al, Effects of selected chemical Tratments on quality of fats used for Deep Frying, En: Journal of the American Oil Chemists Society. Vol. 63. Nº 11; November 1986.

[15] FRANCO, Jaime. Estudio Preliminar de la formación de polímeros durante el proceso de fritura de aceites comestibles. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá 2001.

[16] DUPLESSI S,L. Et al. Evaluation of Peanut and Cottonseeds Oils for deep Frying. En: Journal of the American Oil Chemists Society. May 1981.

[17] Patente (5231200); Method for Refining and Fractionation of Palm Oil and Apparatus therefor; Kuwabara; Yuji (Wakayama,JP) Hidaka; Hiroshi (Sakai, JP); Imai; Shinichi (Sennan, JP); Yabuuchi; Ayumi (Kaizuka, JP); Miyabe; Masaaki (Sennan, JP).

[18] MILIARIUM AUREUM, S.L. Portal de referencia para la Ingeniería Civil, Construcción y el Medio Ambiente. Publicación: Definiciones y especificaciones del Biodiesel. Disponible en web: www.miliarium.com 2004.

[20] Norma Técnica Colombiana. 100/04 Biodiesel para uso en motores diesel, especificaciones.[Documento PDF] 2004.

[21] Leung DYC, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Process Technol 2006;87:883–90.

[22] ISTC. Feasibility report, small scale biodiesel production. In: Center IST, editor. Waste Management and Research Center; 2006.

[23] Van Gerpen J, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel production technology: August 2002–January 2004. Other information: PBD: 1 July 2004; related information: work performed by Iowa State University, Renewable Products Development Laboratory, and USDA/NCAUR, 2004. Size: 110 p.

[24] Demirbas A, Kara H. New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects*. Taylor & Francis Ltd; 2006 [p. 619–26].

[25] Mittelbach M, Koncar M. Method for the preparation of fatty acid alkyl esters. United States Patent 5849939. URL: <http://www.freepatentsonline.com/5849939.html>.

[26] Zhang Y, Dube MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour Technol* 2003;90:229–40.

[27] Eevera T, Rajendran K, Saradha S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renew Energy* 2009;34:762–5.

[28] Guo Y. Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils. PhD dissertation, Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong; 2005. p. 184.

[29] Artículo publicado en Elsevier, *Applied Energy*. ScienceDirect. Leung Dennis Y.C, Wu Xuan, Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Department of Mechanical Engineering. The University of Hong Kong. China. 2009

[30] Castro Pareja, Paula. Castillo Sánchez, Liliana. Nazario Ramírez, Mirtha. Coello Guevara, Javier. Calle Maraví, José. Producción de biodiesel a pequeña escala a partir de aceites usados en la ciudad de lima. Equipo

técnico de Intermediate Technology Development Group (ITDG) y la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM). 2004.

[32] Artículo publicado en Elsevier, Renewable & Sustainable Energy Reviews. ScienceDirect. L.C Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi. India. 2004.

[33] Jaimes R. Luis Eduardo y Ortiz F. Disraeli. Anodización del aluminio utilizando ácido oxálico. Universidad Industrial de Santander. Diseño de experimentos. Pág. 46. 1994.

[34] Jorge A. García Lizarazo. Cartilla No. 1 y 2 “El baúl de los biocombustibles”, NODO DE INVESTIGACIÓN BEPMA del colegio INEM de Bucaramanga. Febrero de 2010.

ANEXO A

Caracterización Materia Prima

Existen muchas técnicas para la caracterización de los aceites a utilizar en el proceso de transesterificación y obtención de esteres. Para el actual trabajo de grado sólo se tendrán tres variables en cuenta: la densidad, el porcentaje de humedad y el índice de acidez. Las técnicas con las cuales el aceite usado de cocina se caracterizó son las establecidas por la Norma Técnica Colombiana.

Normas y técnicas caracterización materia prima

Parametro	Unidad	Norma
Densidad	gr/mol	ASTM D 40 52
Humedad	%	ASTM E 203
Indice de Acidez	%	ASTM D 664 NTC 218

Fuente: Cartilla No. 2 El baúl de los biocombustibles, Febrero de 2012,
Autor: Químico Jorge A. García, Director nodo de investigación
BEPMA del colegio INEM de Bucaramanga

La caracterización de la materia prima es necesaria para determinar la cantidad de agua presente, cantidad de ácidos grasos libres y degradación del aceite. Algunas razones son:

- Comprometen seriamente la reacción de transesterificación generando emulsiones y saponificación de los productos y subproductos.

- Generan hidrolisis en los triglicéridos.
- Dificulta la separación de los productos: Metil-esteres y glicerina.

a. Densidad

Para hallar la densidad se utilizó un picnómetro de volumen: 49,628 ml y un peso de 46,46 gr. El procedimiento es sencillo, se toma el picnómetro se limpia muy bien, se rectifica su peso y volumen, se le agrega la muestra del aceite hasta llegar al tope marcado en la parte superior del picnómetro, parte del exceso de aceite saldrá por una variación de este, luego se debe cubrir con la tapa-termómetro.

Terminado el llenado se vuelve a pesar el picnómetro y se hace la diferencia entre los dos pesos obtenidos y se toma el dato de a que temperatura se realizó el proceso. Finalmente es necesario realizar unos cálculos para saber la densidad del aceite, dado que la densidad de las sustancias varía con la temperatura.



$$D_a = D - 0,000675 * (T - 30 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Dónde:

D_a = Densidad del aceite a una temperatura T

D = Densidad del aceite a una temperatura de 30 °C

T = Temperatura para D_a

0,000675 es un factor de correccion

Entonces:

$$\text{Peso Picnometro vacio} = 45,46 \text{ gr}$$

$$\text{Peso Picnometro lleno} = 90,78 \text{ gr}$$

$$\text{Diferencia de pesos} = 90,78 - 45,46 = 45,32 \text{ gr}$$

$$\text{Temperatura} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D = \frac{45,32 \text{ gr}}{49,628 \text{ ml}} = 0,913 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

$$D_a = 0,913 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} - 0,000675 * (27 - 30 \text{ }^\circ\text{C}) \longrightarrow 0,915 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

La densidad final del aceite usado es de $0,915 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$

b. Índice de Acidez

Este valor indica el número de miligramos de hidróxido sodio necesarios para neutralizar 1 gramo de aceite o grasa.

Procedimiento: Consiste en una valoración ácido-base por medio de la titulación, usando como reactivo valorante una disolución de NaOH 0,1 Normal estandarizada previamente, como indicador se utilizara la fenolftaleína al 0,1% en etanol. Se tiene en cuenta el proceso establecido por la NTC 218.

1. Pesar con una aproximación de 0,01 g una cantidad de 5 g de aceite en un recipiente de vidrio, previamente tarado.

2. Añadir 50 ml de la mezcla disolvente (alcohol – éter etílico) previamente neutralizada con NaOH 0,1 Normal y agitar.

3. Añadir 5 ml de indicador de fenolftaleína.

4. Cargar la bureta con la disolución de NaOH 0,1 Normal.

5. Homogenizar mezcla y comenzar la valoración, agitando continuamente, hasta visualización del indicador. (Inicios de color rosado pálido)

6. Anotar los ml de NaOH gastados, marcados en la bureta.

7. Realizar los cálculos, tener en cuenta:

Volumen usado de NaOH, cantidad de NaOH Normal (0,01), peso molecular del aceite a trabajar (847 gr/mol) y el peso de la muestra trabajada del aceite (5 gr).



$$I.A = \frac{(Volumen NaOH gastado) * (NaOH N) * (P. Molecular Aceite)}{Peso de la muestra del aceite}$$

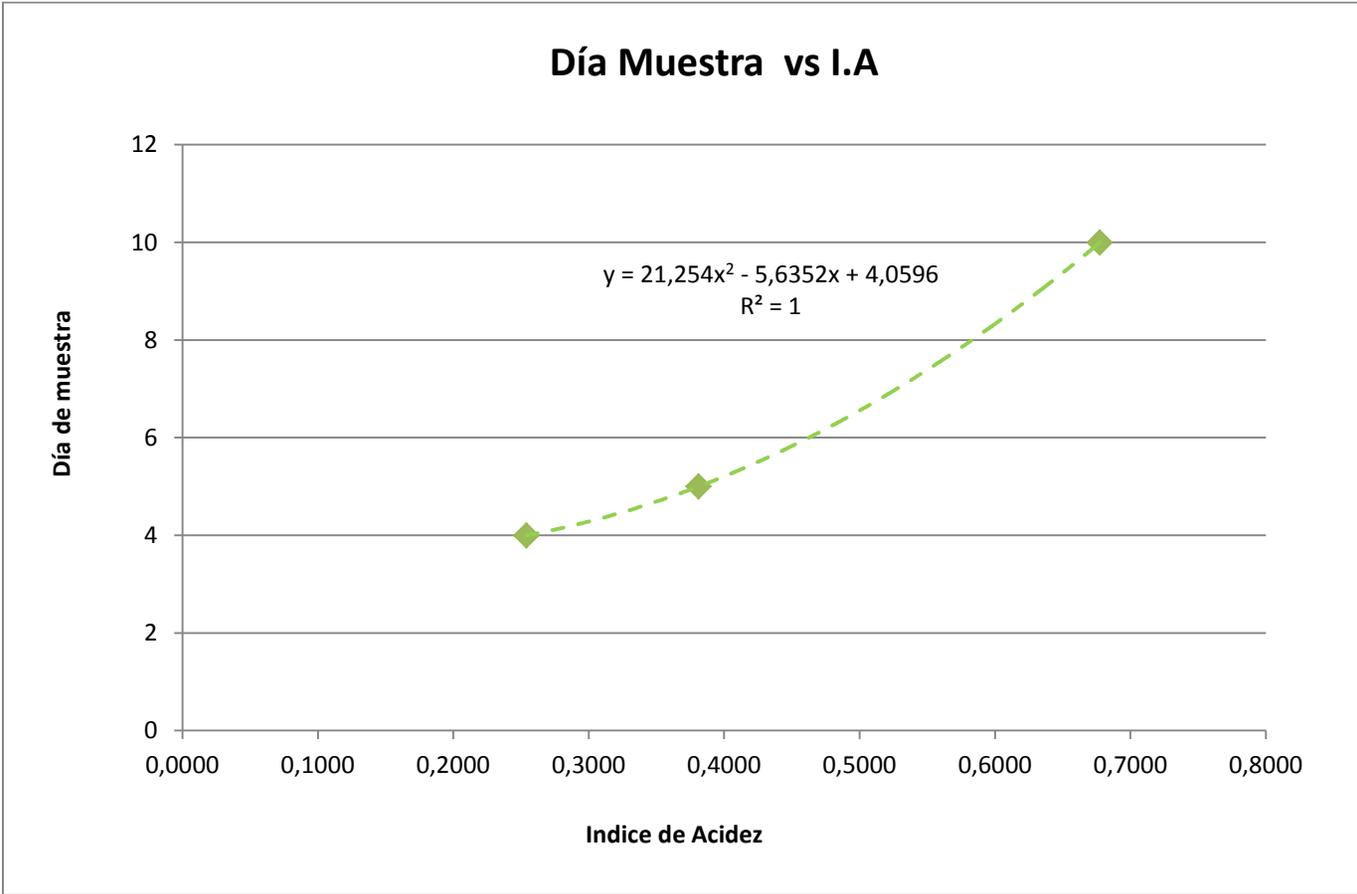
$$I.A = \frac{(0,2 \text{ ml NaOH}) * (0,01 \text{ Normal}) * (847 \text{ g/mol})}{5 \text{ g}}$$

A continuación las variables establecidas para toma de índice de acidez según la normatividad colombiana NTC 208

Componente	Cantidad	Unidad
NaOH Normal	0,01	Normal
PM Aceite	847	g/mol
P aceite muestra	5	g

Los resultados de los cálculos de los I.A se muestran en la siguiente tabla variando el día de toma de muestra para transesterificación.

Día	ml NaOH gastado	I.A	Promedio
4	0,2	0,338	0,2541
4	0,2	0,338	
4	0,2	0,338	
5	0,3	0,508	0,3812
5	0,3	0,508	
5	0,3	0,508	
10	0,4	0,677	0,6776
10	0,4	0,677	



ANEXO B

Información detallada del desarrollo del diseño de experimentos

Dentro del desarrollo de este trabajo de grado se llevó a cabo una fase de laboratorio, donde se aplicaron 8 arreglos del diseño experimental tipo factorial de 2^3 planteado en la primera fase del proyecto. Para la recolección de los datos se diseñó un formato que sirve de control y posteriormente para análisis de variables y rendimientos.

A continuación se muestra la matriz experimental con cada una de las variables que componen los arreglos.

Arreglo Estándar	Cantidad Catalizador (% NaOH)	Tiempo (min)	Relación Aceite:Alcohol		Resultado (Rendimiento)
	A	B	C		Y
(1)	0,5	30	1	6	0,95
a	1	30	1	6	0,85
b	0,5	60	1	6	0,98
ab	1	60	1	6	0,68
c	0,5	30	1	7	0,97
ac	1	30	1	7	0,98
bc	0,5	60	1	7	0,96
abc	1	60	1	7	0,94

Experimento 1

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra (1)
Fecha de corrida Martes 7 Mayo 2013
Código de muestra 070501

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	30	Min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	MI
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 6	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,612	mol
Peso Alcohol	51,570	gr
Peso Catalizador	1,1375	gr
Volumen Metil-éster	268	ml
Peso Metil-éster	216,4	gr
Volumen Glicerina	37	ml
Peso Glicerina	40	gr
Volumen total	305	ml
Rendimiento	0,95	-
Resultado	Metil Ester y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	MI
Concentración NaOH	0,01	Normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	Gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-éster pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



Experimento 2

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra a
Fecha de corrida Martes 7 Mayo 2013
Código de muestra 070502

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmitico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	30	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 6	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	1	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,612	mol
Peso Alcohol	51,570	gr
Peso Catalizador	2,275	gr
Volumen Metil-ester	225	ml
Peso Metil-ester	192,25	gr
Volumen Glicerina	10	ml
Peso Glicerina	10,86	gr
Volumen total	235	ml
Rendimiento	0,85	-
Resultado	Metil Ester y saponifico Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-ester pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8,5
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



Experimento 3

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra B
Fecha de corrida Miércoles 8 Mayo 2013
Código de muestra 080503

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	60	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 6	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,612	mol
Peso Alcohol	51,570	gr
Peso Catalizador	1,1375	gr
Volumen Metil-éster	275	ml
Peso Metil-éster	223,81	gr
Volumen Glicerina	23	ml
Peso Glicerina	23,75	gr
Volumen total	298	ml
Rendimiento	0,98	-
Resultado	Metil Ester y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-éster pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8
2 lavado	H2O	7
3 Lavado	H2O	-



Experimento 4

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra ab
Fecha de corrida Miércoles 8 Mayo 2013
Código de muestra 080504

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	60	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 6	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	1	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,612	mol
Peso Alcohol	51,570	gr
Peso Catalizador	2,275	gr
Volumen Metil-éster	180	ml
Peso Metil-éster	155,45	gr
Volumen Glicerina	0	ml
Peso Glicerina	0	gr
Volumen total	180	ml
Rendimiento	0,68	-
Resultado	Metil Ester y Saponifico	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-éster pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8,5
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



Experimento 5

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra c
Fecha de corrida Martes 14 Mayo 2013
Código de muestra 140505

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	30	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 7	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,880	mol
Peso Alcohol	60,165	gr
Peso Catalizador	1,1375	gr
Volumen Metil-éster	275	ml
Peso Metil-éster	221,49	gr
Volumen Glicerina	35	ml
Peso Glicerina	33,82	gr
Volumen total	310	ml
Rendimiento	0,97	-
Resultado	Metil-éster y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-ester pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8,5
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



Experimento 6

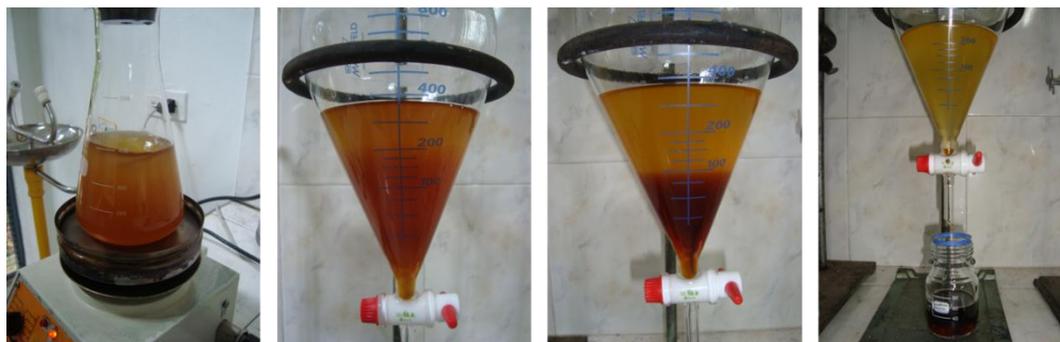
Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra ac
Fecha de corrida Martes 14 Mayo 2013
Código de muestra 140506

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	30	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 7	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	1	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,880	mol
Peso Alcohol	60,165	gr
Peso Catalizador	2,275	gr
Volumen Metil-éster	239	ml
Peso Metil-éster	223,48	gr
Volumen Glicerina	60	ml
Peso Glicerina	56,94	gr
Volumen total	299	ml
Rendimiento	0,98	-
Resultado	Metil-éster y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-éster pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



Experimento 7

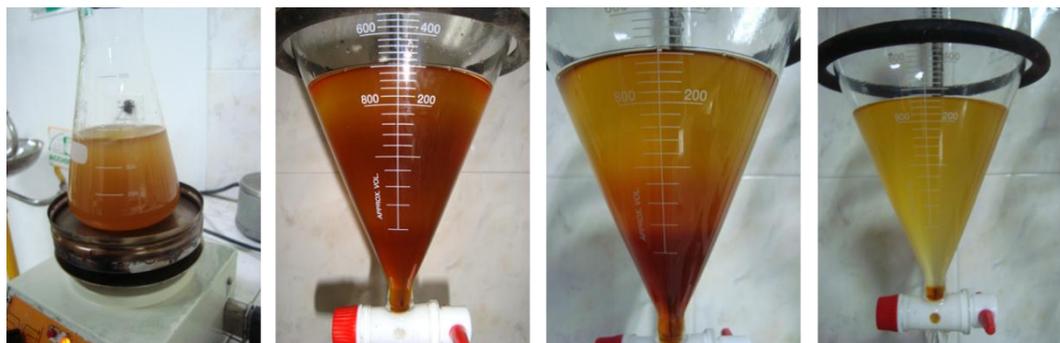
Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra bc
Fecha de corrida Martes 14 Mayo 2013
Código de muestra 140507

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reacción	60	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 7	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	0,5	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,880	mol
Peso Alcohol	60,165	gr
Peso Catalizador	1,1375	gr
Volumen Metil-éster	240	ml
Peso Metil-éster	219,15	gr
Volumen Glicerina	40	ml
Peso Glicerina	35,63	gr
Volumen total	0	ml
Rendimiento	0,96	-
Resultado	Metil-éster y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-éster pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	
2 lavado	H2O	
3 Lavado	H2O	-



Experimento 8

Autor Diego M. Osma L.
Nombre de muestra abc
Fecha de corrida Miercoles 15 Mayo 2013
Código de muestra 150508

Descripción	Cantidad	Unidad
Origen del Aceite	Palmítico	-
% de Humedad	0,034	-
Tiempo de reaccion	60	min
Índice de acidez	0,6776	-
Volumen de Aceite	250	ml
Peso Molecular Aceite	847	gr/mol
Densidad Aceite	0,91	gr/ml
Relación aceite:alcohol	1 7	-
Tipo de alcohol	Metanol	-
Peso Molecular Alcohol	32	gr/mol
Catalizador	NaOH	-
Concentración Catalizador	1	% masa

Variable	Cantidad	Unidad
Masa Aceite	228	gr
M Aceite	0,269	mol
M Alcohol	1,880	mol
Peso Alcohol	60,165	gr
Peso Catalizador	2,275	gr
Volumen Metil-éster	252	ml
Peso Metil-éster	213,09	gr
Volumen Glicerina	53,07	ml
Peso Glicerina	58	gr
Volumen total	0	ml
Rendimiento	0,94	-
Resultado	Metil-éster y Glicerina	

Índice de Acidez por Titulación		
Volumen NaOH	0,4	ml
Concentración NaOH	0,01	normal
Peso Molecular	847	gr/mol
Peso Muestra Aceite	5	gr
Índice de Acidez	0,6776	-

Lavado Metil-ester pH Volumen 1:1		
Sin lavado	-	9
1 Lavado	H2O	8
2 lavado	H2O	7,5
3 Lavado	H2O	-



ANEXO C

Análisis de metil ésteres por cromatografía de gases

Laboratorio contratado: Centro de Investigación y Ciencia en Tecnología de Alimentos – CICTA, de la Universidad Industrial de Santander.

Fecha de entrega de muestras: Junio 5 del 2013

Realización del análisis: Junio 13 de 2013

Fecha de entrega de resultados: Junio 19 del 2013

Revisó y autorizó: Arley R. Villamizar J, Químico
PQ2839

(E) Director Técnico

RELACIÓN CÓDIGOS MUESTRAS		
No.	Código de muestra	Código del laboratorio
1	070501 (1)	RESULTADOS-M159-IN-148
2	070502 a	RESULTADOS-M160-IN-149
3	080503 b	RESULTADOS-M161-IN-150
4	080504 ab	RESULTADOS-M162-IN-151
5	140505 c	RESULTADOS-M163-IN-152
6	140506 ac	RESULTADOS-M164-IN-153
7	140507 bc	RESULTADOS-M165-IN-154
8	150508 abc	RESULTADOS-M166-IN-155