

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



**Subsecretaría de Educación Superior
Tecnológico Nacional de México
Instituto Tecnológico de Orizaba**

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ORIZABA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE COCINA USADO
PRE-TRATADO CON MATERIALES ADSORBENTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

I.Q. Gerardo Bautista De los Santos

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Leticia López Zamora

ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO

RESUMEN

Optimización del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado pre-tratado con materiales adsorbentes

Elaborado por: Gerardo Bautista De los Santos

Asesorado por: Dra. Leticia López Zamora

Se compararon dos condiciones de operación empleando diseños Box-Behnken, para la remoción de fósforo y disminución de ácidos grasos libres en aceite usado de maíz, siendo las variables independientes para el primer caso de estudio; tierra de blanqueo Tonsil 424 FF (0, 0.5 y 1 % p/p), tierra de blanqueo T SUPREME 526 FF (0, 0.5 y 1 % p/p) y temperatura (30, 55 y 80 °C), y para el segundo caso de estudio; Tonsil 424 FF (0.25, 1 y 1.75 % p/p), T SUPREME 526 FF (0.25, 1 y 1.75 % p/p) y temperatura (80, 100 y 120 °C). Las variables de respuesta se determinaron mediante los métodos oficiales AOCS Ca 12-53 para fósforo y AOCS Ca 5a-40 para ácidos grasos libres.

Una vez que se dio tratamiento al aceite usado, se procedió a la producción de biodiesel, empleando un diseño factorial 2^3 donde se evaluaron, tipo de catalizador (NaOH, LiOH), cantidad molar (0.0625, 0.125), y tiempo de reacción (0.5, 1 h), la reacción se llevó a cabo empleando relación molar metanol/aceite 9/1, 25 °C y agitación magnética a 400 rpm. Para la determinación de los metil ésteres se utilizó un cromatógrafo de gases con el que se detectaron los cuatro principales metil ésteres del biodiesel de maíz; palmitato, estearato, oleato y linoleato. Los datos se evaluaron estadísticamente con el software Minitab 17. Los resultados del diseño factorial mostraron que no existe diferencia significativa al emplear NaOH o LiOH, además, la calidad del biodiesel fue mejor cuando se emplearon 0.0625 moles y 0.5 h.

Para la optimización del proceso de transesterificación se empleó un diseño Box-Behnken, donde se consideraron como factores; relación molar metanol:aceite (4/1, 6/1 y 8/1), cantidad de catalizador LiOH (0.02, 0.035 y 0.05 moles) y tiempo de reacción (10, 25 y 40 min). Los resultados mostraron que se obtiene mayor cantidad de metil ésteres cuando se emplea relación molar metanol/aceite 5.21/1, 0.047 moles de LiOH y 37.27 min. Se observó que el biodiesel contenía aun restos de metanol, por lo que se le aplicó un lavado en seco empleando almidón de maíz, con el que se aumentó la calidad del biodiesel en 3.16 %, 4.36 % y 3.79 % para biodiesel producido con aceite nuevo, aceite usado tratado con tierras de blanqueo y aceite usado sin tratamiento con tierras de blanqueo, respectivamente.

ABSTRACT

Optimization of the biodiesel production process from pre-treated used cooking oil with adsorbent materials

By: Gerardo Bautista De los Santos

Advisor: Dra. Leticia López Zamora

Two operating conditions were compared using Box-Behnken designs, for the removal of phosphorus and decrease of free fatty acids in used corn oil, being the independent variables for the first case of study; Bleaching earth Tonsil 424 FF (0, 0.5 and 1 % w/w), bleaching earth T SUPREME 526 FF (0, 0.5 and 1 % w/w) and temperature (30, 55 and 80 °C), and for the second case of study; Tonsil 424 FF (0.25, 1 and 1.75 % w/w), SUPREME T 526 FF (0.25, 1 and 1.75 % w/w) and temperature (80, 100 and 120 °C). The response variables were determined by the official methods AOCS Ca 12-53 for phosphorus and AOCS Ca 5a-40 for free fatty acids.

Once the used oil was treated, biodiesel was produced, using a factorial design 2^3 where they were evaluated, type of catalyst (NaOH, LiOH), molar amount (0.0625, 0.125), and reaction time (0.5, 1 h), the reaction was carried out using a molar ratio methanol/oil 9/1, 25 °C and magnetic stirring at 400 rpm. For the determination of the methyl esters, a gas chromatograph was used to detect the four main methyl esters of corn biodiesel; palmitate, stearate, oleate and linoleate. The data was statistically evaluated with the Minitab 17 software. The results of the factorial design showed that there is no significant difference when using NaOH or LiOH, in addition, the quality of the biodiesel was better when 0.0625 moles and 0.5 h were used.

For the optimization of the transesterification process, a Box-Behnken design was used, where they were considered as factors; methanol/oil ratio (4/1, 6/1 and 8/1), amount of LiOH catalyst (0.02, 0.035 and 0.05 moles) and reaction time (10, 25 and 40 min). The results showed that a greater quantity of methyl esters is obtained when using a methanol/oil molar ratio of 5.21/1, 0.047 mole of LiOH and 37.27 min. It was observed that the biodiesel still contained remains of methanol, so it was applied a dry wash using corn starch, which increased the quality of biodiesel by 3.16%, 4.36% and 3.79% for biodiesel produced with new oil, used oil treated with bleaching earths and used oil without treatment with bleaching earths, respectively.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 Biodiesel	4
1.1.1 Producción de biodiesel	5
1.1.2 Esterificación de Fisher	5
1.1.3 Transesterificación	6
1.1.4 Requerimientos para la transesterificación de aceites usados	6
1.2 Materia prima	7
1.2.1 Efectos del calentamiento del aceite	7
1.2.2 Efecto del freído de alimentos	8
1.3 Caracterización del aceite	8
1.3.1 Contenido de ácidos grasos libres (AGL) y humedad en el aceite	9
1.3.2 Índice de acidez del aceite	9
1.3.3 Densidad y viscosidad de aceites vegetales	10
1.4 Aceite de maíz	11
1.5 Tratamiento del aceite vegetal	12
1.5.1 Desgomado	12
1.5.2 Neutralización	12
1.5.3 Decoloración	13
1.6 Adsorción en aceites vegetales	13
1.6.1 Materiales adsorbentes	14
1.6.2 Tierras de blanqueo	14
1.6.2.1 Tierras de blanqueo en aceites comestibles	14
1.6.2.2 Blanqueo por tierras de blanqueo	15
1.7 Fósforo y color	15

1.8	Tierra de blanqueo Tonsil	16
1.9	Reactivos	16
	1.9.1 Alcohol	16
	1.9.2 Relación molar alcohol: aceite vegetal	16
	1.9.3 Catalizadores	17
1.10	Parámetros físicos	17
	1.10.1 Temperatura de reacción	17
	1.10.2 Intensidad del mezclado	18
	1.10.3 Tiempo de reacción	18
1.11	Glicerina	18
	1.11.1 Glicerina en el biodiesel	19
1.12	Purificación del biodiesel	19
	1.12.1 Lavado de biodiesel	19
	1.12.1.1 Ozonización y aplicación electroquímica	20
	1.12.2 Destilación	20
	1.12.3 Lavado en seco	20
	1.12.4 Almidón como adsorbente	21
	1.12.4.1 Ventajas de usar almidón	21
	1.12.5 Secado y humedad del biodiesel	21
1.13	Propiedades del biodiesel	22
	1.13.1 Viscosidad del biodiesel	22
	1.13.1.1 Efecto de la viscosidad del biodiesel en motores	22
	1.13.2 Densidad del biodiesel	23
	1.13.3 Poder calorífico del biodiesel	23
	1.13.4 Propiedades de flujo en frío	23
	1.13.4.1 Ventajas y desventajas de las propiedades de flujo en frío	24
	1.13.5 Alcalinidad combinada	25
	1.13.6 Índice de acidez en el biodiesel	25
1.14	Cromatografía	25
	1.14.1 Cromatografía de gases	26

1.15	Antecedentes	26
------	--------------	----

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1	Obtención del aceite de cocina usado	33
2.2	Acondicionamiento del aceite	33
2.2.1	Filtración del aceite usado	33
2.2.2	Homogenización del aceite usado	33
2.3	Caracterización del aceite	34
2.3.1	Viscosidad	34
2.3.2	Densidad	34
2.3.3	Determinación de ácidos grasos libres	35
2.3.4	Determinación del Índice de acidez	35
2.3.5	Determinación del Índice de saponificación	35
2.3.6	Determinación del % de humedad	36
2.3.7	Determinación de fósforo	37
2.4	Tratamiento del aceite usado	38
2.4.1	Adsorción con TONSIL 424 FF y T SUPREME 526 FF	39
2.4.2	Caracterización del aceite tratado con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF	39
2.5	Obtención del biodiesel	40
2.5.1	Transesterificación (diseño factorial 2 ³)	40
2.5.1.1	Separación de fases	40
2.5.1.2	Análisis de calidad del biodiesel	40
2.5.2	Optimización de transesterificación	41
2.5.2.1	Separación de fases	42
2.5.3	Transesterificación a aceite de maíz nuevo, usado con tratamiento y usado sin tratamiento con tierras del blanqueo	42
2.5.3.1	Lavado del biodiesel	42
2.5.3.2	Lavado en seco	42
2.6	Evaluación de la calidad del biodiesel lavado	42

2.6.1 Lavado convencional	42
2.6.2 Lavado en seco	43

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acondicionamiento del aceite	45
3.2 Caracterización del aceite	45
3.2.1 Viscosidad	45
3.2.2 Densidad	46
3.2.3 Determinación de ácidos grasos libres	47
3.2.4 Determinación del Índice de acidez	47
3.2.5 Determinación del Índice de saponificación	48
3.2.6 Determinación del porcentaje de humedad	48
3.3 Determinación de fósforo	48
3.4 Tratamiento de Adsorción con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF, (caso 1)	49
3.4.1 Remoción de fósforo, análisis caso 1	50
3.4.2 Disminución de AGL's, análisis caso 1	52
3.5 Tratamiento de Adsorción con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF, (caso 2)	53
3.5.1 Remoción de fósforo, análisis caso 2	54
3.5.2 Disminución de AGL's, análisis caso 2	56
3.5.3 Discusión de resultados y selección de valores óptimos para tratamiento de adsorción	57
3.6 Comprobación de valores óptimos en tratamiento de adsorción	58
3.6.1 Efecto del tratamiento de adsorción en otros aceites	58
3.7 Obtención del biodiesel	59
3.7.1 Rendimiento en mL de biodiesel, ANOVA	59
3.7.2 Calidad del biodiesel, ANOVA	62
3.7.3 Densidad del biodiesel	64

3.7.4	Porcentaje de biodiesel a distintas condiciones de transesterificación	65
3.8	Optimización de producción de biodiesel	66
3.8.1	Evaluación del efecto de optimización en biodiesel de aceites diferentes	70
3.8.2	Efecto del lavado en la calidad del biodiesel	71
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	74
	ANEXOS	77
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág
1.1	Transesterificación de triglicéridos (Torossi, 2006)	5
1.2	Gráfico de viscosidad cinemática de aceites contra temperatura (Riba <i>et al.</i> , 2010)	11
1.3	Gráfico de densidad de aceites contra temperatura (Riba <i>et al.</i> , 2010)	11
2.1	Metodología para la optimización de producción de biodiesel	32
2.2	Tierras de blanqueo T SUPREME 526 FF y TONSIL 424 FF	39
3.1	Filtración de aceite usado	45
3.2	Viscosidad del aceite de maíz respecto a la temperatura	46
3.3	Densidad del aceite de maíz respecto a la temperatura	47
3.4	Determinación de índice de saponificación	48
3.5	Matraces con concentraciones conocidas de fósforo	49
3.6	Curva patrón de fósforo	49
3.7	Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Concentración de fósforo (ppm) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Concentración de fósforo (ppm) vs T424 (% p/p), Temperatura (°C), y c) Concentración de fósforo (ppm) vs T526 (% p/p), Temperatura (°C), (caso 1)	51
3.8	Óptimos calculados por Minitab 17 para remoción de fósforo	52
3.9	Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Oleico (%) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Oleico (%) vs T526 (%p/p), Temperatura (°C), (caso 1)	52
3.10	Óptimos calculados por Minitab 17 para reducción de AGL's	53

Figura	Pág
3.11 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Concentración de fósforo vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Concentración de fósforo vs T424 (% p/p), Temperatura (°C) y c) Concentración de fósforo vs T526 (% p/p), Temperatura (°C), (caso 2)	55
3.12 Óptimos calculados por Minitab 17 para remoción de fósforo	56
3.13 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Oleico (%) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), y b) Oleico (%) vs T526 (% p/p), Temperatura (°C), (caso 2)	57
3.14 Óptimos calculados por Minitab 17 para reducción de AGL's	57
3.15 Tratamiento con tierras Tonsil al aceite usado; a) antes, b) durante y c) después	59
3.16 Biodiesel de aceite de maíz	60
3.17 Grafico de contornos y superficie de respuesta de Biodiesel (mL) vs Tiempo-moles, a) utilizando NaOH y b) utilizando LiOH	61
3.18 Óptimos calculados por Minitab 17 para maximizar mL de biodiesel	62
3.19 Gráfico de mg de metil esterres; interacción Tiempo-moles, a) empleando NaOH y b) empleando LiOH	64
3.20 Óptimos calculados por Minitab 17 para maximizar mg de biodiesel	64
3.21 Gráfico de contorno y superficie de respuesta de Biodiesel (mL); interacciones a) Metanol-LiOH b) Metanol-Tiempo y c) LiOH-Tiempo	67
3.22 Óptimos para maximizar mL de biodiesel (diseño Box-Behnken)	68
3.23 Cromatogramas diseño Box-Behnken; a) experimento 3 y b) experimento 6	67

3.24	Gráficos de Biodiesel (mg/ μ L); interacciones a) Metanol-LiOH y b) Metanol-Tiempo y c) LiOH-Tiempo	69
3.25	Óptimos para maximizar mg/ μ L de biodiesel (diseño Box-Behnken)	70
3.26	Biodiesel producido a partir de a) aceite nuevo, b) aceite tratado, c) aceite sin tratamiento y c) aceite usado en papas fritas	71
3.27	Efecto del lavado convencional del biodiesel; a) primer lavado, b) separación de fases de primer lavado, c) segundo lavado d) separación de fases de segundo lavado	72
3.28	Efecto del lavado en seco del biodiesel; a) a partir de aceite nuevo, b) a partir de aceite tratado y c) a partir de aceite sin tratamiento	72
3.29	Cromatogramas biodiesel producido con aceite usado y tratado con tierras de blanqueo; a) sin lavado y b) con lavado en seco	73

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág
2.1	Tabulación de gramos de muestra, mL de alcohol y normalidad de la solución	35
2.2	Factores y niveles para el diseño Box-Behnken caso 1 y caso 2	38
2.3	Diseño Box-Behnken para transesterificación	41
3.1	Resultados de concentración de fósforo (ppm) y Oleico (%), (caso 1)	50
3.2	Resultados de concentración de fósforo (ppm) y Oleico (%), (caso 2)	54
3.3	Remoción de fósforo en diferentes aceites usados	58
3.4	Diseño factorial rendimiento en volumen	59
3.5	ANOVA de diseño factorial de mL de biodiesel	60
3.6	Diseño factorial mg/ μ L de metil ésteres	62
3.7	ANOVA de diseño factorial de mg de metil ésteres	63
3.8	Porcentaje de metil ésteres bajo diferentes condiciones de transesterificación	65
3.9	Diseño Box-Behnken para transesterificación	66
3.10	Resultados de Biodiesel a partir de diferentes aceites	70
3.11	Calidad del biodiesel después de lavado en seco	73

INTRODUCCIÓN

El biodiésel a partir de recursos renovables es uno de los combustibles alternativos más atractivos que se están desarrollando actualmente debido a sus bajas emisiones y sus características químicas deseables, además, el combustible biodiesel se puede usar en cualquier motor diesel convencional, a diferencia del combustible no renovable (Yaakob, 2013).

Los parámetros que afectan el rendimiento del biodiesel son: contenido de ácidos grasos libres, relación molar alcohol/aceite, tipo y concentración de catalizador, temperatura y tiempo de reacción (Verma y Sharma, 2016). El grado de refinado de la materia prima contribuye a la pureza y rendimiento del biodiesel. Los aceites o grasas normalmente contienen esteroides, fosfolípidos, ácidos grasos libres, agua. Hasta los aceites y grasas refinados contienen una pequeña cantidad de ácidos grasos libres y agua, los cuales afectan a la reacción de transesterificación de triglicéridos, afectando de este modo la calidad y el rendimiento de los productos finales (Atadashi *et al.*, 2010).

El origen del aceite de cocina usado determina la composición de ácidos grasos mientras que la duración a que fue expuesto al calentamiento, comida y oxígeno durante su uso y cocción determinan las propiedades físicas y químicas como es su viscosidad, contenido de agua, contenido de ácidos grasos libres, entre otras (Issariyakul y Dalai 2014).

Debido a las propiedades fisicoquímicas de las tierras de blanqueo, estas adsorben pigmentos de color, fosfolípidos procedentes del proceso de desgomado, metales, productos primarios (peróxidos e hidroperóxidos) y secundarios (aldehídos y cetonas) de oxidación (Haro *et al.*, 2014). Los procesos de adsorción también pueden usarse en la industria de aceite vegetal para la eliminación de ácidos grasos libres (Cren *et al.*, 2009; Cren y Meirelles, 2005, 2012).

El adsorbente de mayor utilización en el blanqueo de aceites es la arcilla activada ácida. Durante las últimas décadas, el proceso de blanqueo como etapa de la refinación ha ido más allá de la mera eliminación de color, y se ha constituido en un punto crítico de control, al reconocerse que además de pigmentos, en esta etapa son removidas otras impurezas, tales como jabones, trazas metálicas, fosfolípidos, productos de oxidación y poliaromáticos (Márquez *et al.*, 2012).

La norma EN 14214 establece un contenido máximo de fósforo en biodiesel de 10 ppm (0.001%). Van Gerpen *et al.* (2002) citado por Mendow *et al.* (2011), encontraron que el rendimiento del biodiesel se redujo en un 3-5% si el contenido de fósforo en el aceite era superior a 50 ppm.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado utilizando materiales adsorbentes, a fin de determinar las condiciones de trabajo que permitan maximizar rendimientos y alcanzar la calidad adecuada.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar el aceite de cocina usado realizando las técnicas de índice de acidez, ácidos grasos libres, índice de saponificación, determinación de fósforo, densidad y viscosidad.
- Determinar las mejores condiciones para el pre-tratamiento del aceite de cocina usado utilizando materiales adsorbentes, mediante un diseño Box-Behnken.
- Optimizar el proceso de transesterificación del aceite de cocina usado utilizando un diseño Box-Behnken, evaluar el rendimiento y la calidad del biodiesel mediante cromatografía de gases, y caracterizarlo mediante pruebas de viscosidad y densidad.
- Evaluar el efecto de los materiales adsorbentes en el rendimiento y calidad del biodiesel y comparar su efecto con aceite nuevo.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Biodiesel

El biodiesel es un combustible renovable derivado de aceites o grasas de origen vegetal o animal, el prefijo bio hace referencia a su naturaleza renovable y biológica, en contraste con el combustible diésel tradicional derivado del petróleo. Tiene propiedades físicas y químicas similares a las del diésel convencional, lo que permite su empleo directo en cualquier motor diésel sin necesidad de realizar modificaciones en el motor, el sistema de encendido o los inyectores de combustible. La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al biodiesel como un combustible compuesto de esteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites o grasas vegetales o animales (Castro *et al.*, 2007).

El 85 % de la necesidad energética del mundo se enfrenta a los combustibles fósiles. Además, alrededor del 40 % del consumo de energía fósil en todo el mundo se compone de petróleo a pesar de que mostró una disminución en 2009 debido a la recesión económica mundial. El combustible diesel es el producto petrolífero más consumido entre todos los destilados de petróleo, aunque su contribución a la contaminación atmosférica mundial es la más alta. Es una fuente importante de contaminantes atmosféricos como las listas de contenidos de NO_x, SO_x, CO, CO₂, partículas y VOCs (compuestos orgánicos volátiles) que tienen serios potenciales para dañar la salud de cualquier ser vivo (Rasimoglu y Temur, 2014).

El biodiesel es uno de los principales biocombustibles generados a nivel mundial. Entre el 2001 y el 2009, pasó de 959 millones de litros por año a 15,760 millones de litros al año. Para el 2020 el mercado del biodiesel proyecta generar 45,291 millones de litros por año. Las características del biodiesel son similares a las del diesel convencional; posee una viscosidad similar, un poder calorífico relativamente más bajo, un punto de inflamación y número de cetano más altos (Bulla *et al.*, 2014).

1.1.1 Producción de biodiesel

El biocombustible es obtenido mediante el proceso de esterificación o transesterificación empleando un alcohol (metanol o etanol). Sin embargo, la reacción en los procesos puede ser supercrítica o catalizada. Se conocen cinco tipos de catálisis: homogénea (ácida o básica), heterogénea (ácida o básica) y enzimática (Bulla *et al.*, 2014).

La ruta más común para la producción de biodiesel es la reacción de transesterificación, mostrada en la Figura 1.1. Este proceso implica varios parámetros críticos que influyen fuertemente en el rendimiento final, tales como la temperatura de reacción, relación molar alcohol/aceite, tipo de catalizador, tipo/estructura química del alcohol, cantidad/concentración de catalizador, tiempo de reacción y otros aspectos técnicos (sistema de calefacción, condiciones supercríticas y subcríticas, procesos de flujo continuo, etc.) (Martínez *et al.*, 2014).

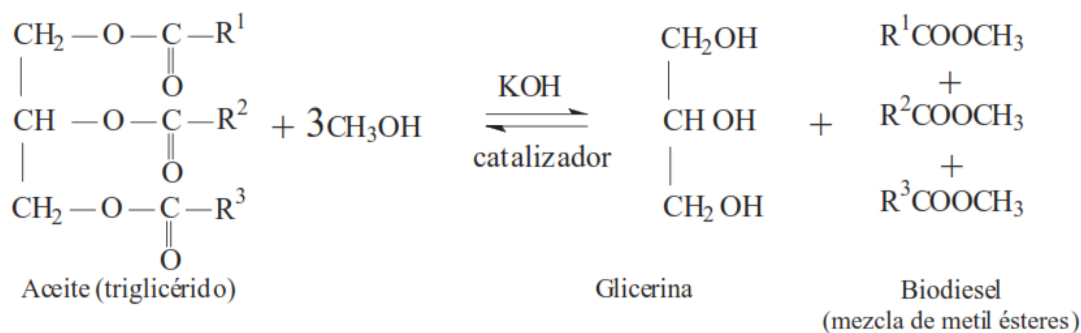


Figura 1.1 Transesterificación de triglicéridos (Torossi, 2006)

1.1.2 Esterificación de Fisher

El método más simple y más empleado en la obtención de ésteres, es la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico, llamada esterificación de Fisher; empleando un ácido Brönsted como catalizador, el más utilizado es el ácido sulfúrico. El principal

problema es la formación de desechos altamente ácidos, que generan un serio problema ambiental (Mazo *et al.*, 2007).

1.1.3 Transesterificación

La transesterificación involucra la reacción de materia prima de alcohol como metanol en presencia de un catalizador. La reacción puede hacer uso de catálisis homogénea o heterogénea, la elección dependerá de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite. Los parámetros que afectan el rendimiento del biodiesel son el contenido de ácidos grasos libres, relación molar alcohol aceite, tipo de catalizador y su concentración, temperatura de reacción y tiempo de reacción (Verma y Sharma, 2016).

En la práctica se necesitan más de tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido para que la reacción ocurra completamente. Si no se usa exceso de alcohol, el producto obtenido no será biodiesel puro: consistirá en una mezcla de biodiesel, triglicéridos sin reaccionar, y productos intermedios como los mono glicéridos y di glicéridos (Castro *et al.*, 2007).

Torossi (2006) precisa que la reacción de transesterificación puede ocurrir a 25 °C, y su incremento es directamente proporcional a la velocidad de reacción, sin embargo, posee un intervalo limitado por el punto de ebullición del metanol (65 °C) y por las reacciones secundarias de formación de jabones debiéndose mantenerse entre 25 y 65 °C.

1.1.4 Requerimientos para la transesterificación de aceites usados

La problemática de la transesterificación de aceites usados radica en que se necesitan temperaturas más altas, tiempos largos de reacción y es necesario que los reactivos sean anhidros para evitar que se produzcan reacciones secundarias, como la de saponificación. Si solo se emplea la esterificación con ácidos brondsted (sulfúricos y

sinfónicos), a pesar de resultar altos rendimientos en ésteres alquílicos, las reacciones son lentas, necesitando temperaturas mayores a 100 °C y más de 3 h para completar la conversión. Se ha encontrado que altas temperaturas y altas concentraciones de ácido pueden quemar el aceite, siendo ésta la causa del bajo rendimiento en la producción de biodiesel (Medina *et al.*, 2015).

1.2 Materia prima

Las materias primas contribuyen a una parte importante del costo de la producción de biodiesel y se clasifican principalmente en tres: aceites vegetales, aceites de cocina y grasas animales. Los aceites vegetales pueden ser comestibles tales como semilla de algodón, cacahuete, maíz, colza, soja, aceite de palma, girasol, coco, entre otros y no comestibles tales como jatropha, pongamia, semilla de caucho, algodón de seda, jojoba y aceite de castor. Sin embargo, las grasas animales pueden tener la siguiente forma; Sebo, manteca de cerdo y grasa amarilla, etc.

El grado de refinado de la materia prima contribuye mucho a la pureza y al rendimiento del biodiesel. Los aceites vegetales naturales y las grasas animales normalmente contienen esteroides, fosfolípidos, ácidos grasos libres, agua y otros contaminantes. Sin embargo, incluso los aceites y grasas refinados contienen una pequeña cantidad de ácidos grasos libres y agua. Éstos afectan a la reacción de transesterificación de triglicéridos y también interfieren con la separación y purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de otras impurezas afectando la calidad y el rendimiento de los productos finales de biodiesel (Atadashi *et al.*, 2010).

1.2.1 Efectos del calentamiento del aceite

Las propiedades del aceite usado de cocina dependen altamente en su origen e historia del aceite. El origen del aceite de cocina usado determina la composición de ácidos grasos mientras que la duración a que fue expuesto al calentamiento, comida

y oxígeno durante su uso y cocción determinan las propiedades físicas y químicas del aceite como es su viscosidad, contenido de agua, contenido de ácidos grasos libres (AGL's), etc. Una ventaja obvia de usar aceite de cocina respecto a otros aceites vegetales es su bajo precio (Issariyakul y Dalai, 2014).

1.2.2 Efecto del freído de alimentos

Cambios físicos y químicos ocurren durante este proceso, influyendo muchas variables, pero todas se incluyen en alguna de las distintas interacciones que se presentan entre los tres componentes básicos del freído: aceite-alimento-freidor. Badui (2006), precisa que en el freído ocurre un gran número de transformaciones. Las altas temperaturas provocan la deshidratación de los alimentos, parcial en el caso de carnes y casi total en el de botanas, lo que ocasiona la absorción de aceite en los espacios que deja el agua (en las papas llega hasta un 40 %).

El vapor generado favorece la hidrólisis de los triacilglicéridos y la liberación de ácidos grasos, de mono y diacilglicéridos y de glicerina; si el aceite es láurico, se generan jabones y si los ácidos libres son de cadena larga, actúan como espumantes y solubilizan los metales, facilitando la oxidación de los insaturados. Con la inclusión de oxígeno por efecto de la aireación se forman hidroperóxidos reactivos que provocan la síntesis de aldehídos, cetonas, ácidos, etcétera, con olores característicos de rancidez. El aceite, al ser un disolvente no polar, extrae los pigmentos y las vitaminas liposolubles y los vuelve más sensibles al calor y al oxígeno. Todos estos cambios se reflejan en un incremento de la viscosidad y de los ácidos grasos libres, generación de colores oscuros y espuma, reducción del índice de yodo, etc. (Badui, 2006).

1.3 Caracterización del aceite

Previo a la utilización de residuos grasos y/o aceites no convencionales en la producción de biodiesel, es necesario determinar sus propiedades fisicoquímicas

(contenido de ácidos grasos libres y humedad, principalmente), a fin de evitar la presencia de impurezas que interfieran en la reacción de transesterificación. Por esto, dichas materias primas, dependiendo de sus características, deben ser sometidas a un pretratamiento, el cual puede consistir en uno o más de los siguientes procesos: desgomado (eliminación de fosfolípidos), neutralización (eliminación de AGL's), esterificación ácida (formación de ésteres a partir de AGL cuando la acidez es mayor a 5 %), lavado (eliminar residuos de la neutralización) y secado. Para aceites reciclados, los métodos de pretratamiento más usados son: sedimentación, neutralización, cromatografía en columna y evaporación al vacío (Medina *et al.*, 2012).

1.3.1 Contenido de ácidos grasos libres (AGL's) y humedad en el aceite

Estos parámetros son fundamentales para determinar la viabilidad de la alcoholisis del aceite vegetal, dado que a altas concentraciones de alguno de ellos o de los dos, se favorece el proceso de saponificación. Se ha encontrado que con H₂SO₄ (1.43 % peso aceite) se reduce el contenido de AGL's de 14 % a 1 % en peso de aceite de jatrofa, se redujo la concentración de AGL's en aceite de tabaco de 35 % a menos de 2 % empleando H₂SO₄ (1 % y 2 % peso aceite). Por lo tanto, para obtener rendimientos altos el alcohol y catalizador deben ser anhidros (alcohol al 99 %; NaOH o KOH al 99 % de pureza), y el aceite se debe purificar o refinar para reducir el contenido de agua y AGL por debajo del 1 y 3 %, respectivamente (Rojas *et al.*, 2009).

La utilización de aceites con alto contenido de AGL's conduce al incremento del costo de purificación ya que los AGL's son saponificados por el catalizador alcalino homogéneo produciendo exceso de jabón (Ramírez *et al.*, 2011).

1.3.2 Índice de acidez del aceite

El índice de acidez indica la cantidad de ácidos grasos existentes en el biodiesel. Es un factor importante que determinar, ya que los ácidos grasos libres favorecen el

proceso de degradación del combustible y comprometen la vida del motor causando corrosión, formación de depósitos y ensuciamiento (García *et al.*, 2015).

El aceite vegetal debe poseer un bajo índice de acidez, menor o igual a 3.1 mg de KOH/g de aceite para un correcto proceso de transesterificación (Lafargue *et al.*, 2012).

1.3.3 Densidad y viscosidad de aceites vegetales

La densidad y la viscosidad de los aceites vegetales tienen valores más elevados que los del gasóleo de automoción para una misma temperatura. Dichos parámetros dependen mucho de la temperatura, con un precalentamiento apropiado pueden alcanzar valores similares a los del gasóleo de automoción a temperatura ambiente. Por lo tanto, es posible usar de modo eficiente aceites vegetales puros en motores diésel (Riba *et al.*, 2010).

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. En general, la viscosidad de los aceites desciende con un incremento en la insaturación y con un decrecimiento del peso molecular de sus ácidos grasos (Lawson, 1994, citado por Castro *et al.*, (2007)). Esta propiedad aumenta con la longitud de la cadena de ácidos grasos y disminuye con el aumento del número de insaturaciones (Magalães *et al.*, 2009, citado por Ramírez *et al.*, 2012)

Los triglicéridos que contienen los aceites vegetales están formados por moléculas muy largas, resultando en viscosidades elevadas y baja volatilidad en comparación con el gasóleo de automoción (Riba *et al.*, 2010). En las Figuras 1.2 y 1.3 se muestra el efecto de la temperatura en la viscosidad cinemática y la densidad, respectivamente, según el estudio de Riba *et al.*, (2010).

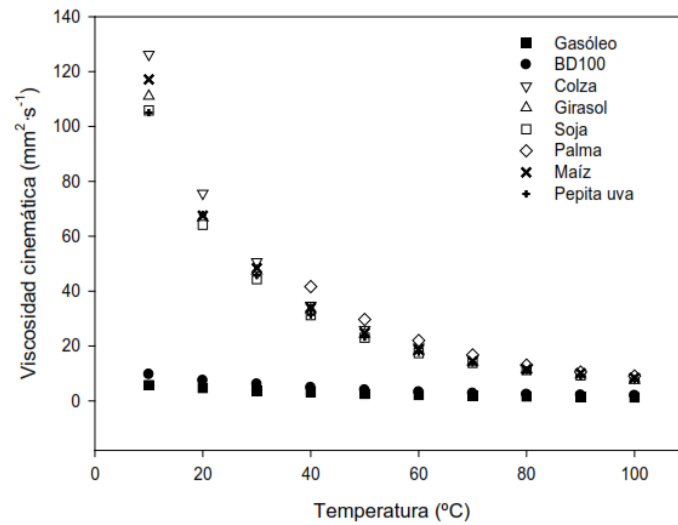


Figura 1.2 Gráfico de viscosidad cinemática de aceites contra temperatura (Riba *et al.*, 2010)

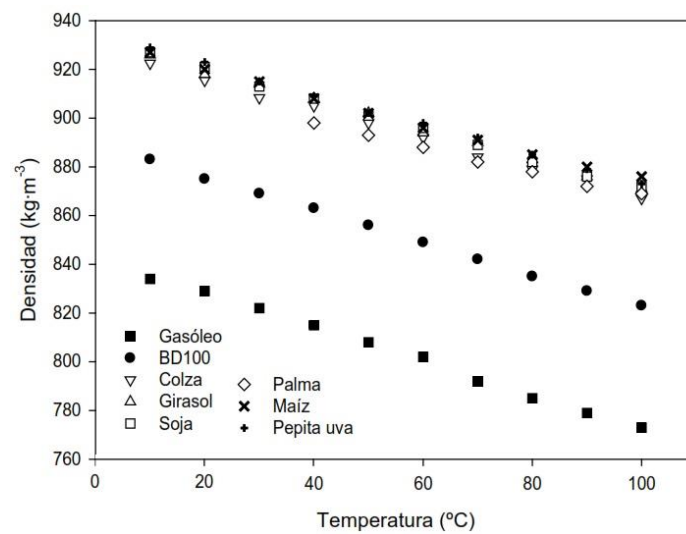


Figura 1.3 Gráfico de densidad de aceites contra temperatura (Riba *et al.*, 2010)

1.4 Aceite de maíz

El aceite de maíz usado en frituras está compuesto de seis ácidos grasos, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolenico. De todos ellos, el ácido linoleico es el que se encuentra en mayor cantidad con un valor de 51.12 % en peso. El contenido total de ácidos grasos saturados e insaturados es de 13.9 % y 84.3 % en peso, respectivamente (Ramírez *et al.*, 2011).

1.5 Tratamiento del aceite vegetal

Las principales etapas de la refinación de aceites vegetales comestibles son: desgomado, neutralización, blanqueo y desodorización. La decoloración o blanqueo de aceites comestibles se realiza con arcillas naturales o activadas con ácido. Arcillas de blanqueo, tierras de blanqueo y tierras del batán (fuller's earth) son los términos empleados para nombrar a ciertas arcillas minerales que son usadas para clarificar y reducir (mediante purificación por adsorción) el color intenso de las grasas y aceites. Debido a las propiedades fisicoquímicas de las tierras de blanqueo, éstas adsorben pigmentos de color (compuestos carotenoides), fosfolípidos procedentes del proceso de desgomado, metales, productos primarios (peróxidos e hidroperóxidos) y secundarios (aldehídos y cetonas) de oxidación, reteniendo además aceite sobre un 30% (Haro *et al.*, 2014).

1.5.1 Desgomado

Es la extracción acuosa de compuestos hidrosolubles, como proteínas, hidratos de carbono, agua y fosfátidos. Los fosfátidos en bajas concentraciones, provocan problemas en la refinación, además de que son muy sensibles a la oxidación y producen espuma en el producto terminado. No todos los aceites se someten al desgomado. Al aceite crudo se le añade de 2 a 3% de agua, se calienta entre 50 y 60°C y la fracción acuosa se separa por centrifugación; los fosfátidos se hidratan, esponjan y precipitan, sobre todo si se incrementa la temperatura, se recuperan y se deshidratan. Al producto resultante se le llama lecitina, su valor depende del fósforo, elemento que en promedio equivale a casi 4% de un fosfolípido puro (Badui, 2006).

1.5.2 Neutralización

Este tratamiento elimina ácidos grasos libres y monoacilglicéridos y los fosfolípidos residuales del desgomado. Entre mayor sea la cantidad de ácidos grasos libres, menor

será el rendimiento de la refinación. La neutralización es una saponificación con NaOH al 10-15 %, en la cantidad precisa para que sólo reaccione con ácidos libres, cuya concentración se determina previamente; un exceso de sosa saponificaría los triacilglicéridos. La neutralización se efectúa en forma continua o en sistemas discontinuos; la mezcla aceite/sosa se calienta entre 60 y 70 °C para acelerar la reacción y se produce una pasta jabonosa (*soap stock*) que se separa por una primera centrifugación y que se emplea en la fabricación de jabones, en la obtención de ácidos grasos y en la elaboración de alimento para ganado, después de neutralizarla con H₂SO₄. Los aceites bien neutralizados contienen menos del 0.1 % de ácidos grasos libres (como índice de acidez en términos del oleico) (Badui, 2006).

1.5.3 Decoloración

Este tratamiento se da a los aceites neutralizados y sirve para eliminar pigmentos (carotenoides, clorofila, y xantófilas), aunque en los pasos anteriores se extraen muchos de ellos. Es una adsorción que utiliza agentes adsorbentes, como tierra de diatomeas, arcillas neutras derivadas de la bentonita, arcillas ácidas activadas o carbón activado el cual es más efectivo, pero es muy caro; para lograr mejores resultados se mezclan arcillas neutras con 5 a 10 % de carbón activado (Badui, 2006).

1.6 Adsorción en aceites vegetales

La adsorción es un proceso químico complejo empleado en la refinación de aceites vegetales durante el cual las impurezas de aceite son eliminadas por materiales adsorbentes después de álcali o antes del refinado físico (Proctor y Brooks, 2005 citado por Silva *et al.*, 2013). Durante el blanqueo, se eliminan compuestos tales como fosfolípidos, colorantes, jabones, contaminantes y productos de peroxidación de lípidos para obtener características deseables en aceites comestibles (Zschau, 2001 citado por Silva *et al.*, 2013).

1.6.1 Materiales adsorbentes

El adsorbente de mayor utilización en el blanqueo de aceites es la arcilla activada ácida, que por sus propiedades fisicoquímicas ha aportado los mayores beneficios en esta etapa; no obstante, el único adsorbente empleado en cierta extensión con los aceites grasos es el carbón activado. Esta etapa se efectúa mediante un fenómeno de adsorción en el que la remoción de pigmentos, gomas o impurezas disueltos en el aceite, son adsorbidos sobre superficies de partículas de un material adsorbente.

Durante las últimas décadas, el proceso de blanqueo como etapa de la refinación ha ido más allá de la mera eliminación de color, y se ha constituido en un punto crítico de control, al reconocerse que además de pigmentos, en esta etapa son removidas otras impurezas, tales como jabones, trazas metálicas, fosfolípidos, productos de oxidación y poliaromáticos (Márquez *et al.*, 2012).

1.6.2 Tierras de blanqueo

Los adsorbentes activados como los aluminosilicatos hidratados, son comúnmente denominados tierras de blanqueo. Estos minerales son purificados y activados por medio de tratamientos ácidos originando un cambio en la estructura cristalina y un aumento en el área superficial y capacidad de adsorción (Rossi *et al.*, 2003, citado por González *et al.*, 2005). En México las tierras de blanqueo más utilizadas en la refinación del aceite de soja son las tierras Tonsil Optimun 320 FF (González *et al.*, 2005).

1.6.2.1 Tierras de blanqueo en aceites comestibles

La tierra de blanqueo activada es el adsorbente más común usado en el blanqueo de aceite comestible. Adsorbe preferentemente aquellos componentes que son de naturaleza catiónica o polar (Zschau, 2001, citado por Silva *et al.*, 2013). Además, los

procesos de adsorción también pueden usarse en la industria de aceite vegetal para la eliminación de ácidos grasos libres (Cren *et al.*, 2009; Cren y Meirelles, 2005, 2012).

1.6.2.2 Blanqueo por tierras de blanqueo

La eliminación completa de carotenos durante el blanqueo no es posible y tampoco es necesaria ya que estos componentes no son estables al calor y pueden degradarse durante la desodorización a alta temperatura (Gibon *et al.*, 2007). Parte de los pigmentos de color son físicamente adsorbidos por la tierra blanqueadora. Otros componentes están unidos químicamente a la arcilla blanqueadora a través de enlaces covalentes o iónicos (Gibon *et al.*, 2007; Taylor, 2005 citado por Silva *et al.*, 2014). Boki *et al.*, (1992) citado por (Silva *et al.*, 2014) encontraron que la adsorción del pigmento sobre los minerales de arcilla ocurre a través de la fisisorción.

1.7 Fósforo y color

Para evitar la fijación del color durante la etapa de desodorización, el blanqueo necesita reducir el fósforo y el hierro a niveles suficientemente bajos y minimizar los productos de oxidación. En el caso de los carotenos, no es necesaria la reducción total por blanqueo, ya que pueden descomponerse térmicamente durante la posterior desacidificación (denominada blanqueo por calor) (Gibon *et al.*, 2007).

Por lo general, el trabajo en el blanqueo es tratar con la eliminación de color/pigmentos por adsorción física en la superficie de tierra de blanqueo. Algunos autores han sugerido que la remoción de pigmentos y fosfolípidos se realiza mediante quimisorción y que la acidez de la tierra blanqueadora está relacionada con su capacidad de adsorción de pigmentos (Taylor, 2005 citado por Silva *et al.*, 2013).

1.8 Tierra de blanqueo Tonsil

La tierra blanqueante Tonsil® derivada de la bentonita mineral natural de arcilla tiene un efecto purificador. Está formado por una activación ácida de la bentonita, que cambia su estructura especial en capas: el intercambio de iones con los protones permite que entre más agua entre las capas y las oleadas minerales. La superficie activada y ampliada en gran medida puede unir todas las sustancias indeseadas de acompañamiento e impurezas del aceite (CLARIANT, 2017)

1.9 Reactivos

1.9.1 Alcohol

Los alcoholes alifáticos primarios y secundarios monohidroxilados (con 1-8 átomos de carbono) se utilizan principalmente en esta reacción. Sin embargo, también se usan ampliamente alcohol metílico y alcohol etílico para este propósito. Así, el etanol tiene las ventajas de ser derivado de fuentes agrícolas renovables. El etanol es también más soluble en aceite que el metanol, lo que mejora la transferencia de masa durante la reacción de transesterificación. Por otra parte, el biodiesel producido con etanol tiene menor punto de nubosidad que el producido con metanol, que aumenta la capacidad de almacenamiento del biodiesel (Yaakob *et al.*, 2013).

1.9.2 Relación molar alcohol: aceite vegetal

La relación molar es un parámetro muy importante en la influencia del rendimiento del biodiesel. Una relación molar de alcohol-aceite menor de 6:1 afectará la conversión de triglicéridos en ésteres metílicos. Mientras que una relación molar mayor a 12:1 puede disminuir el rendimiento. Debe notarse que la reacción de transesterificación es reversible por naturaleza y por lo tanto se requiere una gran cantidad de alcohol para mantener la reacción en dirección hacia adelante (Verma y Sharma, 2016).

1.9.3 Catalizadores

El catalizador se utiliza para acelerar la velocidad de reacción y obtener biodiesel de mejor calidad. Los catalizadores básicos se prefieren sobre el catalizador ácido, debido a su capacidad de completar la reacción a mayor velocidad, la necesidad de una temperatura de reacción más baja y su mayor rendimiento de conversión en comparación con los catalizadores ácidos.

Se utilizan diversos tipos de catalizadores básicos homogéneos para la transesterificación de aceite vegetal. Los más comunes entre éstos son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Se prefiere el uso de hidróxido de sodio como catalizador porque hace menos emulsificación, facilita la separación del glicerol y es de menor coste (Shahid y Jamal, 2011).

El hidróxido de litio tiene una gran capacidad para absorber anhídrido carbónico, formando carbonato de litio, lo que le convierte en purificador del aire en recintos cerrados, como es el caso de los vehículos espaciales. Las principales aplicaciones industriales del litio se encuentran en la fabricación de aleaciones ligeras con magnesio, también se emplea para la fabricación de pilas alcalinas de botón y pilas de hidruro de litio. La sal de litio más importante es el *estearato de litio* $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Li}]$, que se emplea como aditivo en los aceites lubricantes, para aumentar su viscosidad y mejorar sus propiedades lubricantes (Caselles *et al.*, 2015).

1.10 Parámetros físicos

1.10.1 Temperatura de reacción

Aunque la reacción de transesterificación puede realizarse a temperatura ambiente, el proceso está fuertemente influenciado por la temperatura de reacción, considerando que la ideal se encuentra a menudo cerca del punto de ebullición del alcohol. Sin

embargo, la reacción puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas, dependiendo de las propiedades físicas y químicas del aceite utilizado. Varios estudios informaron que de 50 a 70 °C es el rango de temperatura más adecuado, para obtener el mayor rendimiento de biodiesel (Yaakob *et al.*, 2013).

1.10.2 Intensidad del mezclado

A nivel laboratorio, la agitación magnética es la más comúnmente empleada. No se puede hablar de una velocidad óptima de agitación para la reacción, ya que mientras algunos autores reportan velocidades óptimas de 300 rpm, otros señalan que se logran mejores resultados a velocidades de 1100 rpm (Medina *et al.*, 2012).

1.10.3 Tiempo de reacción

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción, se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina. También se han encontrado altos rendimientos con velocidades de agitación de 360 y 600 rpm, esto se debe a que a velocidades superiores a 360 rpm se supera el valor mínimo del número de Reynolds de 10000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción (Rojas *et al.*, 2009).

1.11 Glicerina

En el caso de la producción de biodiesel, la glicerina es el principal subproducto y la calidad de la glicerina obtenida es fundamental a los fines de plantear un proceso de aprovechamiento de esta. Actualmente se conocen distintas aplicaciones posibles para la glicerina y sus derivados, que se comercializan según sus grados de calidad; pero no existen aún propuestas de usos definidas para la glicerina obtenida como subproducto del biodiesel, debido a que en general, ésta no cumple el estándar mínimo

de calidad y su costo de purificación conduce a un producto económicamente poco viable.

Debido a la baja solubilidad de la glicerina en los metil ésteres, la separación en general ocurre rápidamente y puede llevarse a cabo por diferentes métodos, como ser: decantación o centrifugación. Los demás componentes de esta misma fase son: metanol no reaccionado, la mayor parte del catalizador utilizado y los jabones formados por la reacción entre los ácidos grasos libres y el hidróxido de sodio (Aimaretti *et al.*, 2008).

1.11.1 Glicerina en el biodiesel

La glicerina libre indica presencia de glicerol residual en el biodiesel, debido a deficiencia en su lavado o purificación, la cual asociada a la presencia de tri-di- y monoacilgliceroles es responsable de la formación de depósitos de carbón en el motor debido a su combustión incompleta (García *et al.*, 2015). La glicerina total indica presencia de glicerol residual y de mono, di y triglicéridos, debido a una transesterificación incompleta (Sevilla, 2007 citado por Ramírez *et al.*, 2012).

Recientemente, se ha presentado una alternativa para la neutralización del biodiesel, usando agua acidificada con dióxido de carbono. Además, una baja corrosividad de este ácido presenta la ventaja que, al acidificar la glicerina para neutralizarla, el ácido carbónico disuelto se desprende como dióxido de carbono (Querini, 2011).

1.12 Purificación del biodiesel

1.12.1 Lavado de biodiesel

El biodiesel obtenido es lavado para remover por etapas el glicerol, catalizador, material saponificado y exceso de alcohol (Castillo *et al.*, 2011). El agua de lavado

constituye el agua residual proveniente del proceso de producción del biodiesel, la cual contiene grasas y aceites, catalizador básico, sales, jabones, trazas de glicerol y metanol. En consecuencia, el agua del lavado se debe someter a un proceso de tratamiento antes de ser devuelta al ambiente (Patiño *et al.*, 2011).

1.12.1.1 Ozonización y aplicación electroquímica

Las tecnologías de ozonización y oxidación electroquímica podrían ser empleadas para el tratamiento de las aguas de lavado de la producción de biodiesel como tratamientos previos a un proceso biológico ya que aumenta la biodegradabilidad de esta clase de agua residual al disminuir las cargas contaminantes, especialmente el contenido de metanol, en corto tiempo, posibilitando el tratamiento con microorganismos (Patiño *et al.*, 2011).

1.12.2 Destilación

Para la purificación del biodiesel, existe una solución conocida que permite eliminar en forma parcialmente total, los glucósidos esteroides, mono-, di- y triglicéridos, y pigmentos, que es la destilación. Debe realizarse en alto vacío para evitar la descomposición y conduce a una merma de aproximadamente 3 % (Querini, 2011).

1.12.3 Lavado en seco

La reducción de las impurezas en el biodiesel se puede conseguir aplicando etapas de purificación adicionales, después de la decantación. Tradicionalmente, el método más utilizado es el lavado en húmedo, que consiste en el uso de agua caliente debido a la alta solubilidad de estos contaminantes en el agua, junto con el bajo costo, la simplicidad, la eficiencia y la abundancia. La desventaja del método, además de la formación de la emulsión, es que impide la separación de ésteres y permite la formación de ácidos grasos libres y jabón, además del gran volumen de aguas

residuales generado. En este último caso, se puede eludir mediante la aplicación de métodos de purificación en seco que no utilizan agua para lavar el biodiesel (García *et al.*, 2015).

1.12.4 Almidón como adsorbente

Estudios de la literatura informan de que se han usado diferentes adsorbentes para la purificación de biodiésel. Faccini (2008) utilizó adsorbentes comerciales tales como Magnesol®, Amberlite BD10 DRY®, Purolite PD 206 y sílice. La celulosa y el almidón son materiales baratos, abundantes, procedentes de fuentes renovables, biodegradables, no tóxicos, biocompatibles y tienen gran potencial para emplearse como adsorbentes naturales en la purificación de biodiesel (García *et al.*, 2015).

1.12.4.1 Ventajas de usar almidón

El uso de adsorbentes naturales y biodegradables (celulosa y almidón) es interesante para su aplicación en el proceso de preparación del biodiésel, debido a la eficacia de la eliminación de contaminantes y principalmente al hecho de que esta etapa de purificación puede ser llevada a cabo a temperatura ambiente evitando el calentamiento del biodiesel, evitando la generación de subproductos por la degradación térmica del biodiesel (García *et al.*, 2015).

1.12.5 Secado y humedad del biodiesel

El secado es determinado por el calor del lavado del combustible aproximadamente a 110 °C en un recipiente abierto hasta que no haya más vapor del combustible. Luego es llevado a temperatura ambiente, el biodiesel puro es colectado y almacenado en un embudo de separación (Castillo *et al.*, 2011).

Castro *et al.*, (2007) indican qué técnicas inadecuadas de secado del biodiesel o contacto con agua durante el transporte pueden afectar su calidad; el biodiesel es muy higroscópico y puede absorber agua si es almacenado en contacto con el aire húmedo, o durante las operaciones de carga y descarga, por lo que es recomendable almacenarlo bajo una atmósfera inerte (nitrógeno) o tener tanques con techo flotante (Arteaga *et al.*, 2010).

1.13 Propiedades del biodiesel

1.13.1 Viscosidad del biodiesel

La norma ASTM establece que de 1.9 a 6 mm²/s es el rango para la viscosidad cinemática del biodiesel (Ramírez *et al.*, 2012). Al respecto en la investigación de (Nazario 2005, citado por Ramírez *et al.*, 2012) se menciona que la viscosidad cinemática como el índice de cetano del biodiesel no depende del proceso de producción sino del aceite de origen lo que concuerda con lo estipulado con Ribeiro (2007), que además precisa que la viscosidad y el índice de cetano del biodiesel aumentan con el tamaño de la cadena carbónica; así como del nivel de instauración del aceite de origen y el que proviene de un aceite insaturado tiene un valor medio (Castro *et al.*, 2007 citado por Ramírez *et al.*, 2012).

1.13.1.1 Efecto de la viscosidad del biodiesel en motores

Esta es una propiedad crítica porque afecta el comportamiento de la inyección de combustible en los motores. En general, una mayor viscosidad conduce a una atomización de combustible más pobre. La alta viscosidad puede causar tamaños de gotas más grandes, vaporización más pobre, ángulo de pulverización de inyección más estrecho y mayor penetración en el cilindro del aerosol de combustible. La viscosidad del biodiesel es típicamente más alta que la del diesel de petróleo, a menudo por el factor de dos. Se ha observado un alto grado de correlación entre la densidad del

biodiesel y la viscosidad en la bibliografía, con una mayor densidad que conduce a una menor viscosidad (Kent *et al.*, 2012).

1.13.2 Densidad del biodiesel

La densidad de combustible es una propiedad clave que afecta el rendimiento del motor. Porque las bombas de inyección de combustible miden el combustible en volumen, no en masa, se inyecta una mayor o menor cantidad de combustible dependiendo de su densidad (Kent *et al.*, 2012).

1.13.3 Poder calorífico del biodiesel

Mittelbach (1996) indica que el poder calorífico depende del aceite utilizado más no del proceso de producción, reporta que la grasa refinada de pollo tiene un poder calorífico de 39.8 MJ/kg. El poder calorífico tiene un comportamiento similar al rendimiento en función de la temperatura y tiempo de transesterificación, y presenta una variación no tan marcada entre cada tratamiento oscilando entre 37.5 MJ/kg y 40.2 MJ/kg, por lo que el efecto de la temperatura y tiempo está supeditado al tipo de grasa a utilizar (Arteaga *et al.*, 2010).

Los valores de calentamiento para el biodiesel (39-41 MJ/Kg) son ligeramente más bajos que para la gasolina (46 MJ/Kg), petrodiesel (43 MJ/Kg), o petróleo (42 MJ/Kg), pero más alto que el de carbón (32-37 MJ/Kg). El biodiesel es no flamable y, al contrario del petrodiesel, es no explosivo, con punto de inflamación de 423 K para el biodiesel comparado con 337 K para el petrodiesel (Demirbas, 2009).

1.13.4 Propiedades de flujo en frío

El biodiesel se congela a temperaturas más altas que el diésel convencional. Todas las propiedades de flujo en frío del combustible (punto de taponamiento de los filtros,

punto de niebla, punto de escurrimiento) son superiores a las del diésel, lo que significa que a bajas temperaturas los motores con biodiesel pueden tener dificultades para arrancar, ya que el biodiesel se espesa y forma cristales sólidos, básicamente de grasas saturadas.

De igual manera, a temperaturas relativamente bajas, la viscosidad del combustible también incrementa, pudiendo causar estrés en las bombas de combustible y el sistema de inyección. Estas propiedades de flujo a bajas temperaturas dependen de la materia prima con la que se fabricó el biodiesel. Así, si la materia prima es un aceite como el de girasol o de colza, su punto de fusión será menor que si fuera de manteca, o de aceite de palma (grasas sólidas a temperatura ambiente) (Castro *et al.*, 2007).

El biodiesel contiene ésteres acílicos grasos saturados en cantidades considerables. Son principalmente responsables de altas temperaturas de CP (punto de enturbiamiento), PP (punto de vaciado) y CFPP (temperatura de conexión del filtro en frío). El punto de nube es la temperatura por la cual el material lipídico líquido comienza a tener un aspecto turbio porque los ésteres saturados se solidifican y se cristalizan.

La temperatura más baja a la que puede seguir fluyendo se llama como punto de fluidez. El punto de conexión del filtro frío se define como la temperatura más alta a la cual una cantidad dada de una muestra de combustible enfriada bajo ciertas condiciones experimentales no puede pasar a través de un filtro estándar en un tiempo específico (Rasimoglu y Temur, 2014).

1.13.4.1 Ventajas y desventajas de las propiedades de flujo en frío

Un problema importante es que no es posible obtener una muestra de biodiesel que tenga propiedades favorables de flujo en frío sin causar un efecto negativo en otra propiedad. La razón es que las características del biodiesel, como las propiedades de flujo en frío, la viscosidad cinemática y la densidad, se mejoran con el aumento del

contenido de ácidos grasos insaturados, mientras que otras, como el número de cetano y la estabilidad oxidativa, mejoran con el creciente contenido de ácidos grasos saturados (Rasimoglu y Temur, 2014).

1.13.5 Alcalinidad combinada

La alcalinidad combinada es una medida indirecta de la cantidad de sodio en el biodiesel. La contaminación de sodio es causada por el uso de catalizadores en el proceso de producción de biodiesel en forma de NaOH. Este sodio en forma de iones provoca la formación de jabones insolubles que generan depósitos del motor y, además, pueden catalizar las reacciones de polimerización. Aumentar la cantidad de adsorbentes disminuye la alcalinidad combinada. Es importante destacar que, para la alcalinidad combinada, no hay un máximo y/o mínimo estipulado por las normas (García *et al.*, 2015).

1.13.6 Índice de acidez en el biodiesel

El índice de acidez indica la cantidad de ácidos grasos existentes en el biodiesel. Es un factor importante que determinar, ya que los ácidos grasos libres favorecen el proceso de degradación del combustible y comprometen la vida del motor causando corrosión, formación de depósitos y ensuciamiento (García *et al.*, 2015).

1.14 Cromatografía

La unión de Química Pura y Aplicada (IUPAC), define a la cromatografía como: “método físico de separación, en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una estacionaria (fase estacionaria) y otra que se mueve (fase móvil) en una dirección definida” (L. S. Ettre, “Nomenclature for Chromatography”, *Pure & Appl. Chem.*, 65(4) (1993) 819-872, citado por Gary 2009).

Los dos tipos de cromatografía principales son la de gases (GC) y la de líquidos (LC). En la cromatografía de gases se separan sustancias gaseosas con base a su adsorción o partición en una fase estacionaria o partir de una fase gaseosa. La cromatografía de líquidos comprende técnicas como la de exclusión de tamaño (separación basada en el tamaño molecular), de intercambio iónico (separación basada en cargas eléctricas) y de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, high-performance liquid chromatography), basada en la adsorción o separación de una fase líquida (Gary 2009).

1.14.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC) es una de las técnicas más versátiles y ubicuas en los laboratorios, y se emplea en la determinación de compuestos orgánicos. Por ejemplo, la separación de benceno y ciclohexano es extremadamente sencilla mediante cromatografía de gases, pero casi imposible con destilación convencional. Hay dos clases de cromatografía de gases: gas-sólido (de adsorción) y gas-líquido (de partición). De ellas, la más importante es la cromatografía de gas-líquido (GLC), usada en la forma de una columna capilar (Gary 2009).

1.15 Antecedentes

Lafargue *et al.*, (2012) compararon las propiedades físicas del aceite de *Jatropha L.* refinado (desgomado y neutralizado) respecto al aceite crudo y observaron que la viscosidad cinemática disminuye en un 3.8% para 40 °C, mientras que para 100 °C disminuye en un 1%, el índice de viscosidad aumenta en el aceite refinado, por lo que experimentara menor variación de su viscosidad respecto al cambio de temperatura. La densidad del aceite prácticamente no varía durante la refinación. Por su parte las propiedades químicas tuvieron una variación significativa. El índice de acidez disminuyó con la refinación hasta una magnitud de 0.21 mg KOH/g aceite, siendo este adecuado para la fabricación de biodiesel y bio lubricantes.

Márquez *et al.*, (2012) utilizaron como materiales adsorbentes una arcilla activada acida comercial Tonsil y carbones activados de diferentes orígenes durante la etapa de blanqueo de un proceso convencional de refinación física de aceite de palma. El carbón C-1 fue el que removió la mayor cantidad de carotenos y fósforo: 45.07% y 82.20% respectivamente a la concentración de 0.5% en peso. La remoción de fósforo con un porcentaje de 90.67% y la disminución de carotenos removidos con un 34.23% se realizó con una combinación de 0.5% en peso (5% carbono y 95% de arcilla).

Nazim y Temelli (2013) investigaron los efectos de los parámetros de reacción en la transesterificación de aceite usado de maíz, carga enzimática (5-15%), temperatura (40-60 °C), relación molar aceite:metanol (1:3-1:9), presión (10-30 MPa), y tiempo (1-8 h) sobre lipasa inmovilizada. El contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenido a 60 °C fue 81 %, mientras que fue 79 % a 50 °C, y 59.0 % a 40 °C en 8 h. Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar el contenido más alto de ésteres metílicos de ácidos grasos a 60 °C fue 4 h, mientras que fue 8 h a 50 C. por lo tanto, 60 C fue elegido como la temperatura para las reacciones posteriores. La formación de ésteres metílicos de ácidos grasos incrementó con el aumento de la relación molar del sustrato de 1:3 a 1:6 significativamente; sin embargo, decreció con un incremento de la relación molar del sustrato a 1:9.

Silva *et al.*, (2013) reportaron que la adsorción de fósforo por tierras de blanqueo activadas es más rápida que la adsorción de carotenos y alcanzó el equilibrio en menos de 25 min de tiempo de contacto. La tierra de blanqueo adsorbe preferentemente moléculas catiónicas y polares, tales como fosfolípidos (Zschau, 2001 citado por Silva *et al.*, 2013). Con respecto a la influencia de la temperatura, para los carotenos existe una clara tendencia a mejorar la eliminación con temperaturas más altas. En el caso de adsorción de fósforo, la influencia de la temperatura en el porcentaje de remoción es menos importante, con valores de remoción similares en todo el rango de temperaturas investigadas. En las condiciones ensayadas, fue posible alcanzar una eliminación de hasta el 99% de ambos compuestos.

Yang *et al.*, (2014) investigaron la formación de TFA en aceite de maíz durante la fritura de filete de pollo, midieron y compararon la composición de ácidos grasos del aceite de fritura y el aceite extraído frito de filete de pollo. Hubo una relación lineal entre las cantidades de ácidos grasos trans C18:1 y el número de ciclos de fritura, y no hubo diferencias estadísticamente significativas entre diferentes números de ciclos de fritura en todos los lotes para ácidos grasos trans y ácidos grasos C18:3 trans en varios aceites comestibles. Después de 12 ciclos de fritura a 170 °C, ácidos grasos trans en aceite de freír se compararon con los de las muestras de aceite calentado, las cuales se calentaron a 170 °C por 2 h sin alimentos. Las cantidades de ácidos grasos trans C18:1, ácidos grasos trans C18:2 y ácidos grasos trans C18:3 en el aceite de maíz no tratado fueron 0.06 g/100g, 0.89 g/100g y 0.17 g/100g, respectivamente, mientras que sus cantidades se convirtieron 0.05 g/100g, 0.56 g/100g y 0.09 g/100g después de 12 ciclos de fritura. En el caso de 2 horas de calentamiento a 170 °C, las cantidades de ácidos grasos trans C18:1, ácidos grasos trans C18: 2 y ácidos grasos trans C18: 3 fueron 0.07 g/100g, 0.91 g/100g y 0.17 g/100g.

López *et al.*, (2015a) obtuvieron biodiesel mediante esterificación y transesterificación de aceite de café gastado utilizando KOH 5% en peso como catalizador, un tiempo de reacción de 20 min a una temperatura de 58 °C, obteniendo un rendimiento de biodiesel de 71.25%.

Rasimoglu y Temur (2014) produjeron biodiesel con aceite de maíz, utilizando alcohol metílico con una pureza del 99.8%, hidróxido de potasio anhídrido con 99.98% de pureza como catalizador. La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio con camisa de 500 ml. Después de 10 min desde el comienzo de la reacción, el proceso de transesterificación se completó de manera significativa y no se observó ningún cambio en las propiedades de flujo en frío del contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos. Mientras que un aumento en la cantidad de alcohol aumentó la cantidad de productos de éster de acuerdo con el principio de Le Chatelier

al principio de la reacción, cantidades más altas de alcohol provocaron una disminución en la formación de éster en etapas posteriores de la reacción.

Un aumento en la cantidad de catalizador disminuye la conversión de la reacción de transesterificación después de una relación de catalizador máxima. Además, el catalizador en exceso dio como resultado una mayor saponificación entre KOH y triglicéridos al causar una reducción en el rendimiento de éster metílico.

Tiempos de reacción superiores a 10 min, temperaturas de reacción superiores a 20°C y velocidades de agitación superiores a 300 rpm no tienen un efecto considerable sobre la reacción de transesterificación en términos de las propiedades de flujo en frío del biodiesel.

Silva *et al.*, (2014) ensayaron un procedimiento de blanqueo utilizando dos tipos de tierra de blanqueo; natural (NBE) y activada (ABE) en tres concentraciones diferentes: 0,5, 1,5 y 3,0%. Se obtuvieron contenidos de fósforo y hierro inferiores a 3.0 y 0.3 mg/kg, respectivamente, por ambas tierras blanqueadoras cuando se utilizó un 3.0%. ABE conduce a una mejor reducción de fósforo, especialmente cuando se utilizan pequeñas cantidades de tierra blanqueadora. Sin embargo, aumentando la cantidad, este efecto se vuelve menos importante, y el contenido de fósforo obtenido utilizando cada tierra de blanqueo es bastante similar.

Bilgin *et al.*, (2015) transesterificaron aceite de cocina usando hidróxido de sodio como catalizador y metanol como alcohol. De acuerdo con los resultados, los parámetros de reacción que dan la viscosidad cinemática más baja de 4.387 cSt fueron determinados como 1.25% de concentración de catalizador, 70 °C temperatura de reacción, 120 min tiempo de reacción y relación molar alcohol aceite 12:1.

García *et al.*, (2015) utilizaron almidón de arroz para el lavado en seco del biodiesel, el proceso se llevó a cabo añadiendo adsorbentes al 1%, 2%, 5% y 10% (p/v) con

respecto al biodiesel y la mezcla permaneció bajo agitación constante durante 10 min a 25°C y 150 rpm. Las muestras de biodiesel antes y después de los procesos de purificación seca y húmeda se caracterizaron con respecto al índice de acidez (EN 14104), alcalinidad combinada (método AOCS Cc 17-19), glicerina libre y turbidez.

López *et al.*, (2015b) evaluaron la obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado, evaluando tres relaciones molares metanol:aceite, 6:1, 9:1 y 12:1, dos catalizadores KOH y NaOH y dos porcentajes de catalizador 1 % y 2 %. Las mejores condiciones para NaOH y KOH como catalizadores se obtuvieron cuando el porcentaje de catalizador fue 1 % y la relación molar alcohol:aceite fue 12:1. En estas condiciones se obtuvo una conversión del 64.1 %, un rendimiento de 98 % y un porcentaje de metil ésteres de 99.1 % cuando el catalizador fue NaOH. Con KOH la conversión fue 63.2 %; el rendimiento 88 % y el porcentaje de metil ésteres 98.4 %.

Verma y Sharma (2016) realizaron una revisión, la cual revela que para una óptima producción de biodiesel la temperatura de reacción debe ser en un rango de 50-60 °C, la relación molar alcohol aceite debe ser entre 6:1 y 12:1 con el uso de un catalizador alcalino con una concentración 1 % en peso, donde el tiempo óptimo de reacción para el proceso de transesterificación es 120 min.

Morales *et al.*, (2016) obtuvieron biodiesel empleando adsorción selectiva, a partir de aceites residuales. Se realizó un pretratamiento que consistió en un desgomado físico y químico, determinándose mediante análisis experimental que el desgomado físico utilizando agente desgomante y tierra de blanqueo Tonsil, presentó mejores resultados en la disminución de fósforo, cual permitió continuar con la transesterificación aplicando un diseño de experimental determinando que el tiempo de operación de 125 min, 2 % en peso de catalizador y relación molar 1:6 se obtuvo un rendimiento de 98 % de formación de metil ésteres.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología realizada en esta investigación se presenta de manera resumida en la Figura 2.1.

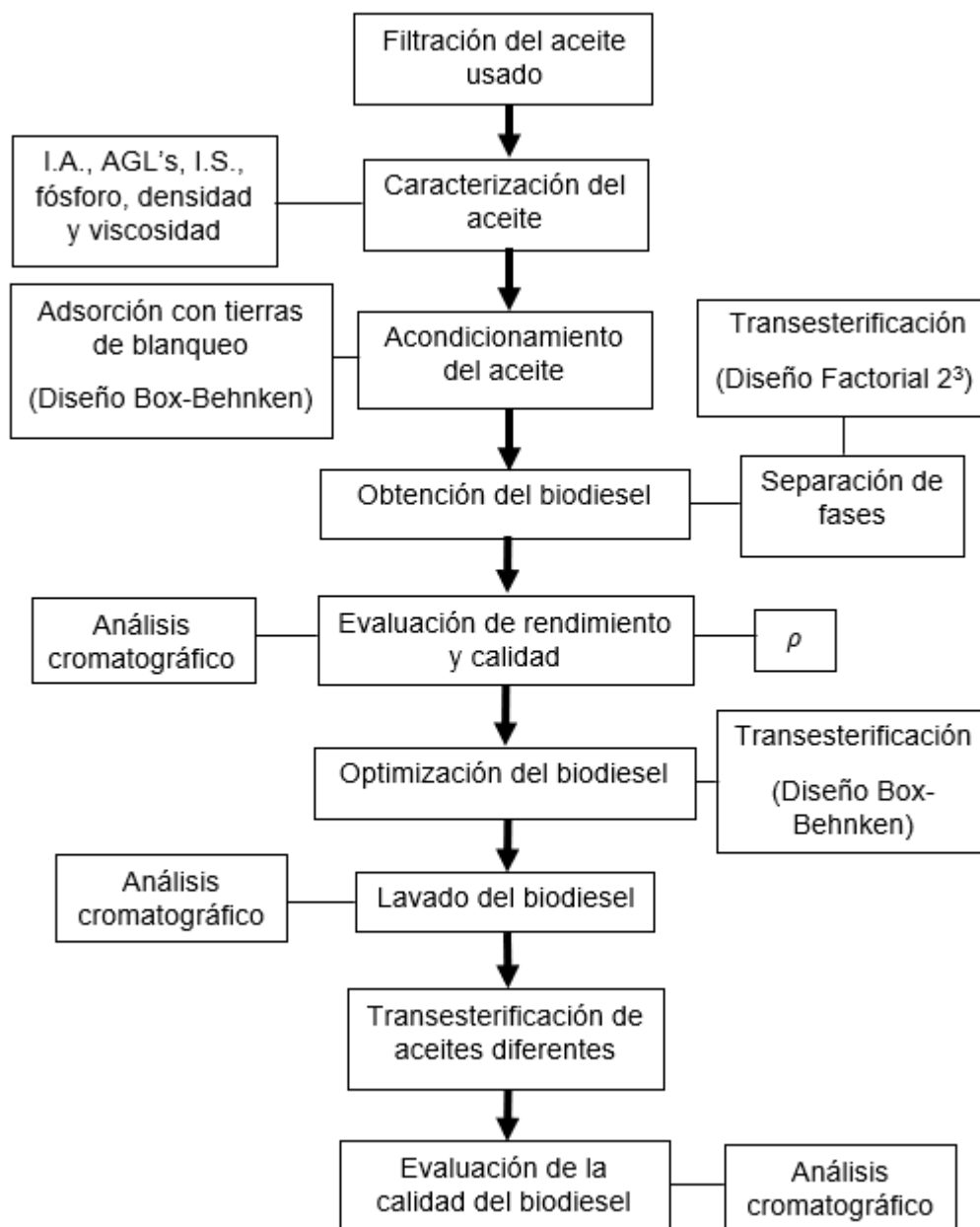


Figura 2.1 Metodología para la optimización de producción de biodiesel

2.1 Obtención del aceite de cocina usado

En este proyecto se investigó la viabilidad de usar aceite de cocina usado para la obtención de biodiesel. El aceite usado que se estudió en este proyecto es aceite de maíz de la marca PATRONA, el cual fue recolectado en diferentes locales de comida frita del mercado Morelos de Cd. Mendoza, Ver. La cantidad recolectada para la investigación fueron 15 L.

2.2 Acondicionamiento del aceite

El aceite recolectado contenía restos de comida por lo que antes de iniciar con la etapa de obtención de biodiesel, se debió darle un acondicionamiento que consistió en filtrarlo y posteriormente homogenizarlo para asegurar resultados representativos.

2.2.1 Filtración del aceite usado

Debido a la densidad y viscosidad del aceite fue necesario llevar a cabo una filtración al vacío en el laboratorio de química analítica que se encuentra en el Instituto Tecnológico de Orizaba. Con la ayuda del vacío se pudo disminuir el tiempo de filtración, siendo éste de aproximadamente 1 L/h. Los materiales utilizados fueron un embudo buchner, un matraz kitazato de 1000 mL y papel filtro. Cabe mencionar que el papel filtro era reemplazado después de filtrar cada litro de aceite debido a que los restos de comida saturaban el filtro y disminuía el flujo de aceite.

2.2.2 Homogenización del aceite usado

Para la homogenización del aceite usado se utilizó un recipiente de 20 L en el cual se depositaron los 15 L de aceite una vez filtrados. El espacio extra del recipiente permitió que se pudiera agitar y obtener una mezcla uniforme del aceite filtrado.

2.3 Caracterización del aceite

Fue indispensable que la caracterización se realizara tanto al aceite usado como a aceite nuevo, ya que esto proporcionó datos de referencia para comparar la eficiencia y calidad del biodiesel obtenido con cada uno de éstos.

2.3.1 Viscosidad

Se determinó la viscosidad absoluta utilizando un viscosímetro Stormer ubicado en el laboratorio de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Orizaba. Este viscosímetro se calibró en cada prueba, ya que al limpiar el equipo se baja la canasta donde se coloca la muestra (cilindro fijo) y antes de agregar la muestra de aceite debía asegurarse que no existiera rozamiento entre el cilindro móvil y el cilindro fijo. La viscosidad se determinó por triplicado a 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 °C usando un termómetro bimetálico para observar la temperatura de la muestra. El cálculo de la viscosidad absoluta se estimó mediante la Ecuación 2.1.

$$\text{Viscosidad absoluta} = 1.407 * t - 5.5 \quad (2.1)$$

Donde t es el tiempo (s) que tarda en dar 100 revoluciones el cilindro del viscosímetro.

2.3.2 Densidad

Se determinó la densidad utilizando un densímetro digital marca Anton Paar ubicado en el laboratorio de Plantas Piloto del Instituto Tecnológico de Orizaba.

La ventaja de usar este dispositivo es que solo se requiere aproximadamente 2 mL de muestra, los cuales se inyectan con cualquier jeringa (sin aguja), se programa la temperatura a la que se desea determinar la densidad de la muestra y dependiendo de la temperatura elegida puede tardar en alcanzarla desde 5 hasta 60 min. Las determinaciones se realizaron a 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 °C.

2.3.3 Determinación de ácidos grasos libres

La determinación de ácidos grasos libres se realizó de acuerdo con el método oficial AOCS Ca 5a-40. Se agregaron a un matraz Erlenmeyer los gramos de muestra que recomienda el método, se agregaron 50 mL de alcohol neutralizado con hidróxido de sodio, se agitó la mezcla y se agregaron 2 mL de indicador fenolftaleína, después se procedió a titular con solución de NaOH 0.0997 M hasta el vire. Para el cálculo de % AGL oleico y linoleico se utilizaron las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$\% \text{ AGL (oleico)} = \frac{\text{mL de alcalí} * M * 28.2}{\text{g de muestra}} \quad (2.2)$$

$$\% \text{ AGL (palmitico)} = \frac{\text{mL de alcalí} * M * 25.6}{\text{g de muestra}} \quad (2.3)$$

2.3.4 Determinación del Índice de acidez

El índice de acidez es la cantidad en mg de KOH necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de aceite o grasa. La cantidad de muestra, alcohol y normalidad de la solución empleada fue seleccionada de acuerdo a la Tabla 2.1 que propone la NMX-F-101-1987. Se pesó la muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregaron 50 mL de alcohol y se tituló con solución de KOH.

Tabla 2.1 Tabulación de gramos de muestra, mL de alcohol y normalidad de la solución

Ácidos Grasos Libres (%)	Muestra (g)	Alcohol (mL)	Normalidad de la Solución
0.0 a 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1
0.2 a 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1
1.0 a 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25

2.3.5 Determinación del Índice de saponificación

El índice de saponificación es la cantidad de KOH expresado en mg necesarios para saponificar un gramo de aceite o grasa. Las determinaciones se realizaron conforme al método oficial AOCS Cd-3-25, por triplicado.

La preparación de soluciones para la determinación fue la siguiente:

Preparar 250 ml de solución de HCl 0.5 M partiendo de HCl concentrado. Preparar 500 ml de KOH en solución de alcohol, para esto, pesar 17 g de KOH y verterlos a un matraz volumétrico de 500 mL, adicionar 10 mL de agua destilada y diluir con etanol al 96%. Pesar los gramos de muestra que indican en el método oficial, según el índice de saponificación esperado. En este caso fueron aproximadamente 2 g por lo que se agregaron 25 mL de solución alcohólica de KOH. Conectar un condensador de serpentín y llevar a reflujo durante 1 h, agregar 1 ml de indicador fenolftaleína y titular en caliente con HCl 0.5 M hasta el vire.

Para realizar los cálculos correspondientes se procedió a sustituir en la Ecuación 2.4.

$$\text{Valor de saponificación} = \frac{(B-S)*M}{W} * 56.1 \quad (2.4)$$

Donde; B es el volumen (mL) de HCl requerido para titular el blanco, S es el volumen (mL) de HCl requerido para titular la muestra, M es la molaridad de la solución de HCl y W es la masa (g) del aceite.

2.3.6 Determinación del % de humedad

La determinación de humedad es muy importante debido a que si el aceite contenía un valor mayor a 1% debería someterse a secado. Para esta determinación se utilizó una termobalanza ADAM EQUIPMENT AMB-50 ubicada en el laboratorio de química analítica del Instituto Tecnológico de Orizaba. La utilización de este equipo solo requiere de mínimo 1 g de muestra, y el tiempo que requiere es de aproximadamente 5 min, aun así, las determinaciones para los aceites nuevo y usado se realizaron por triplicado.

2.3.7 Determinación de fósforo

Se realizó mediante la técnica oficial AOCS Ca 12-55 El procedimiento para la determinación de fósforo se presenta a continuación:

Se pesaron aproximadamente 3 g de aceite y se agregaron 0.5 g de ZnO a cada uno de los crisoles con aceite. Los crisoles se llevaron a pre-calcinación en mechero bunsen ya que la etapa de calcinación generó mucho humo, posteriormente se llevaron a la mufla, a 580 °C durante 2 h. Una vez que los crisoles se enfriaron a temperatura ambiente se agregaron 5 ml de agua destilada y 5 ml de HCl concentrado a las cenizas.

Los crisoles se taparon con un vidrio de reloj y se calentaron por 5 min, una vez transcurrido dicho tiempo, el contenido de los crisoles se filtró en matraces volumétricos de 100 ml usando un embudo de vidrio y papel filtro Whatman 42 haciendo 4 lavados con 5 ml de agua destilada caliente cada uno, cuando alcanzan la temperatura ambiente se neutralizan con solución KOH 50% y HCl, aforando con agua destilada.

Se tomaron alícuotas de 30 ml de cada uno de los matraces y se vertieron en matraces volumétricos de 50 ml, se agregaron 8 ml de solución de sulfato de hidracina y 2 ml de solución de molibdato de sodio. Los matraces se calentaron en baño de agua hirviendo durante 10 min, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se aforaron con agua destilada.

Las soluciones de los matraces volumétricos de 50 ml se transfirieron a celdas de cuarzo, para medir la absorbancia con el espectrofotómetro marca THERMO SCIENTIFIC modelo GENESYS 10S UV-VIS, ubicado en el laboratorio de química analítica del Instituto Tecnológico de Orizaba, a una longitud de onda de 650 nm con el equipo ajustado a 0 % absorbancia para una celda con agua destilada. Se preparó

un blanco, para el cual siguió la metodología descrita previamente, pero sin muestra de aceite.

Se generó una curva estándar para determinar por comparación el fósforo en la muestra. Se graficó la absorbancia de cada estándar contra el contenido de fósforo en mg (curva patrón). La ecuación 2.5 fue utilizada para determinar el % de fósforo

$$Fosforo (\%) = \frac{10(A-B)}{W*V} \quad (2.5)$$

Donde, A es el contenido de fósforo en la muestra alícuota (mg), B es el contenido de fósforo del alícuota blanco (mg), W es la masa de la muestra de aceite (g), y V es el volumen de la alícuota tomada en el matraz de 50 ml.

2.4 Tratamiento del aceite usado

El aceite usado fue tratado con tierras de blanqueo TONSIL 424 FF y T SUPREME 526 FF de la empresa CLARIANT con el objetivo de disminuir el fosforo y los AGL's. Mediante un diseño de experimentos Box-Behnken, se evaluó el efecto de la aplicación de dos tratamientos; en el caso 1 empleando los factores a magnitudes pequeñas, a diferencia del caso 2, en el que se aumentaron las magnitudes de los factores, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Factores y niveles para el diseño Box-Behnken caso 1 y caso 2

Factores	Caso 1			Caso 2		
Tonsil 424 (% p/p)	0	0.5	1	0.25	1	1.75
Tonsil 526 (% p/p)	0	0.5	1	0.25	1	1.75
Temperatura (°C)	30	55	80	80	100	120

2.4.1 Adsorción con TONSIL 424 FF y T SUPREME 526 FF

La adsorción con las tierras de blanqueo T424 y T526 mostradas en la Figura 2.2 consistió en pesar 100 g de aceite en vasos de precipitado de 250 ml, se llevaron a una parrilla eléctrica para condicionarlos a la temperatura correspondiente a cada experimento, se agregaron los gramos de tierra de blanqueo correspondientes a cada uno de los experimentos, se empleó agitación magnética a 300 rpm, manteniendo la adsorción durante 10 min, ya que Morales *et al.*, (2016) reportan que a partir de este tiempo la adsorción ya no es significativa.

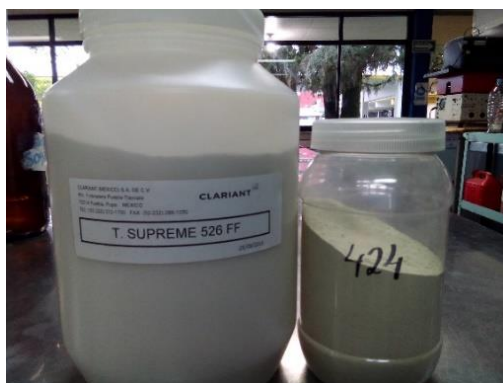


Figura 2.2 Tierras de blanqueo T SUPREME 526 FF y TONSIL 424 FF

2.4.2 Caracterización del aceite tratado con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF

Una vez terminada la adsorción, se filtró con vacío el aceite. Se optó por filtración al vacío ya que si se optaba por sedimentación se debía esperar por lo menos 24 h para obtener el aceite limpio de cada una de las muestras. Sin embargo, la filtración con vacío permitió obtener cada una de las muestras en aproximadamente 1 h.

Se realizó la caracterización de cada uno de los experimentos para observar el efecto que conlleva la aplicación de estas tierras. Las técnicas realizadas para esta caracterización son las descritas en los apartados 2.3.1 a 2.3.7. Los resultados fueron analizados con Minitab 17, mediante gráficos y comprobados con la función optimizar.

2.5 Obtención del biodiesel

A partir de las mejores condiciones obtenidas en la sección 2.4.2, para la reducción de fósforo, se aplicó dicho tratamiento a un lote de 4 L de aceite usado para así poder continuar con la etapa de obtención del biodiesel.

2.5.1 Transesterificación (Diseño factorial 2³)

Se empleó un diseño factorial 2³ donde se evaluaron, tipo de catalizador (NaOH, LiOH), cantidad molar (0.0625, 0.125), y tiempo de reacción (30, 120 min) en muestras de 50 g de aceite. La reacción se realizó empleando relación molar metanol:aceite 9:1, 25 °C y agitación magnética a 400 rpm.

Se utilizó un matraz balón de fondo plano de 250 mL y una parrilla eléctrica para establecer la agitación correspondiente. Se agregaron 50 g de aceite (55.8 mL) al matraz, mientras se preparó el métoxido de litio, el cual se preparó diluyendo los gramos correspondientes de catalizador en los gramos correspondientes de alcohol.

2.5.1.1 Separación de fases

Una vez realizada la transesterificación, se procedió a la etapa de separación de fases (biodiesel-glicerina), ésta se realizó en probetas de 100 mL, vertiendo el contenido de los matraces balón en ellas y dejando sedimentar por 24 h.

2.5.1.2 Análisis de calidad del biodiesel

La calidad del biodiesel se evaluó mediante la detección de metil ésteres por cromatografía de gases. Estas determinaciones se realizaron con el cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 6820 GC System ubicado en el laboratorio de química analítica del Instituto Tecnológico de Orizaba.

Se inyectaron cuatro estándares de metil ésteres; palmitato, estearato, oleato y linoleato. El método cromatográfico se presenta en el Anexo A, los cromatogramas de los estándares se muestran en el Anexo B. los resultados fueron analizados estadísticamente con el software Minitab 17.

2.5.2 Optimización de transesterificación

Se planteó un diseño Box-Behnken que se muestra en la Tabla 2.3, considerando como variables independientes: relación molar metanol:aceite, moles de catalizador y el tiempo de reacción. El procedimiento fue similar al descrito en la sección 2.5.1, dejando como factores fijos la temperatura a 25 °C y agitación magnética a 400 rpm.

Tabla 2.3 Diseño Box-Behnken para transesterificación

Experimento	Variables naturales			Variables Codificadas		
	Metanol/Aceite (mol/mol)	Catalizador (moles)	Tiempo (min)	x1	x2	x3
1	4	0.02	25	-1	-1	0
2	4	0.05	25	-1	1	0
3	8	0.02	25	1	-1	0
4	8	0.05	25	1	1	0
5	4	0.035	10	-1	0	-1
6	4	0.035	40	-1	0	1
7	8	0.035	10	1	0	-1
8	8	0.035	40	1	0	1
9	6	0.02	10	0	-1	-1
10	6	0.02	40	0	-1	1
11	6	0.05	10	0	1	-1
12	6	0.05	40	0	1	1
13	6	0.035	25	0	0	0
14	6	0.035	25	0	0	0
15	6	0.035	25	0	0	0

2.5.2.1 Separación de fases

Ésta se realizó en probetas de 100 mL, vertiendo el contenido de los matraces balón y dejando sedimentar por 24 h. Transcurrido ese tiempo, se observó la separación de fases, siendo la parte superior el biodiesel y la inferior la glicerina. A continuación, se determinó la calidad del biodiesel, de la misma manera que se mencionó en el apartado 2.5.1.2, mediante cromatografía de gases.

2.5.3 Transesterificación a aceite de maíz nuevo, usado con tratamiento y usado sin tratamiento con tierras del blanqueo

Una vez que se obtuvieron las condiciones que optimizan la producción de biodiesel, éstas se aplicaron para la transesterificación a aceite usado y con tratamiento de adsorción, a aceite usado sin tratamiento de adsorción y a aceite nuevo, para determinar la diferencia en el rendimiento y calidad de biodiesel de cada uno de ellos.

2.6 Evaluación de la calidad del biodiesel lavado

A partir de los resultados obtenidos con lo descrito en el apartado 2.5.3, se procedió a aplicar dichas condiciones para la transesterificación a aceite proveniente de dos fuentes: 1) proveniente de comida frita y 2) proveniente de papas fritas. De la misma manera, la evaluación de la calidad de estos biodiesel fue realizada de acuerdo a lo indicado en el apartado 2.5.1.2, lo anterior con el objetivo de evaluar el efecto que tienen las condiciones de transesterificación obtenidas para el aceite de maíz sobre otros aceites.

2.6.1 Lavado convencional

Finalizando la separación de fases, se procedió al lavado del biodiesel con agua destilada, este procedimiento se realizó agregando 5 mL de agua a 10 mL de biodiesel

en un embudo de separación, homogenizando, dejándolo por dos horas para que se separaran las fases; este procedimiento se ejecutó 2 veces en cada muestra de biodiesel y después se comparó contra el lavado en seco, cuya metodología se presenta en el apartado 2.6.2.

2.6.2 Lavado en seco

Para la realización de este lavado a cada uno de los experimentos, se empleó almidón de maíz, el cual sirvió como adsorbente. El procedimiento se llevó a cabo agregando 10 ml de biodiesel en un embudo de separación y adicionando 0.5 g de almidón de maíz, agitando durante 10 min a temperatura ambiente para posteriormente permitir la separación de fases.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Acondicionamiento del aceite

En la Figura 3.1 puede observarse que el aceite usado presenta un color café oscuro y contiene residuos de comida frita antes del filtrado, y retoma un color más claro después de realizarse el filtrado, se observó que el color oscuro disminuyó, obteniendo un aceite más claro. Los 15 L de aceite filtrado se homogenizaron previamente para obtener resultados representativos de todo el lote.



Figura 3.1 Filtración de aceite usado

3.2 Caracterización del aceite

La etapa de caracterización fue muy importante que se llevara a cabo, ya que esto fue el punto de partida para los tratamientos que más adelante se presentan. La caracterización también se realizó al aceite nuevo, esto con el objetivo de tener una perspectiva de cuán deteriorado se encontraba el aceite usado.

3.2.1 Viscosidad

En la Figura 3.2 puede observarse la diferencia que tiene la viscosidad entre el aceite de maíz usado y nuevo. Se aprecia que la viscosidad del aceite usado es mayor debido a su exposición al calentamiento como lo menciona Badui (2006).

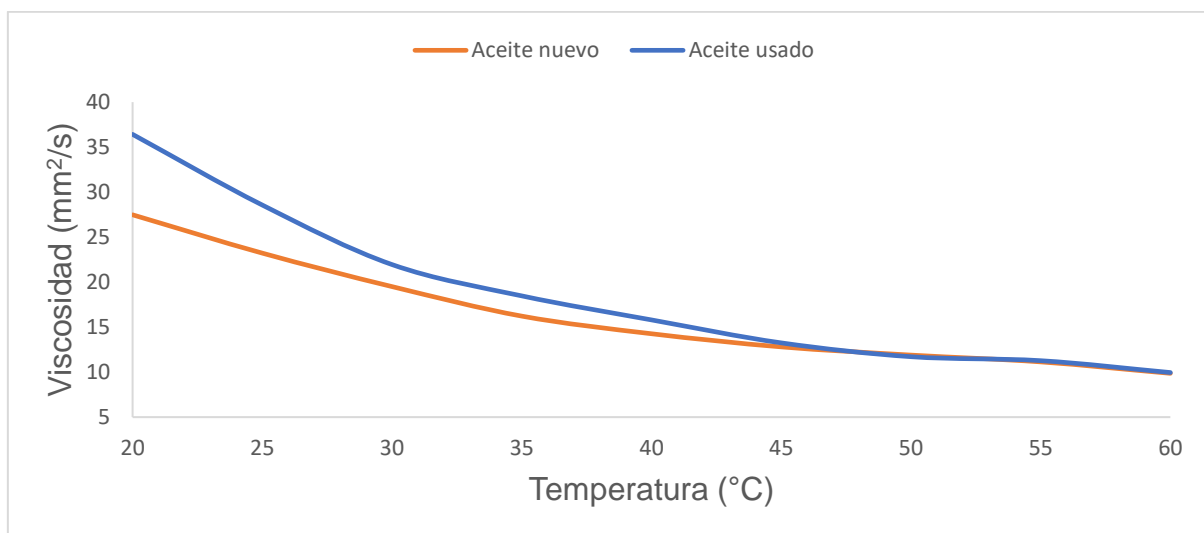


Figura 3.2 Viscosidad del aceite de maíz respecto a la temperatura

El incremento de la viscosidad depende directamente del tiempo de exposición y temperatura empleada, como lo mencionan Issariyakul y Dalai (2014).

3.2.2 Densidad

En la Figura 3.3 puede observarse la diferencia que existe entre la densidad del aceite de maíz nuevo y el usado. Es evidente que, aunque la densidad del aceite usado es mayor, teniendo un aumento del 0.66 % continúa teniendo un comportamiento lineal con el aumento de la temperatura, al igual que el aceite nuevo.

Los resultados obtenidos del aceite nuevo son similares a los mostrados en la Figura 1.3 reportados por Riba *et al.*, (2010), la variación del 0.1 % puede deberse a que los aceites de maíz pueden tener diferentes porcentajes de ácidos grasos, lo que modifica su densidad, dependiendo de su procedencia y calidad del aceite. Badui (2006) reporta que los ácidos grasos del aceite de maíz se encuentran en porcentajes de 6, 2, 35 y 52 % para palmítico, esteárico, oleico y linoleico, respectivamente. Mientras que Ramírez *et al.*, (2011) mencionan que el linoleico es el que se encuentra en mayor cantidad con un valor de 51.12 % en peso.

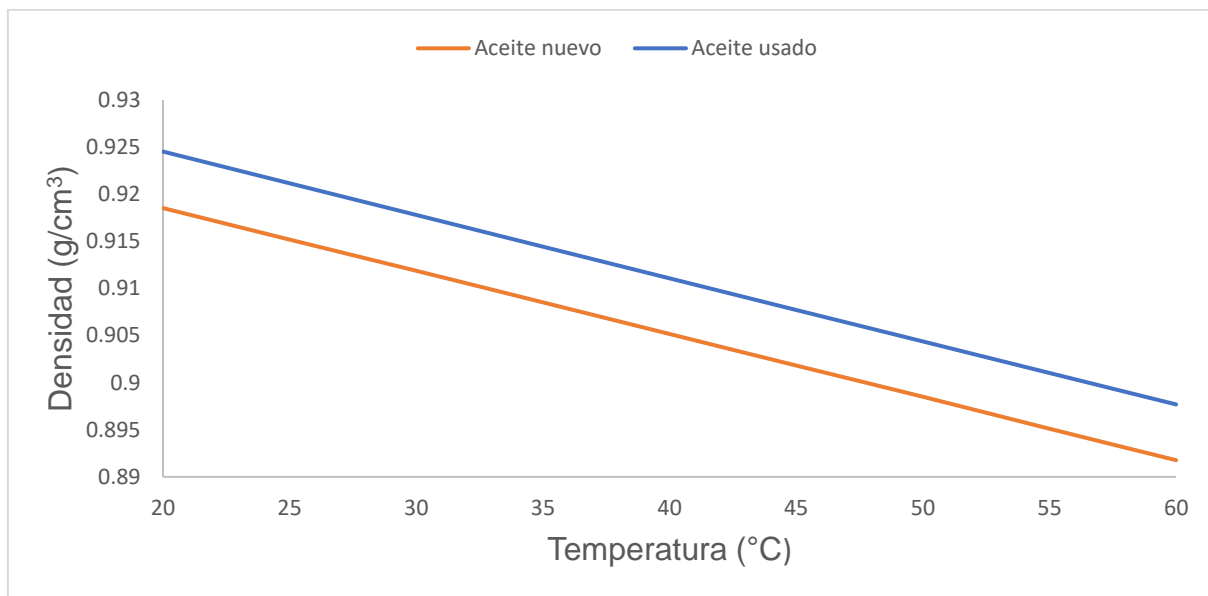


Figura 3.3 Densidad del aceite de maíz respecto a la temperatura

3.2.3 Determinación de ácidos grasos libres

Con este parámetro se comprobó que los AGL's se incrementaron por el uso del aceite, ya que en el aceite nuevo se obtuvo un valor de 0.05437 % de palmítico y 0.05990 % de oleico, mientras que el usado presentó un valor de 0.26962 % y 0.297 %, respectivamente. Estos resultados indican que este aceite puede ser utilizado en la producción de biodiesel mediante catálisis básica, ya que no supera el 3% de AGL's como reportan Rojas *et al.*, (2009).

3.2.4 Determinación del Índice de acidez

Con este parámetro se comprobó que el índice de acidez (I.A.) incrementó en un 274.94% por el uso del aceite. Se encontró que el aceite nuevo tuvo un valor de 0.1595 mg de KOH/g de aceite, mientras que el del usado fue de 0.5981 mg de KOH/g de aceite. Estos resultados indican que este aceite puede ser utilizado en la producción de biodiesel mediante catálisis básica, ya que el I.A. no supera los 3.1 mg de KOH/g de aceite como mencionan Lafargue *et al.*, (2012).

3.2.5 Determinación del Índice de saponificación

El índice de saponificación dió como resultado 194.2447 mg de KOH/g de aceite, para el aceite nuevo, mientras que para el usado fue 201.2747 mg de KOH/g. Se puede observar que hubo un aumento del 3.6%, el cual pudo deberse al uso del aceite. Es importante considerar que, a diferencia de otros aceites, el aceite de maíz empleado en este trabajo no modificó su apariencia a forma sólida (jabón) al momento de realizar el método para el índice de saponificación como se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Determinación de índice de saponificación

3.2.6 Determinación del porcentaje de humedad

Con este parámetro se comprobó que la humedad se incrementó por el uso del aceite. Se encontró que el aceite nuevo tiene 0.55 % de humedad, mientras el usado presento 0.81 %. Estos resultados indican que este aceite puede ser utilizado en la producción de biodiesel mediante catálisis básica, ya que no supera el 1 % de humedad y no requiere de un refinamiento previo como lo menciona Rojas *et al.*, (2009).

3.3 Determinación de fósforo

En la Figura 3.5 se muestra los matraces con diferentes concentraciones conocidas de fósforo para realizar la curva patrón mostrada en la Figura 3.6 y así determinar la concentración de fósforo en las muestras de aceite nuevo y usado.



Figura 3.5 Matracas con concentraciones conocidas de fósforo

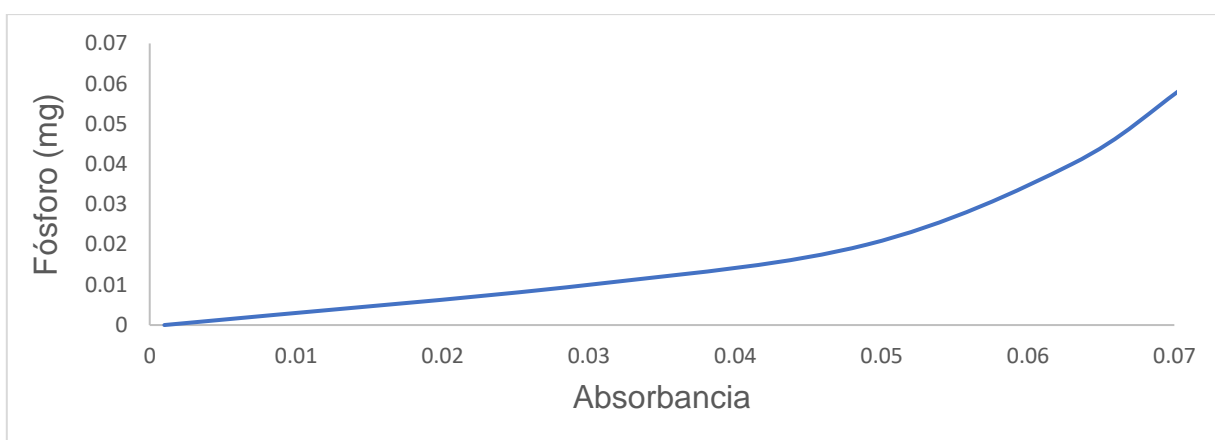


Figura 3.6 Curva patrón de fósforo

Una vez realizados los pasos del método oficial AOCS Ca 12-53 se obtuvieron las muestras para determinar su absorbancia en el espectrofotómetro, después de realizar los correspondientes cálculos (Ec.2.5) se encontró que el porcentaje de fósforo en el aceite nuevo es cero (0.0 ppm), mientras que en el usado fue de 0.00044% (4.4 ppm).

3.4 Tratamiento de Adsorción con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF, (caso 1)

En la Tabla 3.1 se muestran las combinaciones del diseño Box-Behnken donde las variables de respuesta fueron el fósforo (ppm) en el aceite y los AGL's (% Oleico), obtenidas con las técnicas oficiales AOCS Ca 12-55 y Ca 5a-40, respectivamente.

Tabla 3.1 Resultados de concentración de fósforo (ppm) y Oleico (%), (caso 1)

Experimento	Tonsil 424 (% p/p)	Tonsil 526 (% p/p)	Temperatura (°C)	Fósforo (ppm)	Oleico (%)
1	0	0	55	4.4061	0.297
2	0	1	55	3.3425	0.2168
3	1	0	55	4.0634	0.2667
4	1	1	55	3.4060	0.2543
5	0	0.5	30	3.4388	0.2693
6	0	0.5	80	4.0212	0.2575
7	1	0.5	30	2.5431	0.2503
8	1	0.5	80	2.2657	0.2382
9	0.5	0	30	2.6566	0.2550
10	0.5	0	80	3.7661	0.2773
11	0.5	1	30	2.6386	0.2590
12	0.5	1	80	2.5255	0.2341
13	0.5	0.5	55	2.6121	0.2883
14	0.5	0.5	55	3.2283	0.2592
15	0.5	0.5	55	2.9479	0.2742

Se puede apreciar que en el experimento 1 las tierras Tonsil no fueron aplicadas, solamente la temperatura, por lo que no hubo disminución de fósforo, sin embargo, en los demás experimentos se puede observar disminución tanto de fósforo como de Oleico, siendo más sobresaliente el experimento 8 con una remoción de 48.6 % de fósforo y el experimento 2 disminuyendo 27 % de Oleico.

3.4.1 Remoción de fósforo, análisis caso 1

En la Figura 3.7 se muestran los gráficos de los resultados de concentración de fósforo en ppm, los cuales fueron obtenidos con el software Minitab 17, donde se aprecia el efecto de los factores en la remoción de fósforo, manteniéndose los valores medios de los factores Temperatura, T526 y T424 para las Figuras 3.7 a), b) y c), respectivamente.

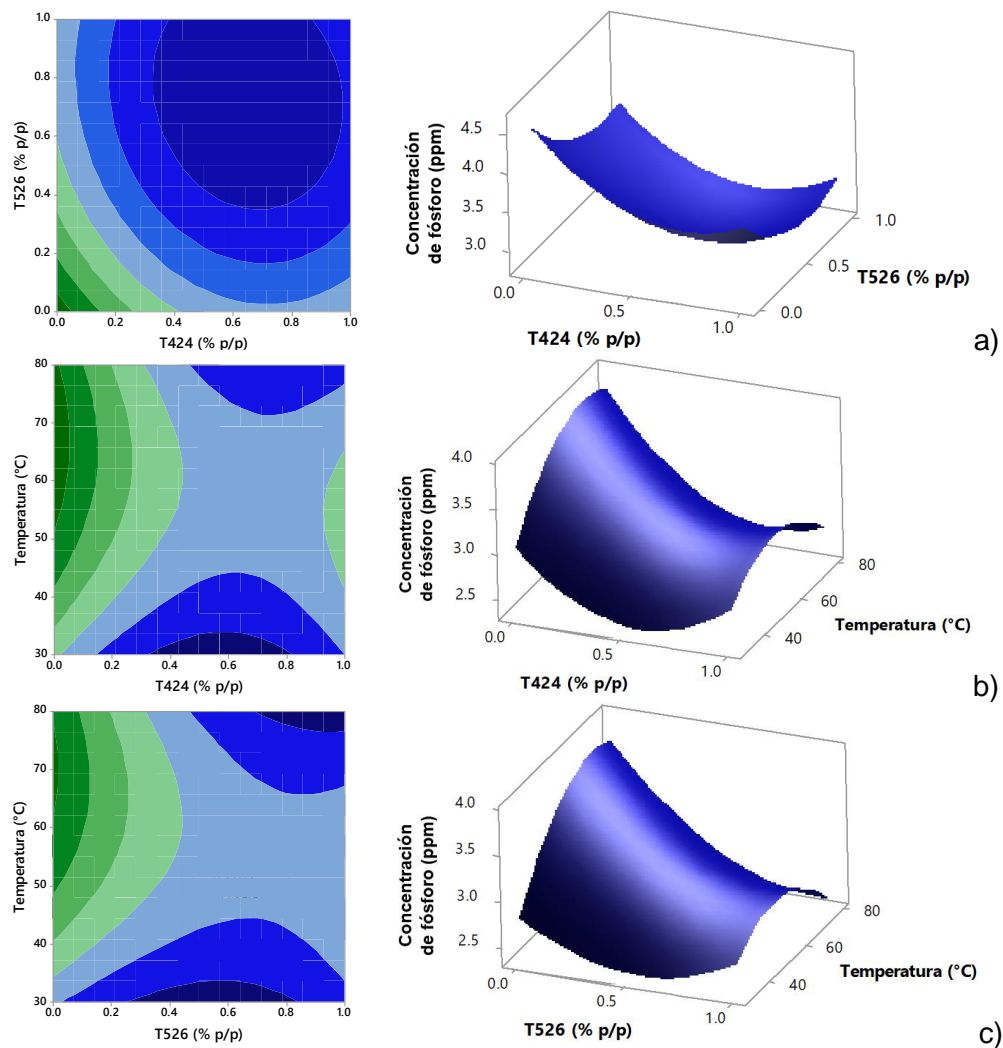


Figura 3.7 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Concentración de fósforo (ppm) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Concentración de fósforo (ppm) vs T424 (% p/p), Temperatura ($^{\circ}$ C), y c) Concentración de fósforo (ppm) vs T526 (% p/p), Temperatura ($^{\circ}$ C), (caso 1)

En la Figura 3.7 a) se observa que las condiciones adecuadas a emplear son Tonsil 424 en 0.7 % y Tonsil 526 en 0.7 % para remover más fósforo, a 55 $^{\circ}$ C, mientras que la Figura 3.7 b) requiere de 0.6 % de Tonsil 424, 30 $^{\circ}$ C y Tonsil 526 en 0.5 % para remover más fósforo, y la Figura 3.7 c) propone emplear Tonsil 526 en 0.6 %, 30 $^{\circ}$ C y Tonsil 424 en 0.5 %. Sin embargo, se utilizó la función optimizar de Minitab la cual proporciona los valores de los factores que optimizan la remoción de fósforo las cuales se muestran en la Figura 3.8, los valores arrojados por dicho software son; 0.7374 % p/p de T424, 0.9495 % p/p de T526 y 80 $^{\circ}$ C, logrando alcanzar 48.46 % de remoción.

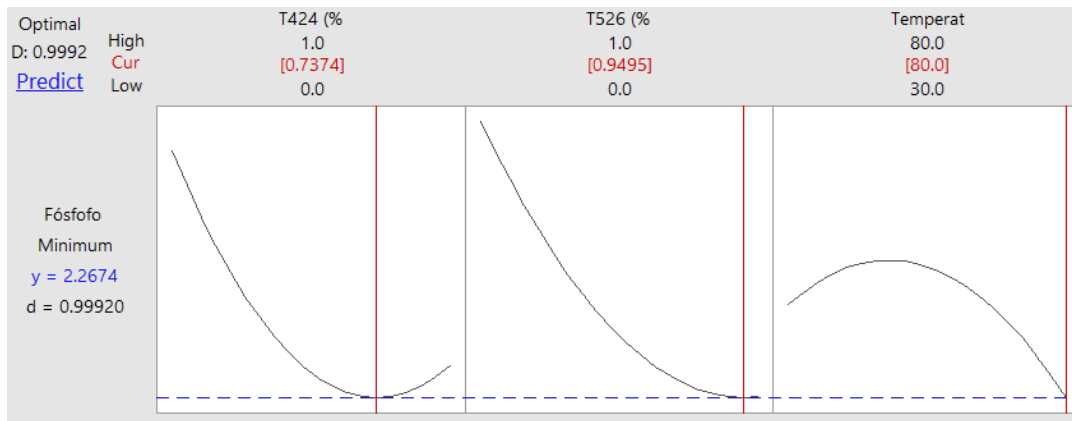


Figura 3.8 Óptimos calculados por Minitab 17 para remoción de fósforo

3.4.2 Disminución de AGL's, análisis caso 1

En la Figura 3.9 se muestran los gráficos de los resultados de AGL's (% de Oleico), donde se aprecia el efecto de los factores en la disminución de estos.

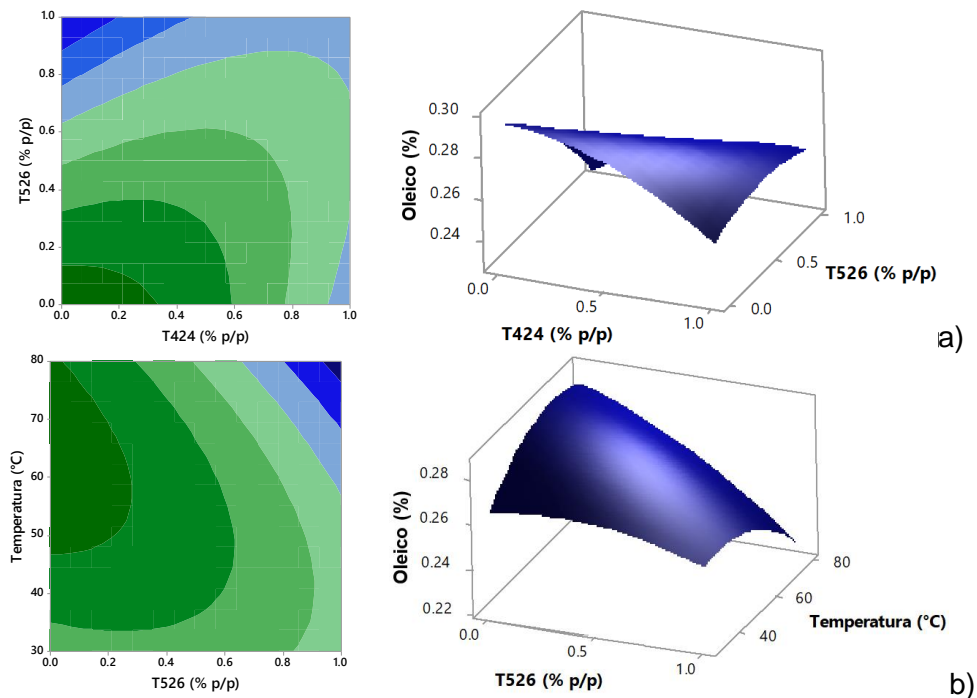


Figura 3.9 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Oleico (%) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Oleico (%) vs T526 (%p/p), Temperatura (°C), (caso 1)

La Figura 3.9 a) indica usar T526 en 1 %, 55 °C sin utilizar T424, y en la Figura 3.9 b) se aprecia que lo conveniente sería utilizar T526 en 1 %, 80 °C y T424 en 0.5 %. No se presentan los gráficos de la interacción T424-Temperatura, debido a que esta interacción no es significativa en la remoción de AGL's.

Gráficamente, es conveniente emplear las condiciones de la Figura 3.9 a), ya que no se requiere utilizar el Tonsil 424 y requiere sólo de 55 °C, sin embargo, en la Figura 3.10 se presentan los valores arrojados por la función de optimizar del software Minitab 17. La función de optimizar del software prevé alcanzar 31.65 % de remoción de oleico, al emplear 1 % p/p de T526 y 80 °C, sin necesidad de emplear T424.

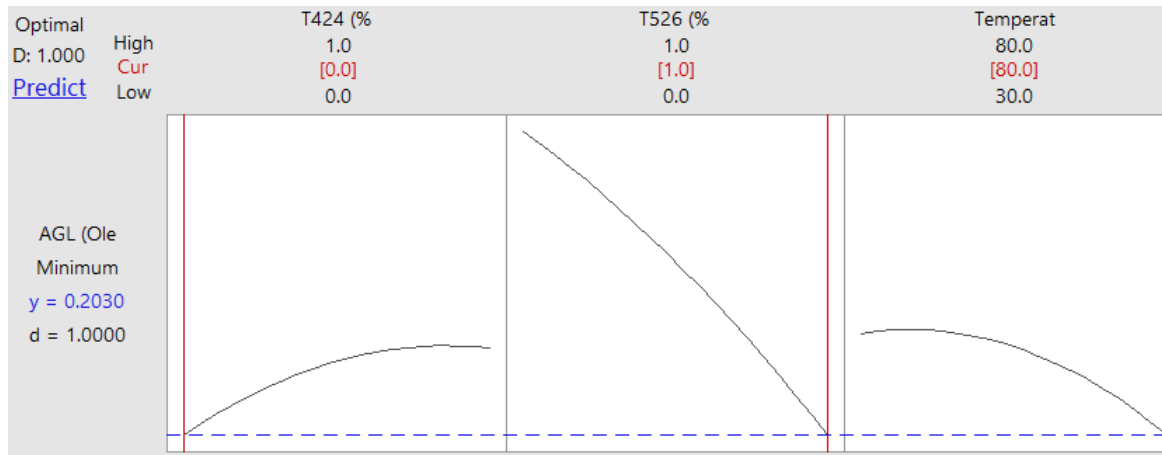


Figura 3.10 Óptimos calculados por Minitab 17 para reducción de AGL's

En este apartado se observó que con las condiciones empleadas se puede lograr hasta 48.46 % de remoción de fósforo y 31.65 % de reducción de AGL's.

3.5 Tratamiento de adsorción con TONSIL 424 y T SUPREME 526 FF, (caso 2)

En la Tabla 3.2 se muestran las combinaciones del diseño Box-Behnken, donde los valores de los factores fueron ampliados, siendo de mayor magnitud respecto al diseño del caso 1, las variables de respuesta son concentración de fósforo (ppm) y Oleico (%).

Tabla 3.2 Resultados de concentración de fósforo (ppm) y Oleico (%), (caso 2)

Experimento	Tonsil 424 (% p/p)	Tonsil 526 (% p/p)	Temperatura (°C)	Concentración de Fósforo (ppm)	Oleico (%)
1	0.25	0.25	100	3.1844	0.29458
2	0.25	1.75	100	2.6400	0.26333
3	1.75	0.25	100	1.8634	0.30869
4	1.75	1.75	100	1.8469	0.27133
5	0.25	1	80	3.0413	0.28932
6	0.25	1	120	2.4710	0.29500
7	1.75	1	80	1.8159	0.25683
8	1.75	1	120	3.5582	0.29245
9	1	0.25	80	2.2843	0.27364
10	1	0.25	120	2.5663	0.32494
11	1	1.75	80	2.1311	0.27269
12	1	1.75	120	1.9122	0.29501
13	1	1	100	1.9136	0.29492
14	1	1	100	1.8747	0.28333
15	1	1	100	2.1823	0.28204

Se observa que, al aplicar este tratamiento, la remoción de fósforo es mayor que en el caso anterior, siendo el valor más bajo de fósforo el obtenido en el experimento 7, sin embargo, se observa que la disminución de AGL's, es menor respecto al diseño anterior en cada uno de los experimentos.

3.5.1 Remoción de fósforo, análisis caso 2

La Figura 3.11 muestra los gráficos de los resultados de fósforo, observándose el efecto del tratamiento con las tierras de blanqueo y la temperatura.

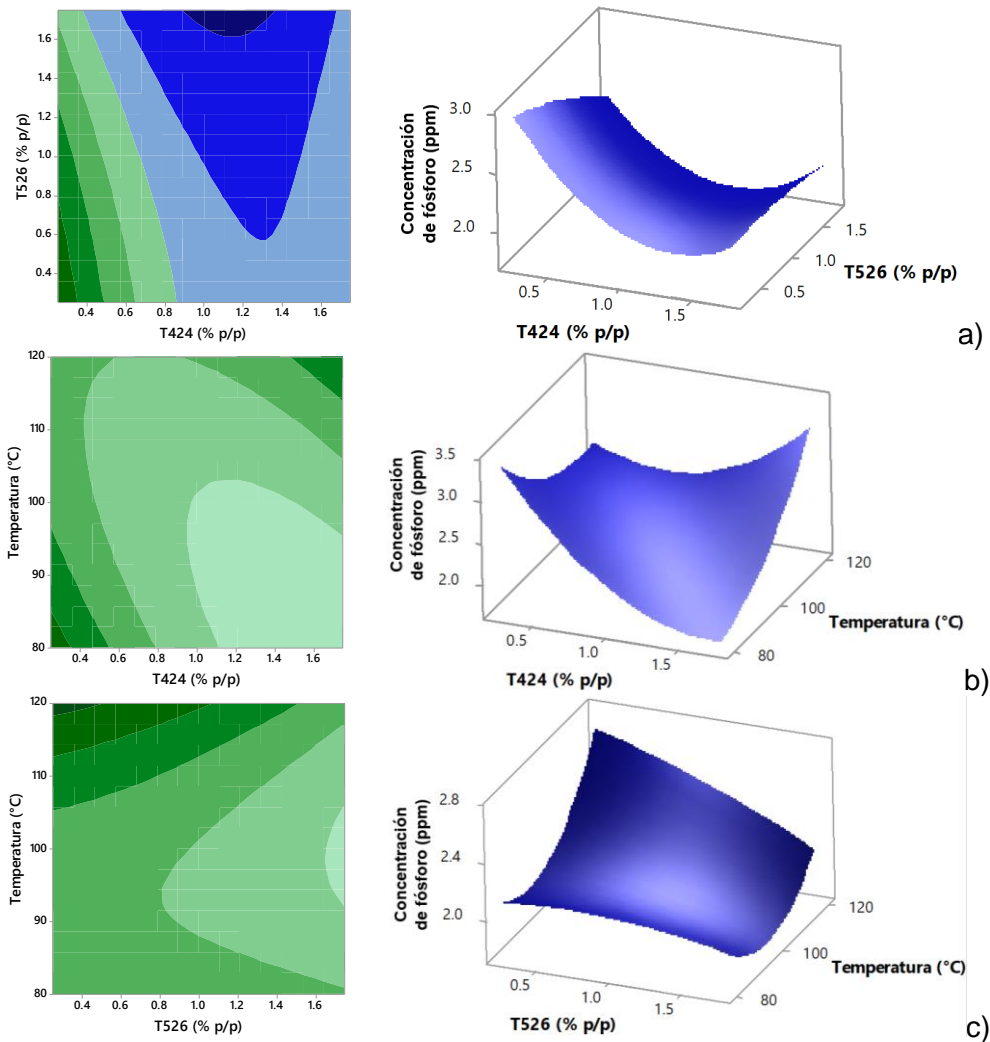


Figura 3.11 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Concentración de fósforo vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), b) Concentración de fósforo vs T424 (% p/p), Temperatura (°C) y c) Concentración de fósforo vs T526 (% p/p), Temperatura (°C), (caso 2)

La Figura 3.11 a) señala aplicar T424 en 1.2 % y T526 en 1.75 % a 100 °C, la Figura 3.11 b) muestra que es conveniente emplear T424 en 1.75 %, 80 °C y 1 % T526 y la Figura 3.11 c) muestra que lo conveniente es utilizar T526 en 1.75 %, 100 °C y T424 en 1 %. Gráficamente, la mejor opción es emplear las recomendaciones de la Figura 3.11 a), ya que a esas condiciones se remueve más fósforo, sin embargo, en la Figura 3.12 se muestran los resultados arrojados por la función optimizar del software Minitab 17, donde puede verse que aplicar 1.75 % de T424, 0.25 5 de T526 y 80 °C logran

remover hasta 64.35 % de fósforo, además puede notarse que la tierra T526 no es significativa en la remoción de fósforo al aplicarse en estas concentraciones.

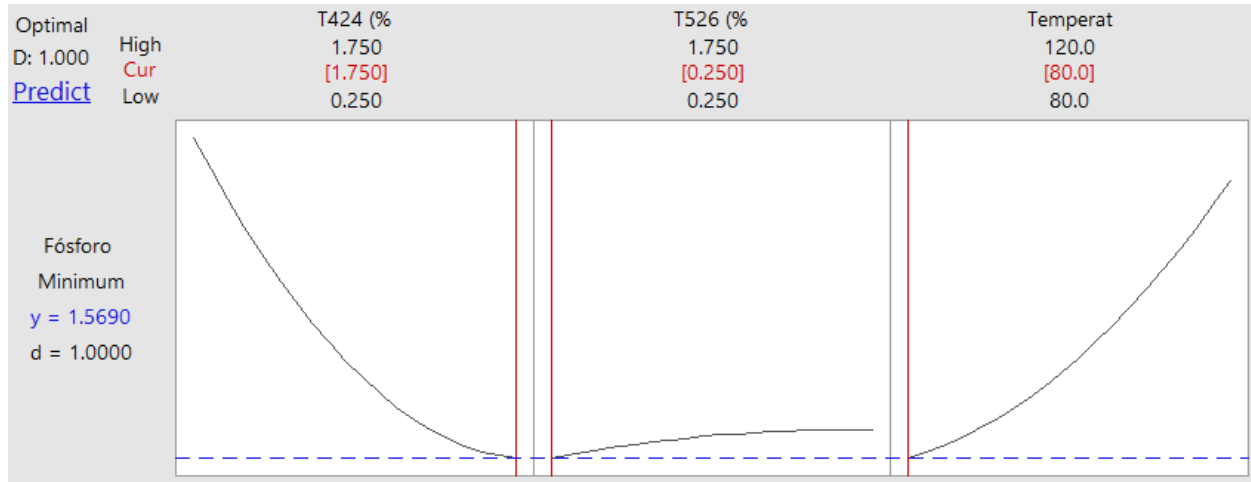


Figura 3.12 Óptimos calculados por Minitab 17 para remoción de fósforo

3.5.2 Disminución de AGL's, análisis caso 2

En la Figura 3.13 se muestran los gráficos del porcentaje de ácidos grasos libres, donde se aprecia el efecto del tratamiento con las tierras de blanqueo y la temperatura en la disminución de AGL's (Oleico).

La Figura 3.13 a) indica usarse T424 en 1.75 %, T526 en 1.75 % a 100 °C, la Figura 3.13 b) recomienda utilizar T526 en 1.75% a 80 °C y T424 en 1 %, no se presenta grafico de la interacción T424-Temperatura, debido a que no es significativa en la reducción de AGL's. Gráficamente, se prefieren las condiciones propuestas por la Figura 3.13 b), ya que estas condiciones logran mayor reducción de AGL's, requiriendo menor temperatura y menor T424. La Figura 3.14 presenta la verificación de los niveles con la función optimizar del software Minitab 17, siendo; 1.75 % de T424, 1.75 % de T526 y 80 °C, para lograr remover hasta 13.84 % de Oleico.

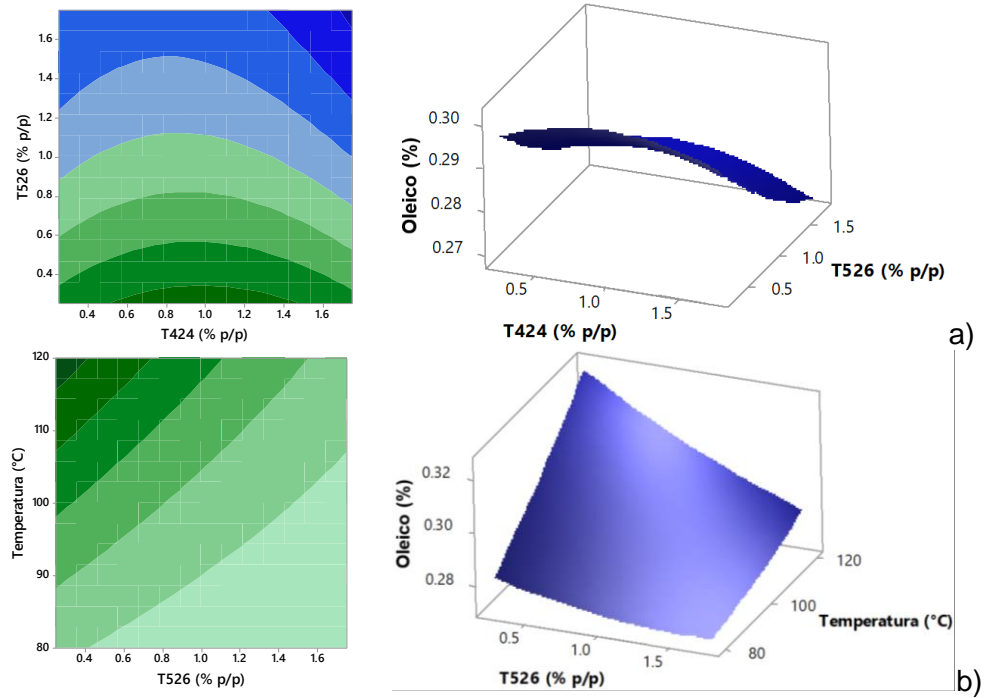


Figura 3.13 Gráficos de contornos y superficies de respuesta, a) Oleico (%) vs T424 (% p/p), T526 (% p/p), y b) Oleico (%) vs T526 (% p/p), Temperatura (°C), (caso 2)

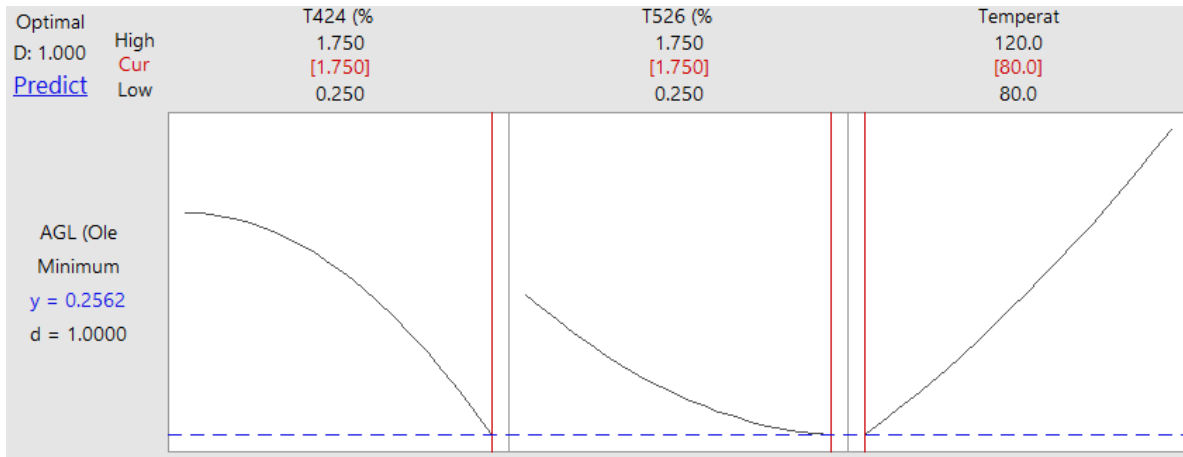


Figura 3.14 Óptimos calculados por Minitab 17 para reducción de AGL's

Las condiciones que optimizan el proceso de adsorción se eligieron a partir de los resultados mostrados en la Figura 3.12, ya que con las condiciones propuestas (T424 1.75 % p/p, T526 0.25 % p/p y 80 °C) se prevé una remoción de fósforo de 64.35 %.

3.6 Comprobación de valores óptimos en tratamiento de adsorción

Las condiciones óptimas elegidas fueron comprobadas de manera experimental, obteniéndose un valor de 1.8 ppm de fósforo, siendo este valor 59.09 % menor que el valor inicial. Se obtuvo un valor de 0.225 % de AGL, lo cual significa una disminución del 16.5 %, lo que se esperaba, ya que los valores empleados se alejan de los valores que optimizan la disminución de AGL's.

3.6.1 Efecto del tratamiento de adsorción en otros aceites

Los resultados del efecto de las tierras de blanqueo en la remoción de fósforo en diferentes aceites se presentan en la Tabla 3.3, en la que se puede observar que el porcentaje de remoción incrementa conforme el contenido inicial de fósforo es mayor.

En general, los alimentos que son buena fuente de proteína son también fuente de fósforo, como la carne, el pescado, el huevo, la leche y los cereales (Velásquez 2006), sin embargo, la cantidad inicial de fósforo en cada uno de los aceites puede deberse a que en los antojitos el aceite se reemplaza diariamente, y los empleados en papas y pan se reemplaza cada semana.

Tabla 3.3 Remoción de fósforo en diferentes aceites usados

Origen del aceite usado	Fósforo (ppm) Sin tratamiento	Fósforo (ppm) Con tratamiento	Remoción (%)
Antojitos fritos	4.4	1.8	59.09
Papas fritas	76.1	6.4	91.59
Panadería	79.8	5.2	93.48

Los resultados muestran comportamiento similar a los reportados por Márquez et al., (2012) quienes trataron aceite usado con 118 ppm de fósforo empleando Tonsil 1.5 % p/p obteniendo 11.8 ppm (80 % de remoción), y a los obtenidos por Silva et al. (2013)

quienes trataron aceite usado con 10 ppm de fósforo empleando Tonsil 3 % p/p obteniendo 0.19 ppm (99 % remoción).

3.7 Obtención del biodiesel

La Figura 3.15 muestra el tratamiento de adsorción aplicado a 4 L de aceite usado para la remoción de fósforo y reducción de AGL's. Para la obtención del biodiesel se realizó un diseño factorial del que se presentan los resultados en la sección 3.7.1, para posteriormente pasar a la optimización, presentada en la sección 3.8.

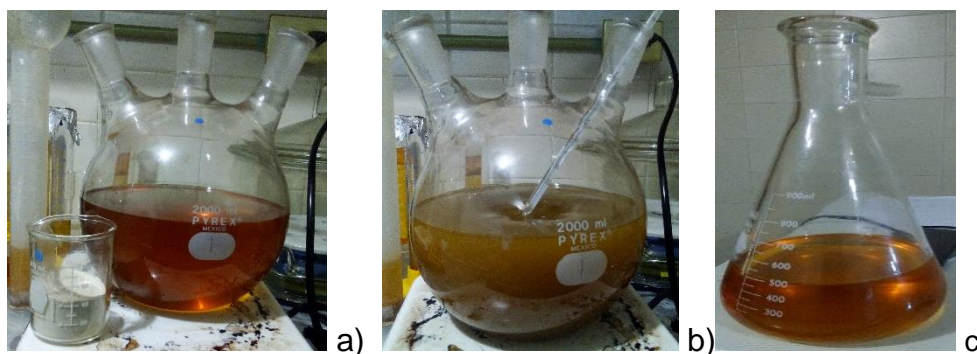


Figura 3.15 Tratamiento con tierras Tonsil al aceite usado; a) antes, b) durante y c) después

3.7.1 Rendimiento en mL de biodiesel, ANOVA

Los resultados del diseño factorial 2^3 se muestran en la Tabla 3.4, donde la variable de respuesta fueron los mL de biodiesel.

Tabla 3.4 Diseño factorial rendimiento en volumen

Tiempo (h)	NaOH (moles)		LiOH (moles)	
	0.0625	0.125	0.0625	0.125
0.5	59	56	60	60
	59.5	59	59	59.5
2	58	57.8	59.5	61
	58	58	59.5	58

En la Figura 3.16 se muestra el biodiesel de aceite de maíz, donde puede apreciarse que las fases (superior e inferior) de cada una de las experimentaciones son muy parecidas entre sí, independientemente del catalizador, cantidad de catalizador y tiempo de reacción empleado.

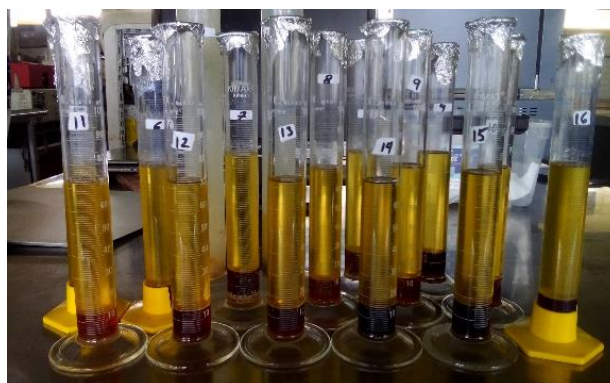


Figura 3.16 Biodiesel de aceite de maíz

El análisis estadístico se presenta en la Tabla 3.5 donde se muestra que el tipo de catalizador es estadísticamente significativo, mientras los demás factores no lo son.

Tabla 3.5 ANOVA de diseño factorial de mL de biodiesel

Término de la fuente	Grados libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F-Ratio	Nivel de probabilidad	Poder (Alpha=0.05)
A: Tiempo	1	0.3025	0.3025	0.25	0.632091	0.072545
B: Catalizador	1	7.84	7.84	6.42	0.035053*	0.604382
AB	1	0.09	0.09	0.07	0.792905	0.056656
C: Molaridad	1	0.64	0.64	0.52	0.489743	0.098206
AC	1	0.49	0.49	0.40	0.544135	0.086744
BC	1	1.1025	1.1025	0.90	0.369859	0.133989
ABC	1	0.9025	0.9025	0.74	0.414999	0.118446
S	8	9.77	1.22125			
Total (Ajustado)	15	21.1375				
Total	16					

En la Figura 3.17 se presentan los gráficos donde se aprecia el efecto que tiene la interacción de los factores Tiempo (min) y moles de catalizador en el rendimiento en volumen de biodiesel, cuando se utiliza NaOH y cuando se utiliza LiOH, respectivamente. Puede observarse en la Figura 3.17 que al utilizarse LiOH se obtiene mayor volumen de biodiesel. Se utilizó la función optimizar del software Minitab 17, de la cual se muestran los resultados en la Figura 3.18.

Se puede observar que se obtiene un mejor rendimiento cuando se emplea como catalizador el LiOH, a un tiempo de 0.5 h y una concentración molar de 0.125, alcanzándose hasta 59.75 mL de biodiesel. Sin embargo, puede apreciarse que no existe mucha diferencia entre utilizar el LiOH en 0.0625 moles, por lo que, pudiera ser una opción emplear este en baja cantidad. En la sección 3.7.2 se evalúa la calidad del biodiesel, independientemente del volumen de cada experimento.

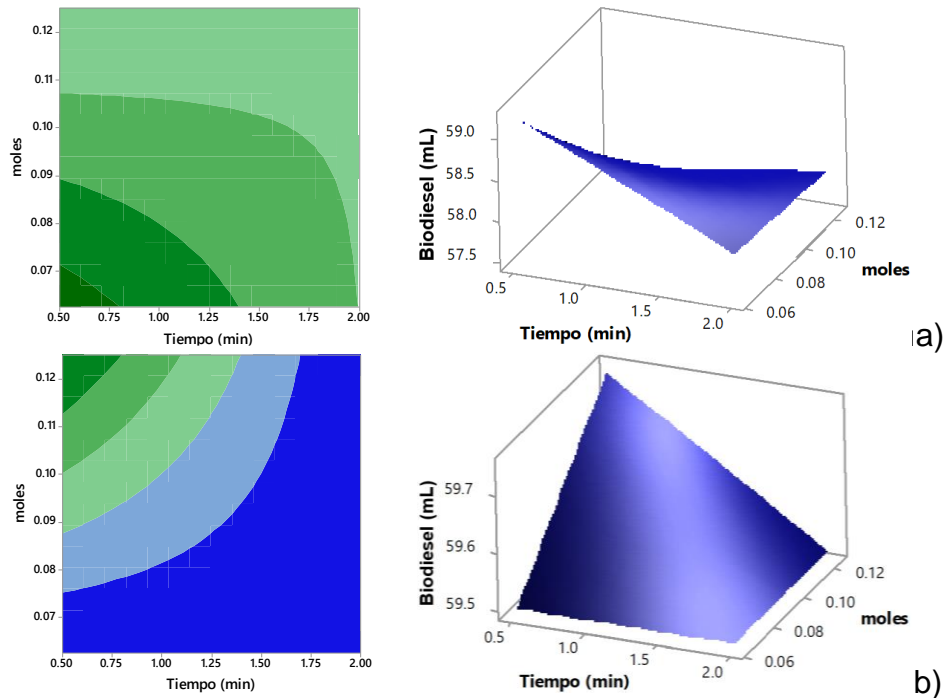


Figura 3.17 Gráfico de contornos y superficie de respuesta de Biodiesel (mL) vs Tiempomoles, a) utilizando NaOH y b) utilizando LiOH

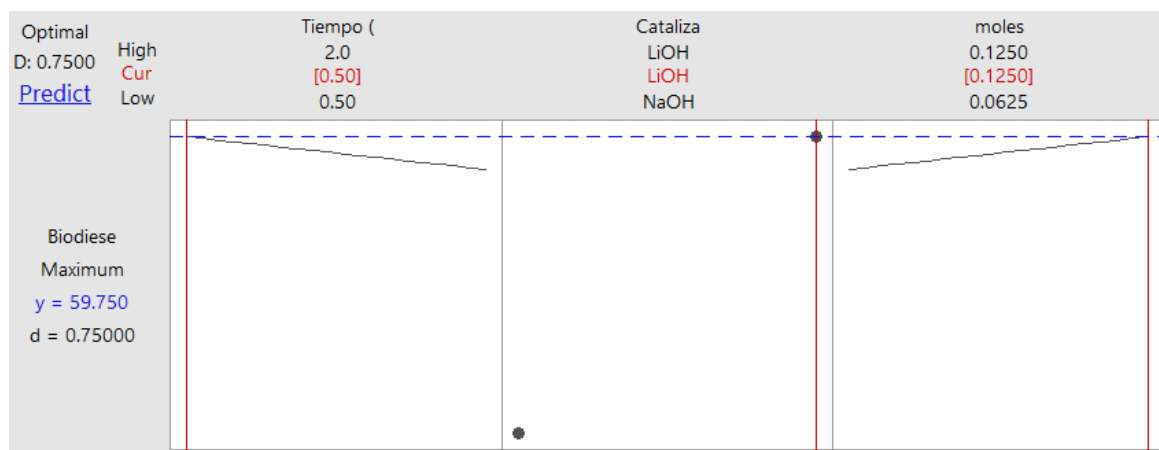


Figura 3.18 Óptimos propuestos por Minitab 17 para maximizar mL de biodiesel

3.7.2 Calidad del biodiesel, ANOVA

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados del diseño factorial donde la variable de respuesta fue la concentración (mg/ μ L) de los metil ésteres; palmitato, oleato y linoleato. Se consideraron los metil ésteres estearato y oleato como uno solo, ya que el oleato se encuentra en proporción de 35 %, mientras el estearato se encuentra en 2 % según (Badui, 2006) y el tiempo de retención cromatográfico es casi el mismo para ambos, lo que dificulta calcular el área cromatográfica individualmente, ya que se superponen. En el Anexo B se muestran los cromatogramas de los estándares de los metil ésteres.

Tabla 3.6 Diseño factorial mg/ μ L de metil esterres

Tiempo (h)	NaOH (moles)		LiOH (moles)	
	0.0625	0.125	0.0625	0.125
0.5 h	0.78200	0.84776	0.74746	0.83354
	0.70077	0.83103	0.79705	0.74956
2 h	0.82798	0.77745	0.77607	0.81999
	0.61343	0.75267	0.78965	0.74290

El ANOVA que se presenta en la Tabla 3.7 muestra que los factores no son estadísticamente significativos, indicando la independencia de las variables y niveles seleccionados.

Tabla 3.7 ANOVA de diseño factorial de mg de metil ésteres

Término de la fuente	Grados libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F- Ratio	Nivel de probabilidad	Poder (Alpha=0.05)
A: Tiempo	1	2.2332E-3	2.2332E-3	0.52	0.492737	0.097512
B: Catalizador	1	9.4735E-4	9.4735E-4	0.22	0.652168	0.069924
AB	1	2.2813E-3	2.2813E-3	0.53	0.488254	0.098555
C: Molaridad	1	6.4191E-3	6.4191E-3	1.49	0.257703	0.189711
AC	1	1.3827E-3	1.3827E-3	0.32	0.587188	0.079202
BC	1	3.8746E-3	3.8746E-3	0.90	0.371474	0.133380
ABC	1	2.7138E-4	2.7138E-4	0.06	0.808466	0.055667
S	8	3.4580E-2	4.3225E-3			
Total (Ajustado)	15	5.1990E-2				
Total	16					

En la Figura 3.19 se presentan los gráficos de la interacción tiempo-moles, donde se aprecia el efecto en los metil ésteres al emplear NaOH o al emplear LiOH. En la Figura 3.19 se aprecia que para obtener una mayor concentración de metil ésteres es recomendable utilizar 0.125 moles de NaOH en un tiempo de 0.5 h.

Se obtuvieron los valores que maximizan la concentración de los metil ésteres con la función optimizar de Minitab 17, siendo; tiempo 0.5 h, NaOH y 0.125 moles, como se muestra en la Figura 3.20, alcanzando hasta 0.8394 mg/ μ L de metil ésteres.

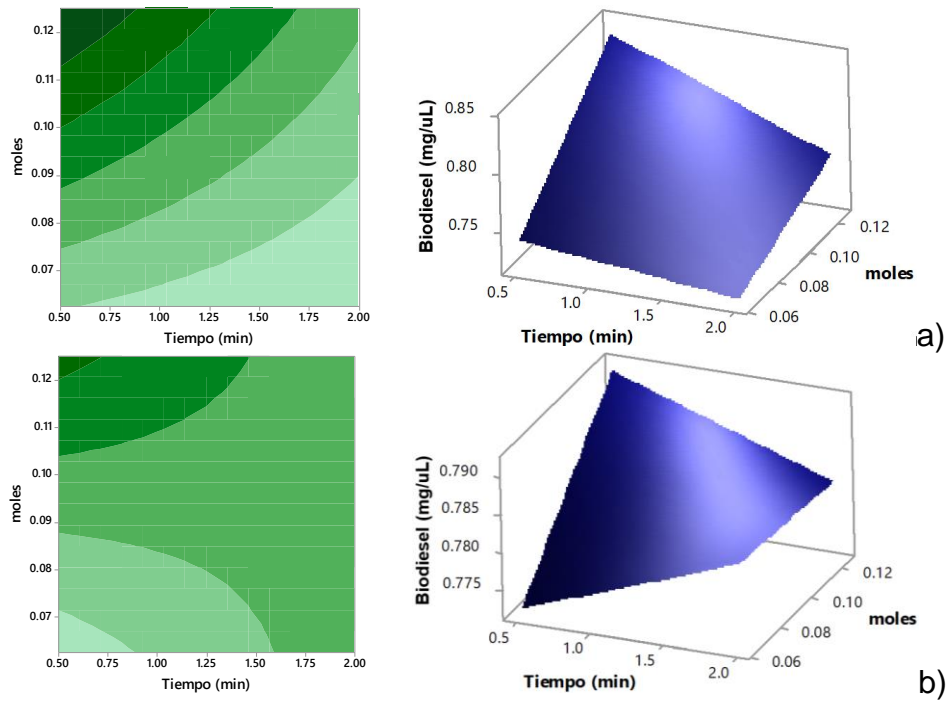


Figura 3.19 Gráfico de mg de metil ésteres; interacción Tiempo-moles, a) empleando NaOH y b) empleando LiOH

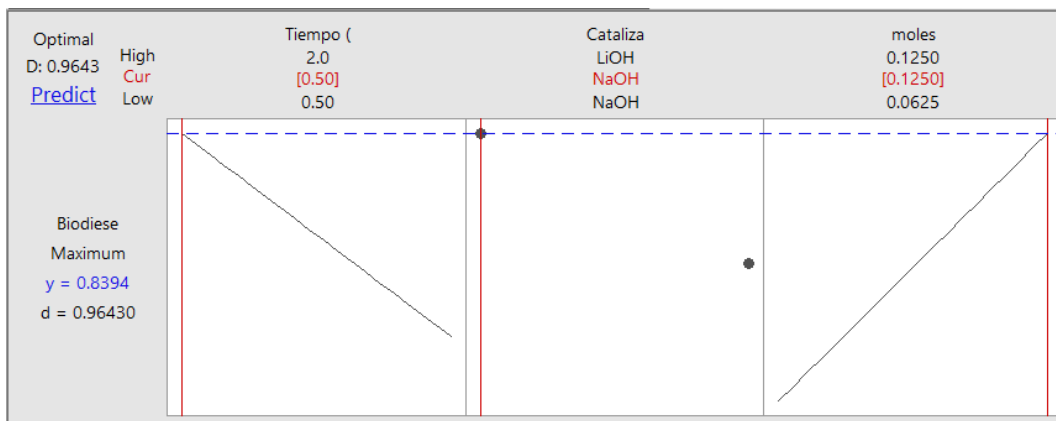


Figura 3.20 Óptimos calculados por Minitab 17 para maximizar mg de biodiesel

3.7.3 Densidad del biodiesel

Se presentan las densidades del mejor resultado de metil ésteres obtenido con NaOH y el mejor resultado obtenido con LiOH; el biodiesel obtenido con 0.125 moles de

NaOH en 2 h fue 887.17 kg/m³, mientras que la densidad del biodiesel obtenida con 0.0625 moles de LiOH en 0.5 h fue 897.48 kg/m³. Los dos resultados de densidad están dentro del rango de la ASTM D6751 el cual es 870-900 kg/m³ a 15 °C.

3.7.4 Porcentaje de biodiesel a distintas condiciones de transesterificación

Se detectó, que el porcentaje de cada uno de los metil ésteres varió en cada una de las pruebas dependiendo de las condiciones empleadas en la reacción. En la Tabla 3.8 se presentan los resultados más altos y los más bajos en porcentaje de metil ésteres obtenidos bajo diferentes condiciones de la reacción de transesterificación.

Tabla 3.8 Porcentaje de metil ésteres bajo diferentes condiciones de transesterificación

Metil ester	Catalizador	Moles	Tiempo (h)	(%)
Palmitato	NaOH	0.0625	2	19
Oleato	NaOH	0.125	0.5	43
Linoleato	LiOH	0.125	0.5	54
Palmitato	LiOH	0.125	0.5	11
Oleato	LiOH	0.125	0.5	36
Linoleato	NaOH	0.125	0.5	41

Guerrero et al., (2010) evaluaron el efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera, encontrando dispersiones diferentes dependiendo de la temperatura; la temperatura óptima para el Palmitato es 40 °C, para el esteárico 20 °C, para el oleico 40 °C y para el linoleico es de 40 °C. En cambio, las temperaturas a las que se producen los metil ésteres en menos proporción son; 50 °C para los cuatro metil ésteres.

3.8 Optimización de producción de biodiesel

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del diseño Box-Behnken, donde las variables de respuesta fueron mL de biodiesel y mg/ μ L de metil ésteres. En el Anexo C se presentan los cromatogramas de los 15 experimentos del diseño Box-Behnken.

Tabla 3.9 Diseño Box-Behnken para transesterificación

Experimento	Metanol/Aceite (mol/mol)	LiOH (Moles)	tiempo (min)	Rendimiento (mL)	Metil ésteres (mg/ μ L)
1	4	0.02	25	50.5	0.7967
2	4	0.05	25	43	0.8353
3	8	0.02	25	58	0.7732
4	8	0.05	25	45.5	0.7878
5	4	0.035	10	42	0.8305
6	4	0.035	40	40	0.8377
7	8	0.035	10	54	0.7765
8	8	0.035	40	52.5	0.7778
9	6	0.02	10	52.5	0.8099
10	6	0.02	40	52	0.8163
11	6	0.05	10	44	0.8402
12	6	0.05	40	34.5	0.8592
13	6	0.035	25	44	0.8251
14	6	0.035	25	45	0.8431
15	6	0.035	25	47	0.8758

Se puede observar en la Tabla 3.9 que se obtiene mayor volumen cuando la cantidad molar es 0.02, independientemente de la relación molar Metanol/Aceite. En la Figura 3.21 puede verse que el volumen es mayor cuando se emplean 0.02 moles de LiOH.

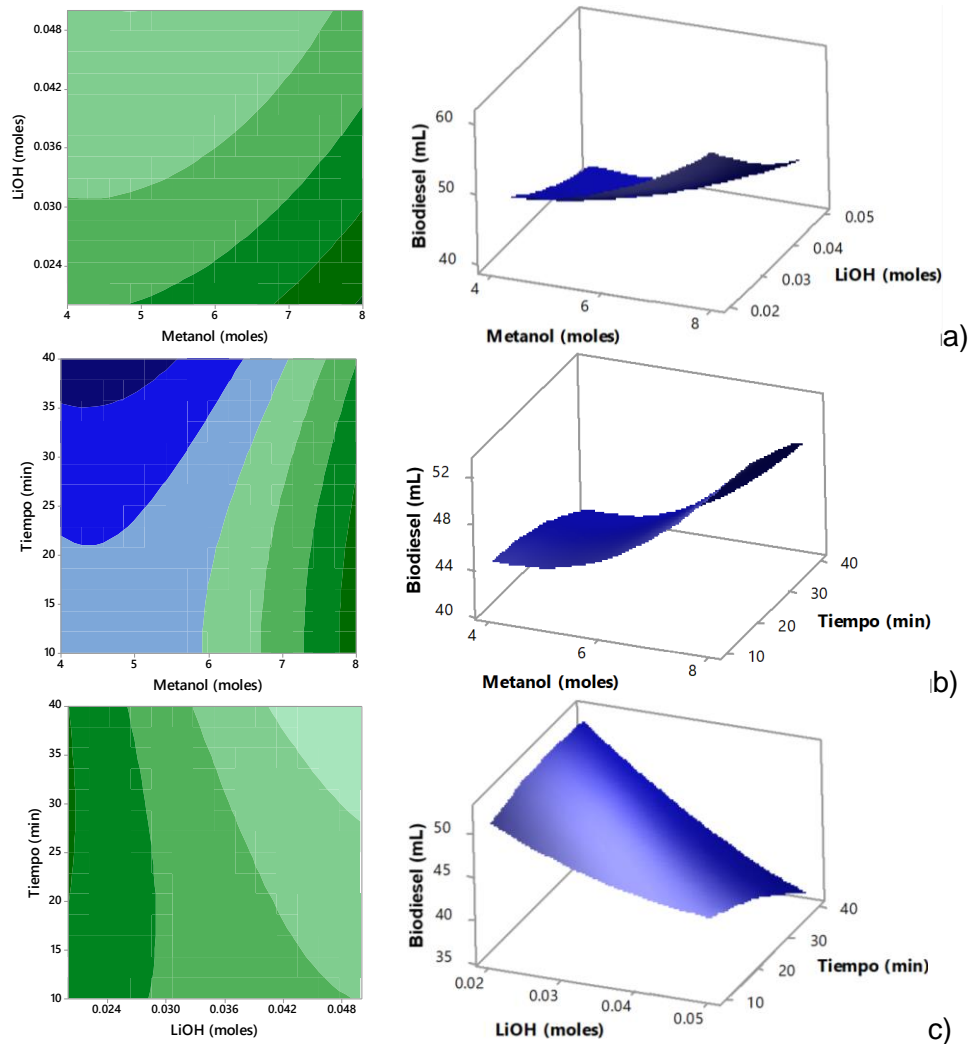


Figura 3.21 Gráfico de contorno y superficie de respuesta de Biodiesel (mL); interacciones a) Metanol-LiOH b) Metanol-Tiempo y c) LiOH-Tiempo

En la Figura 3.21 b) se observa que al emplear 8 moles de metanol en la reacción de transesterificación se obtiene más volumen, pero no necesariamente todo ese volumen es biodiesel, realmente es metanol sin reaccionar, recordando que se está empleando metanol en exceso. Por lo tanto, el volumen de biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación no es directamente proporcional a la cantidad de metil ésteres, ya que como se mostró en las Tablas 3.4 y 3.6, el biodiesel donde obtuvieron 60 mL existe 0.74746 mg/ μ L de metil ésteres, mientras que donde se obtuvieron 56 mL de biodiesel, existe 0.84776 mg/ μ L de metil ésteres.

En la Figura 3.22 se muestran los resultados arrojados por la función optimizar de Minitab 17, para alcanzar hasta 60.7 mL.

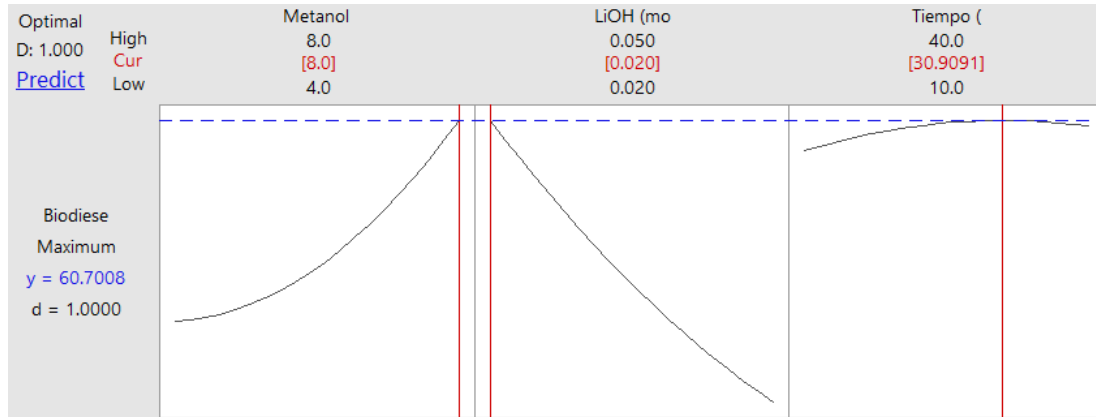


Figura 3.22 Óptimos para maximizar mL de biodiesel (diseño Box-Behnken)

En la Figura 3.23 se muestran los cromatogramas del experimento 3, donde se emplearon 8 moles de metanol y del experimento 6, en el que se emplearon 4 moles de metanol. Puede verse (tiempo de retención 2.3 min) que en el primero la cantidad de metanol es mayor que en el segundo.

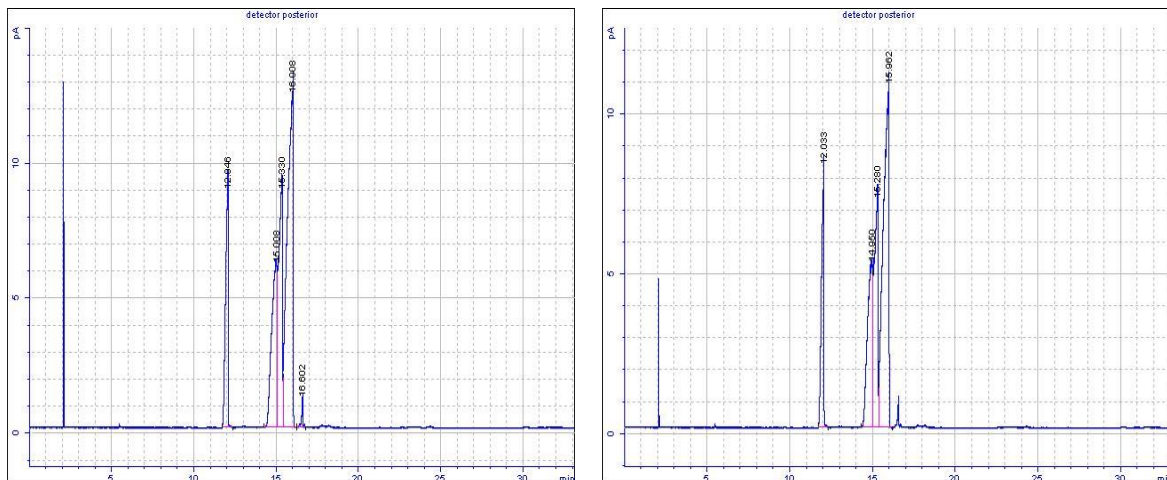


Figura 3.23 Cromatogramas diseño Box-Behnken; a) experimento 3 y b) experimento 6

En la Figura 3.23 a) la altura del pico del metanol es de 13 pA, mientras que la altura del pico del metanol en la Figura 3.17 b) apenas alcanza los 4.9 pA. Con esto se

deduce que obtener altos rendimientos en volumen no significa altos rendimientos en metil ésteres. En la Figura 3.24 se presentan los resultados de los metil ésteres (mg/ μ L), estos resultados precisan que a mayor cantidad de metil ésteres por cada μ L de muestra inyectada, contiene menos cantidad de metanol.

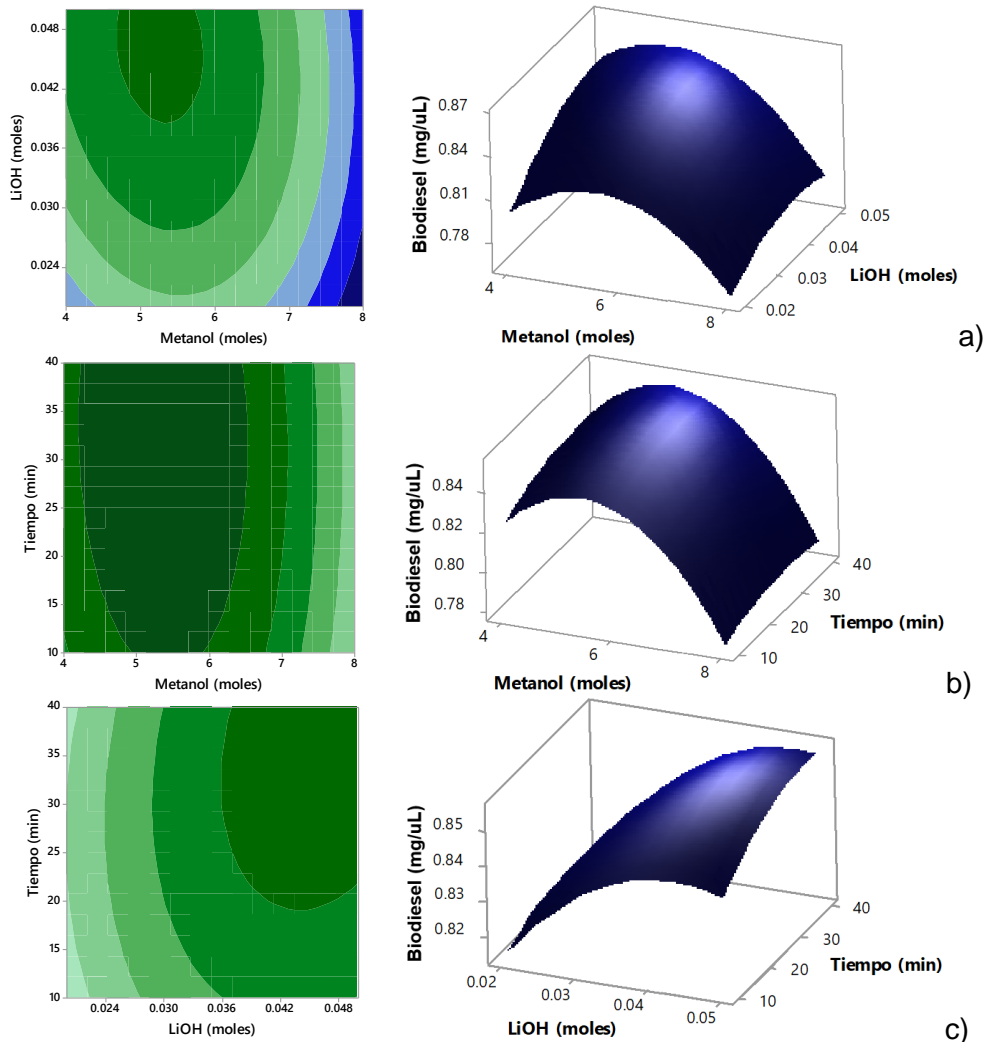


Figura 3.24 Gráficos de Biodiesel (mg/ μ L); interacciones a) Metanol-LiOH y b) Metanol-Tiempo y c) LiOH-Tiempo

Observando la Figuras 3.18 a) y b) se deduce que emplear metanol en relación molar mayor a 6, no mejora la calidad del biodiesel. La Figura 3.25 muestra los valores óptimos para maximizar la cantidad de metil ésteres, los cuales recomiendan emplear

5.2121 moles de metanol, 0.0479 moles de LiOH y 37.27 min de reacción. Estos parámetros fueron comprobados de manera experimental en aceite usado tratado con tierras Tonsil, aceite usado sin tratamiento con Tonsil y en aceite nuevo, con el fin de evaluar el efecto de la transesterificación dependiendo del aceite empleado, de los que se muestran los resultados en la sección 3.8.1.

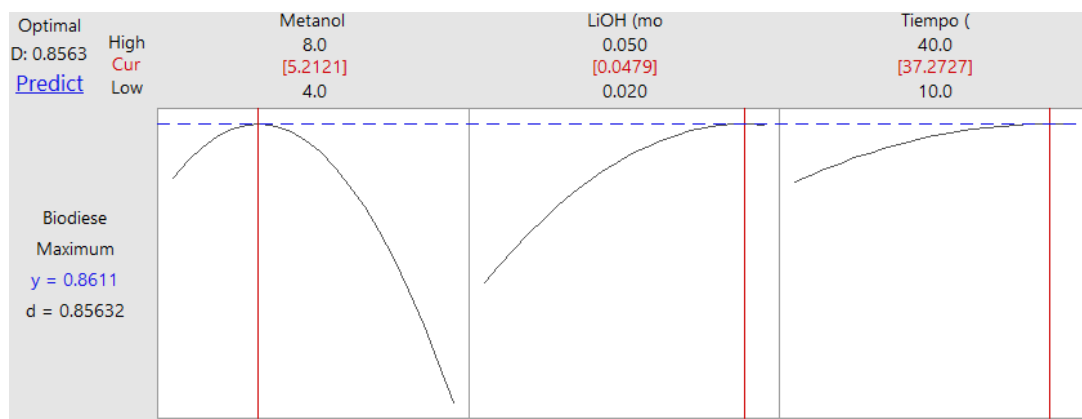


Figura 3.25 Óptimos para maximizar mg/μL de biodiesel (diseño Box-Behnken)

3.8.1 Evaluación del efecto de optimización en biodiesel de aceites diferentes

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados en mL y en mg/μL del biodiesel obtenido mediante la transesterificación de los diferentes aceites. De igual manera, se muestran los resultados obtenidos de la transesterificación de aceite usado en papas fritas.

Tabla 3.10 Resultados de Biodiesel a partir de diferentes aceites

Tipo de aceite	Biodiesel (mL)	Metil ésteres (mg/μL)
Nuevo de Maíz	40	0.83988
Usado (con tratamiento)	38	0.83069
Usado (sin tratamiento)	42	0.82137
Papas fritas	35.5	0.81613

Pudo observarse en la Tabla 3.10 que se obtuvo mayor producción en volumen de biodiesel con el aceite nuevo de maíz, además, el biodiesel generado con el aceite nuevo fue de mejor calidad, esto se ve reflejado en el alto contenido (mg/μL) de metil

ésteres. Es evidente el decremento de la calidad dependiendo de las características del aceite, observándose que el biodiesel producido con aceite tratado con las tierras de blanqueo presento resultados similares a los obtenidos con aceite nuevo, seguido del biodiesel producido con aceite sin tratamiento con las tierras de blanqueo. La Figura 3.26 evidencia la diferencia del biodiesel respecto al aceite empleado en su producción, puede verse que el biodiesel producido con aceite nuevo es más transparente, en cambio las otras muestras son más oscuras.

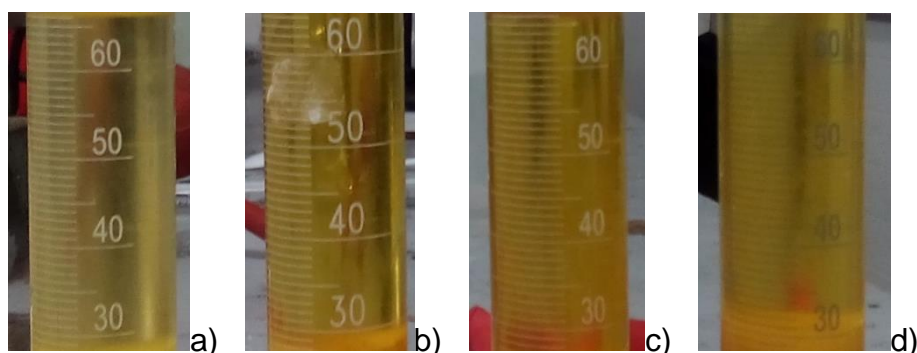


Figura 3.26 Biodiesel producido a partir de a) aceite nuevo, b) aceite tratado, c) aceite sin tratamiento y c) aceite usado en papas fritas

En el caso del biodiesel a partir de aceite nuevo, se esperaba que el rendimiento fuera mayor que en los otros aceites, debido a que este aceite prácticamente no contenía ácidos grasos libres, no tenía humedad y tampoco fósforo, a diferencia del biodiesel producido con aceite usado en papas fritas, el que por su alto contenido de fósforo se preveía un menor rendimiento y menor calidad. Los cromatogramas se muestran en el Anexo D, en estos se puede observar que todavía existe metanol en el biodiesel, por lo que en la sección 3.8.2 se presentan los resultados del efecto de la aplicación del lavado del biodiesel en su calidad.

3.8.2 Efecto del lavado en la calidad del biodiesel

En la Figura 3.27 se muestra el efecto del lavado convencional y en la Figura 3.28 lavado en seco empleando almidón de maíz.

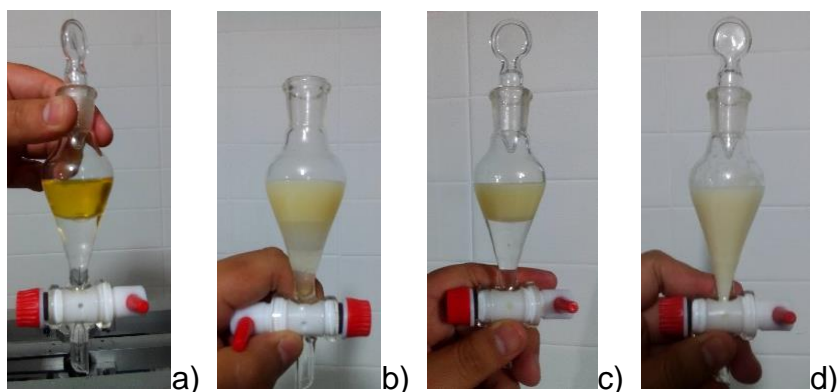


Figura 3.27 Efecto del lavado convencional del biodiesel; a) primer lavado, b) separación de fases de primer lavado, c) segundo lavado d) separación de fases de segundo lavado

Se observó que el lavado convencional no favoreció al biodiesel, por el contrario, tomó una apariencia lechosa, en la Figura 3.27 b) se aprecia la separación de fases después del primer lavado, sin embargo, en la Figura 3.27 d) puede verse que después de un segundo lavado, ya no hubo separación de fases. Se aplicó el lavado en seco con 0.5 % p/p de almidón de maíz, dicha aplicación se muestra en la Figura 3.28.

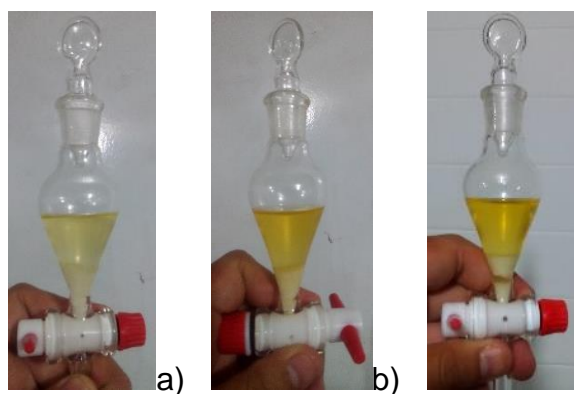


Figura 3.28 Efecto del lavado en seco del biodiesel; a) a partir de aceite nuevo, b) a partir de aceite tratado y c) a partir de aceite sin tratamiento

Se observó que en el lavado en seco la separación de fases se completó en 1 h, además, el biodiesel no presentó ningún tipo de enturbiamiento o alguna aglomeración del almidón. Se evaluó la calidad del biodiesel tratado con almidón de maíz por

cromatografía de gases, los resultados son presentados en la Tabla 3.11 donde se aprecia el aumento de los metil ésteres, respecto al biodiesel sin lavado en seco.

Tabla 3.11 Calidad del biodiesel después de lavado en seco

Tipo de aceite	Metil ésteres (mg/ μ L)
Lavado en seco (nuevo)	0.86645
Lavado en seco (con tratamiento)	0.86696
Lavado en seco (sin tratamiento)	0.85253

La calidad del biodiesel incrementó después del lavado, ya que como puede observarse, los mg/ μ L en las tres muestras de biodiesel aumentaron 3.16 %, 4.36 % y 3.79 %, respectivamente. En la Figura 3.29 se comparan los cromatogramas del biodiesel producido con aceite usado y tratado con tierras de blanqueo sin lavado en seco contra el biodiesel con lavado en seco.

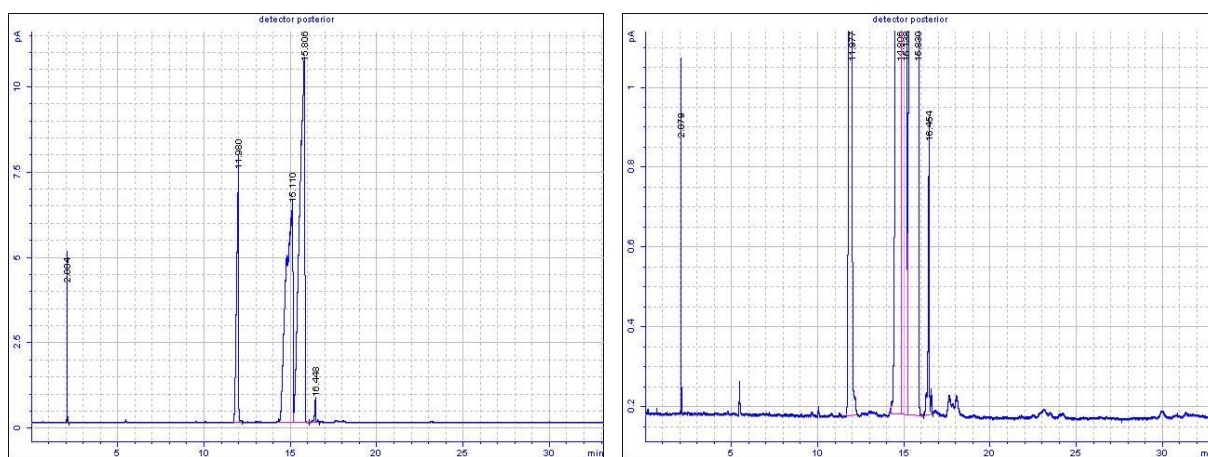


Figura 3.29 Cromatogramas biodiesel producido con aceite usado y tratado con tierras de blanqueo; a) sin lavado y b) con lavado en seco

Se aprecia que con el lavado en seco se reduce el remanente de metanol observándose una altura de 1.3 pA, mientras que en el que no se realizó lavado tiene una altura de 5.1 pA, lo que directamente aumenta la calidad del biodiesel.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Se demostró que las Tierras de Blanqueo TONSIL 424 FF y T SUPREME 526 FF tienen una alta efectividad de remoción de fósforo en los aceites de cocina usados, se determinó que en el aceite proveniente de antojitos fritos la remoción fue de 59.09 %, en el aceite proveniente de papas fritas la remoción fue de 91.59 % y en el aceite proveniente de panadería la remoción fue de 93.48 %, cuando éstos contenían 4.4, 76.1 y 79.8 ppm de fósforo, respectivamente, lo que puede significar que la remoción de fósforo además de las condiciones de operación del tratamiento, está influenciada por la cantidad inicial de fósforo en el aceite.
- El porcentaje de ácidos grasos libres se redujo 16.5 % también con la aplicación de las tierras de blanqueo Tonsil, aunque en menor proporción respecto al fósforo, esto es valor agregado al tratamiento de remoción de fósforo. Se detectó que la aplicación de las tierras de blanqueo, empleando cantidades (2 % p/p Tonsil 424, 1 % p/p Tonsil 526 y 80 °C) favorecieron a la remoción de fósforo, mientras que la aplicación de las tierras de blanqueo en cantidades (0 % p/p Tonsil 424, 1 % p/p Tonsil 526 y 55 °C) favorecieron a la disminución de AGL's. Se detectó que la tierra T424 influye más en la remoción de fósforo, mientras que la T526 influye más en la disminución de AGL's.
- La utilización del catalizador hidróxido de litio en la transesterificación de aceite usado de maíz permitió obtener rendimientos en volumen de biodiesel semejantes a los obtenidos con la utilización de hidróxido de sodio, además, al emplear LiOH, se necesita menor cantidad de moles, se reduce el tiempo de reacción a 10 min y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente.
- Se observó en los resultados de la optimización del proceso de biodiesel que el volumen obtenido no es proporcional a la cantidad de metil ésteres, esto

significa que un volumen alto de biodiesel, realmente puede ser metanol diluido en la muestra, y no biodiesel 100 %. Aun teniendo los valores de los factores que optimizan el proceso de producción de biodiesel, se necesitará un tratamiento para la eliminación del metanol remanente. El lavado del biodiesel empleando almidón de maíz aumentó su calidad en 3.16 % 4.36 % y 3.79 % para el producido con aceite nuevo, aceite usado tratado con Tonsil y aceite usado sin tratamiento, respectivamente.

- La variación en los resultados de metil ésteres entre los aceites usados de maíz y de papas fritas pudo deberse a que cada uno de ellos contiene diferente concentración de fósforo y ácidos grasos libres, sin embargo, los rendimientos son buenos tomando en cuenta que son similares al rendimiento del biodiesel con aceite nuevo de maíz.

RECOMENDACIONES

- Es necesario realizar un estudio donde se evalúen los efectos de los factores y niveles empleados en este tratamiento de remoción de fósforo, aplicado a otro tipo de aceite, ya que, aunque en este estudio se aplicó el tratamiento a aceite de papas (2 % p/p Tonsil 424, 1 % p/p Tonsil 526 y 80 °C), esto no significa que sea el tratamiento óptimo para este u otros tipos de aceites.
- Debido a que, en las reacciones de transesterificación realizadas se empleó metanol en exceso, se recomienda que antes de cuantificar los metil ésteres en el cromatógrafo de gases, se realice una eliminación del metanol, utilizando, por ejemplo, un rota vapor, o emplear materiales adsorbentes, como se empleó almidón de maíz en este estudio.

ANEXOS

ANEXO A Método cromatográfico

Tabla A.1 Método cromatográfico

HORNO	
Temp. inicial: 40 C (Activado)	Temp. máxima: 310 C
Tiempo inicial: 0.50 min	Tiempo de equilibrio: 0.50 min
Rampas:	
# C/min Temp. Final Mantener	
1 25.00 195 0.00	
2 3.00 205 0.00	
3 8.00 230 20.00	
4 0.0(desactivado)	
Tiempo de análisis: 33.16 min	
INYECTOR FRONTAL ('SPLIT/SPLITLESS')	INYECTOR POSTERIOR (Desconocido)
Modo: 'Split'	
Temp. inicial: 250 C (Activado)	
Tipo de gas: Helio	
COLUMNA 1	COLUMNA 2
Columna capilar	Columna capilar
Descripción: HP-INNOWAX	Temperatura máx.: 425 C
Temperatura máx.: 310 C	Longitud nominal: 30.0 m
Longitud nominal: 30.0 m	Diámetro nominal: 320.00 um
Diámetro nominal: 320.00 um	Grosor nominal de la película: 0.00 um
Grosor nominal de la película: 0.50 um	Inyector: (no especificado)
Inyector: Inyector frontal	Salida: Detector posterior
Salida: Detector posterior	
DETECTOR FRONTAL (TCD)	DETECTOR POSTERIOR (FID)
Temperatura: 250 C (Activado)	Temperatura: 250 C (Activado)
Flujo de Referencia: Desactivado	Flujo de Hidrógeno: Desactivado
Flujo de Auxiliar: Desactivado	Flujo de Aire: Desactivado
Tipo de gas auxiliar: Helio	Flujo de Auxiliar: Desactivado
Filamento: Desactivado	Tipo de gas auxiliar: Nitrógeno
Polaridad negativa: Desactivado	Llama: Activado
	Electrómetro: Activado
	señal mínima: 2.0
SEÑAL 1	

Tabla A.1 Método cromatográfico. Continuación	
Velocidad de muestreo: 50 Hz	
Tipo: detector posterior	
	POST-ANÁLISIS
	Tiempo de post-análisis: 0.00 min
TABLA DE TIEMPOS	
Tiempo(min) Parámetro y valor	
Inyección de muestra	
Manual	

ANEXO B

Cromatogramas de estándares metil ésteres

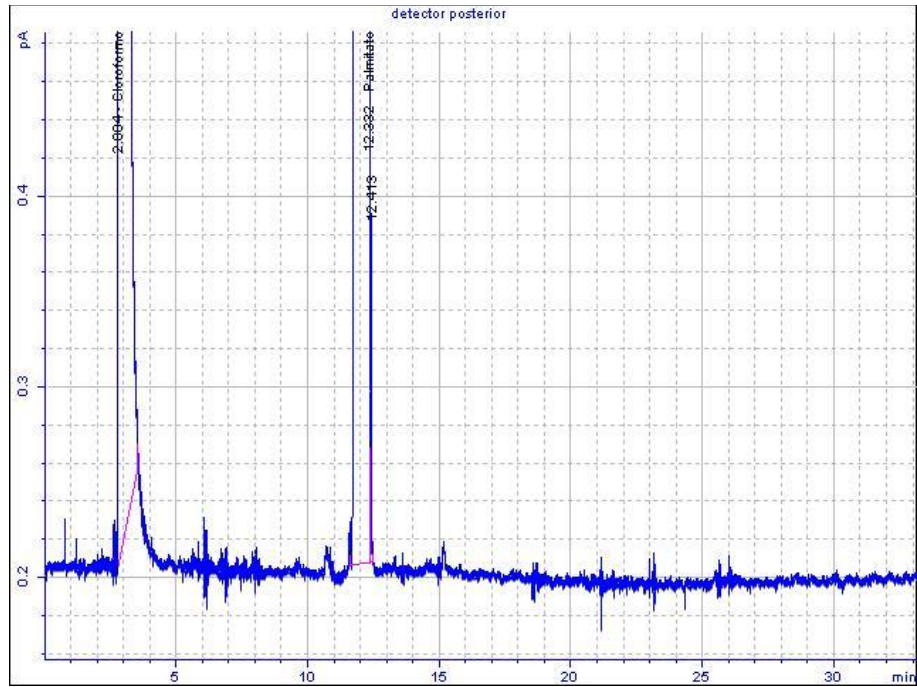


Figura B1. Estándar metil Palmitato

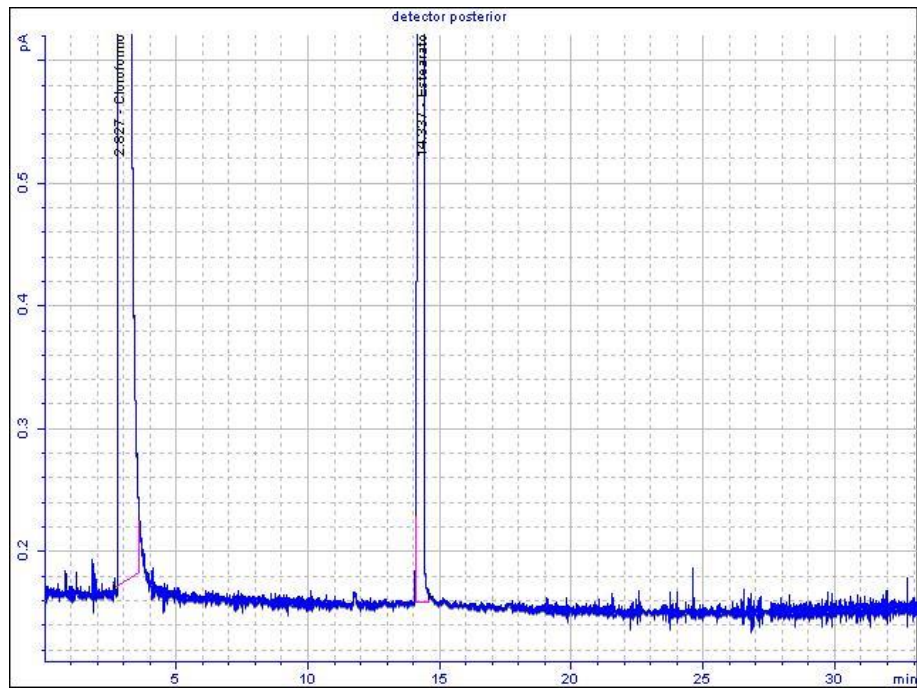


Figura B2. Estándar metil Estearato

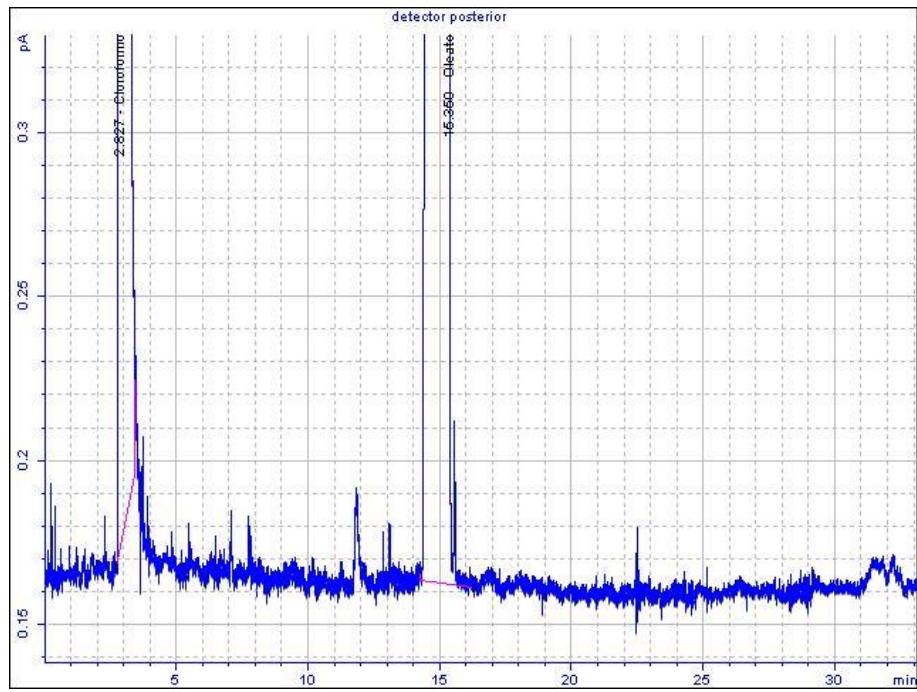


Figura B3. Estándar metil Oleato

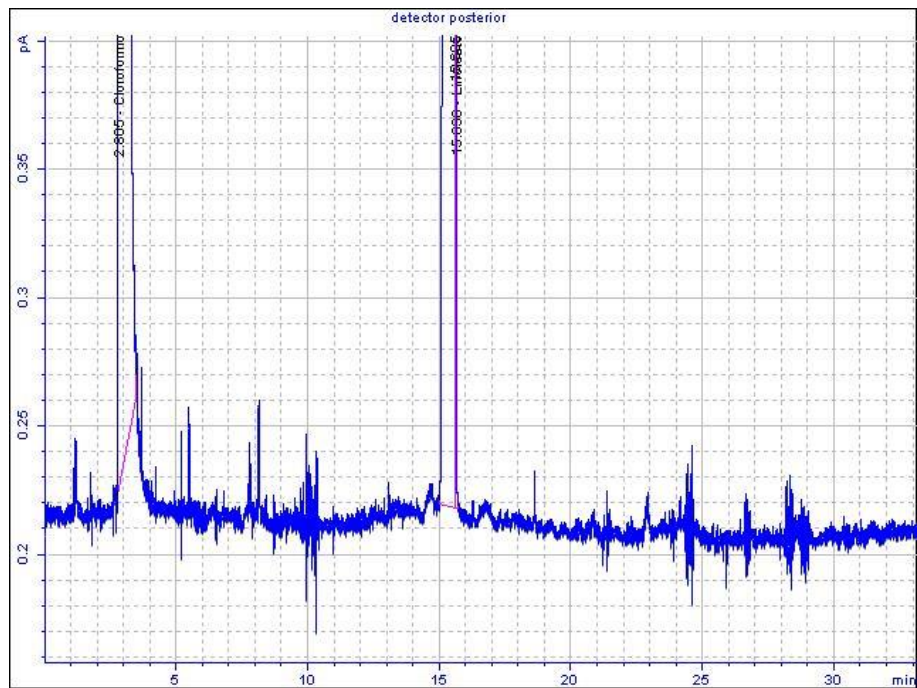


Figura B4. Estándar metil Linoleato

ANEXO C

Cromatogramas Diseño Box-Benhken

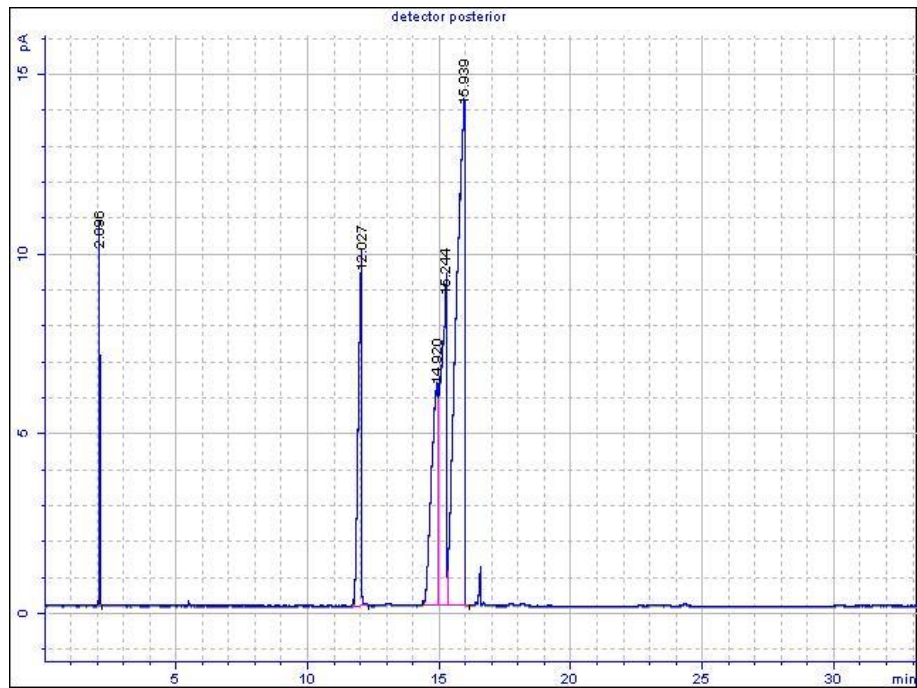


Figura C1. Cromatograma experimento No. 1

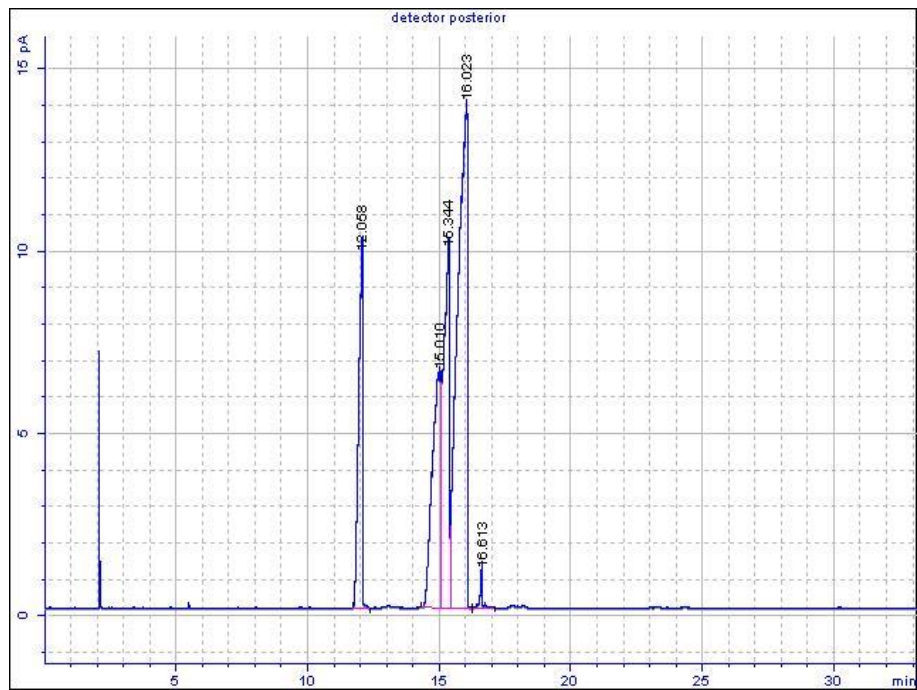


Figura C2. Cromatograma experimento No. 2

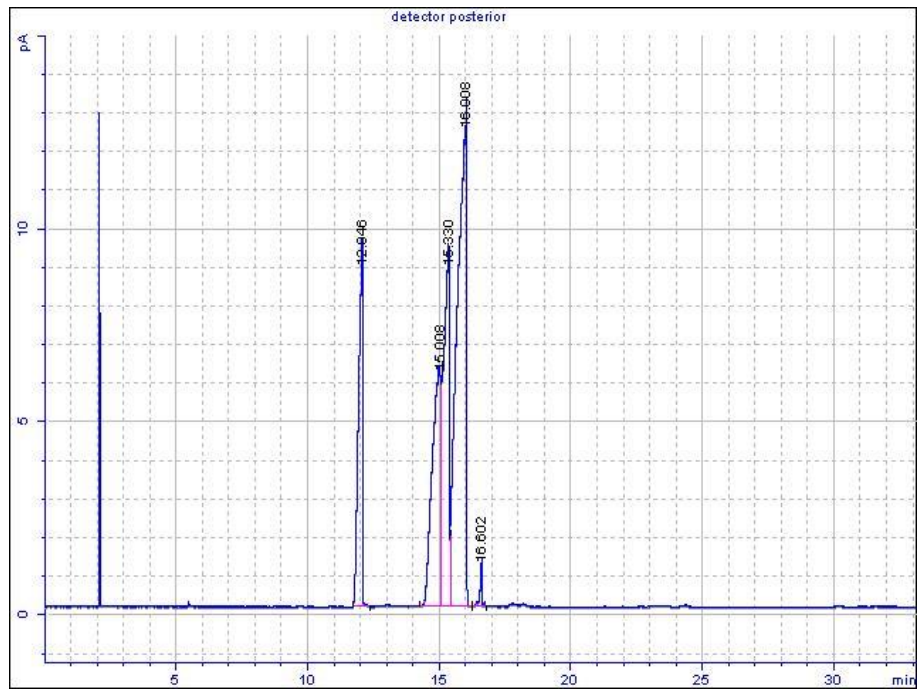


Figura C3. Cromatograma experimento No. 3

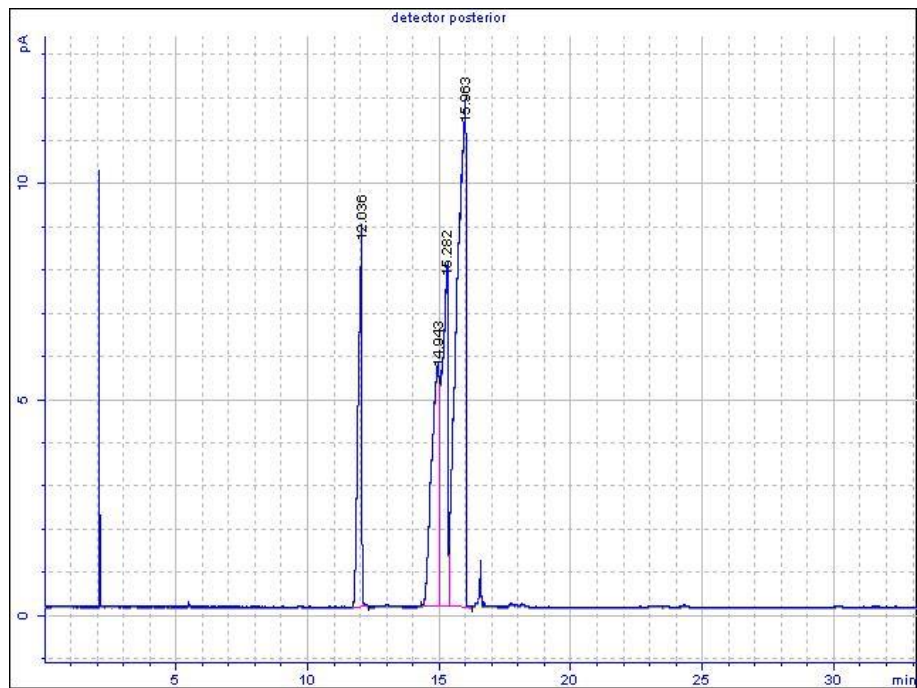


Figura C4. Cromatograma experimento No. 4

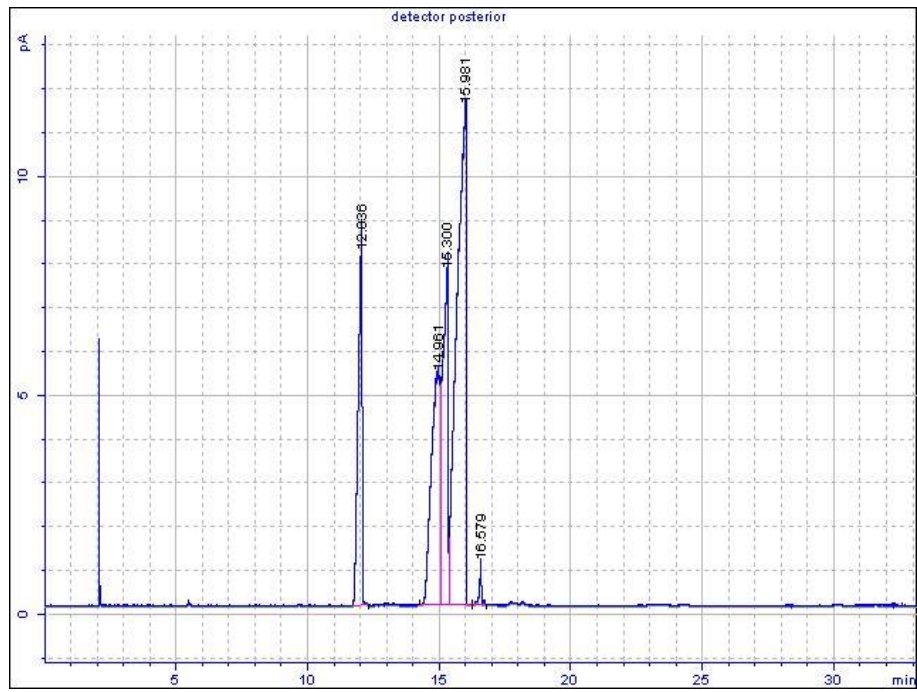


Figura C5. Cromatograma experimento No. 5

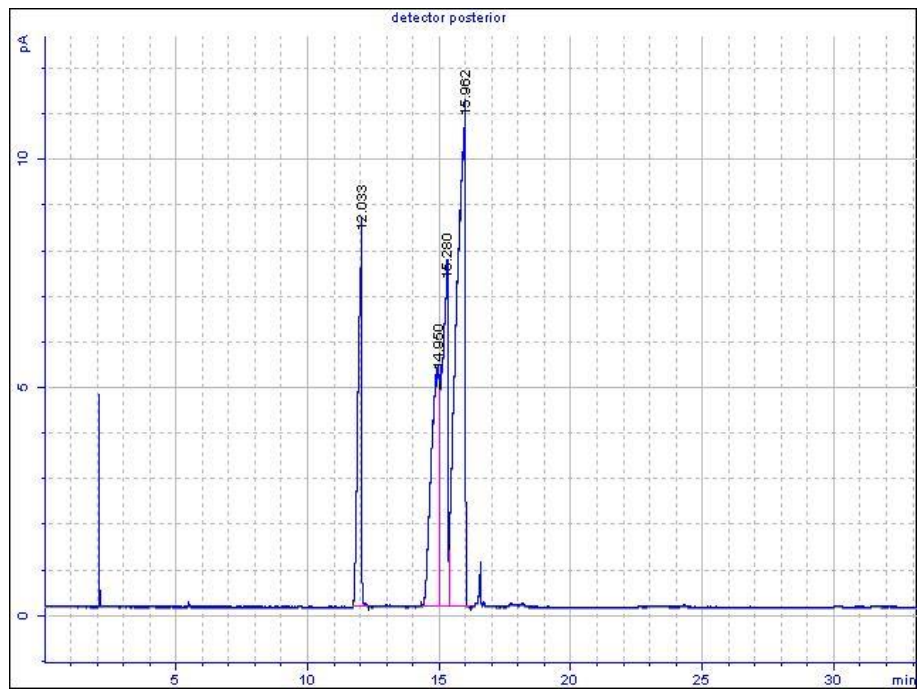


Figura C6. Cromatograma experimento No. 6

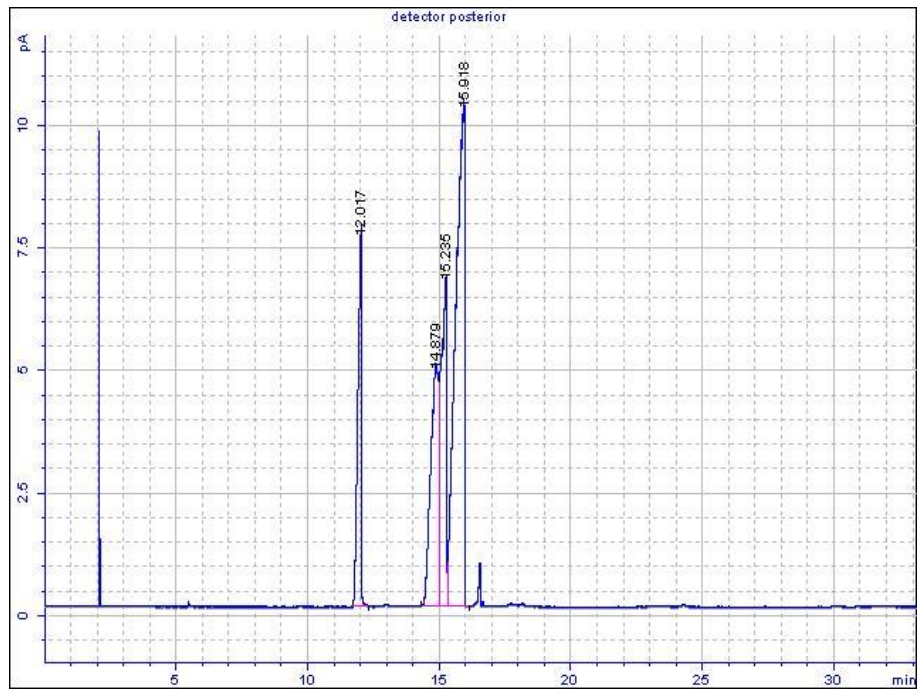


Figura C7. Cromatograma experimento No. 7

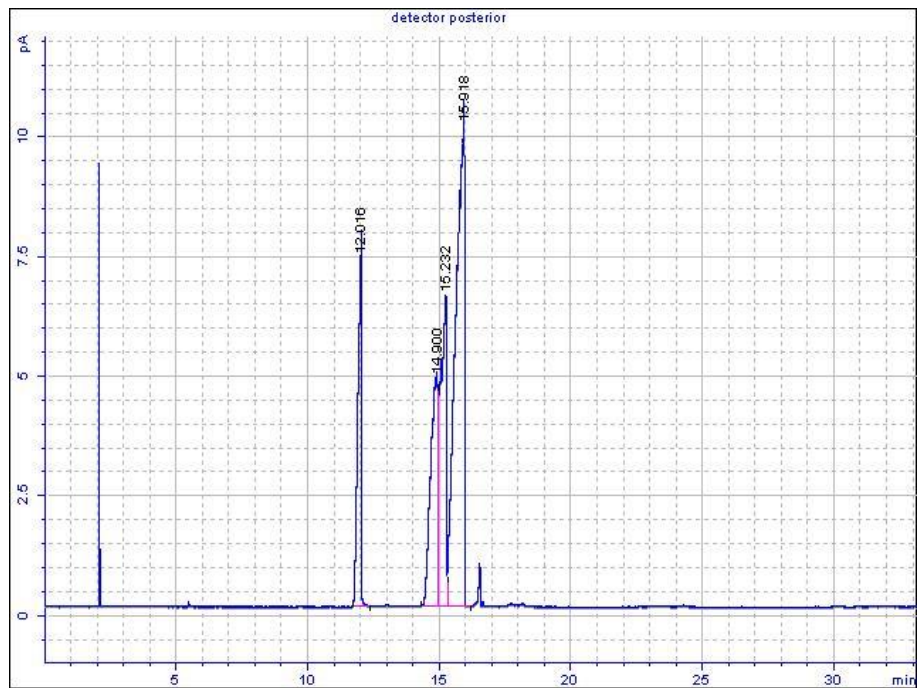


Figura C8. Cromatograma experimento No. 8

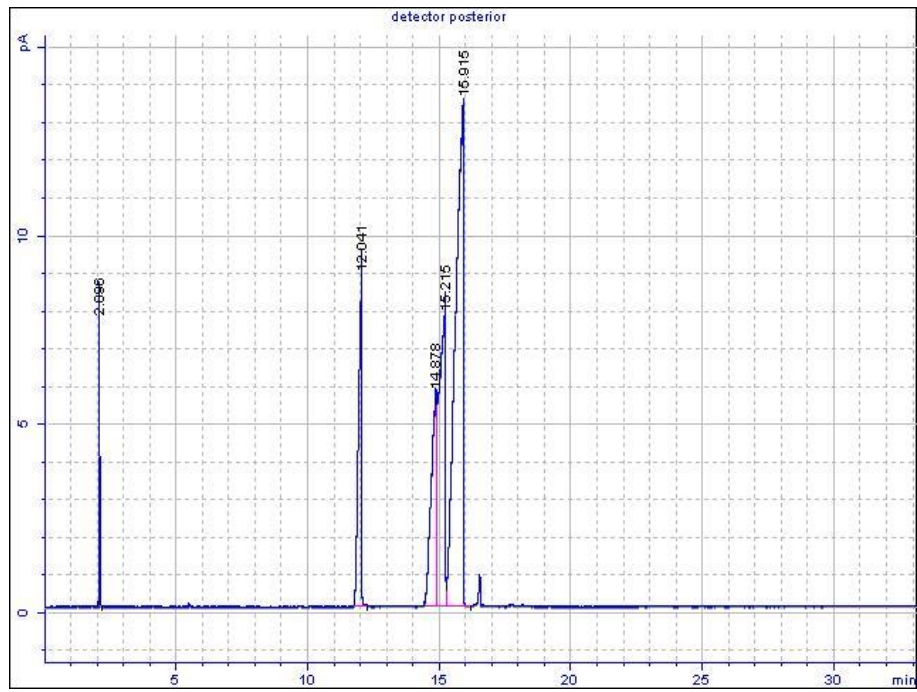


Figura C9. Cromatograma experimento No. 9

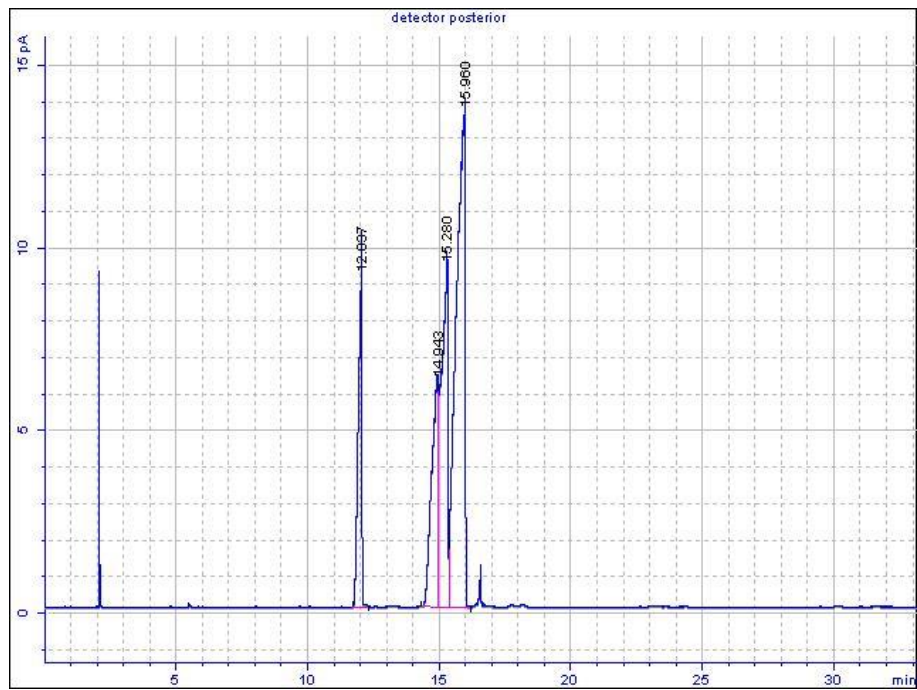


Figura C10. Cromatograma experimento No. 10

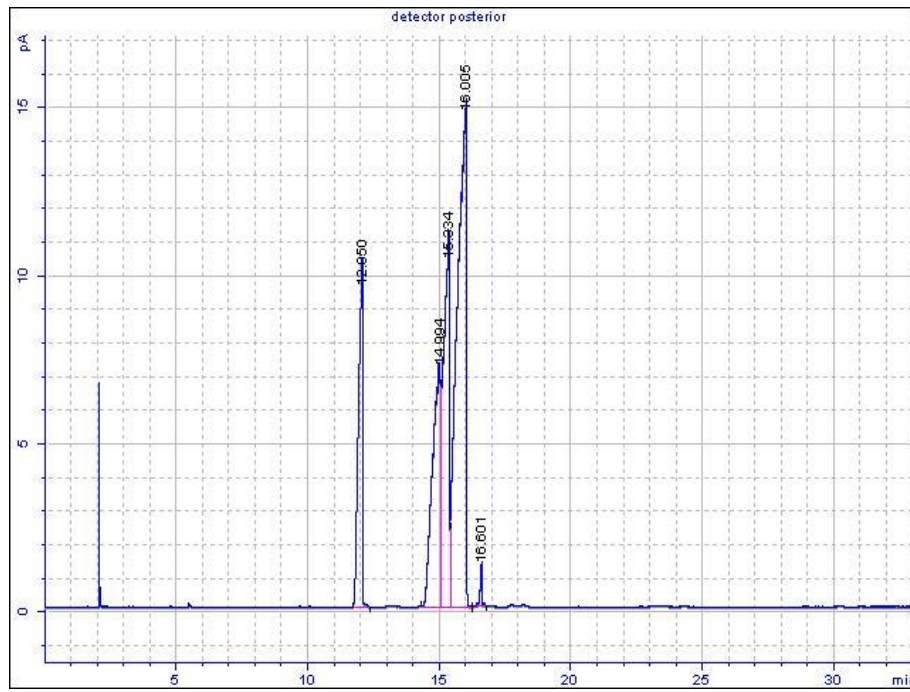


Figura C11. Cromatograma experimento No. 11

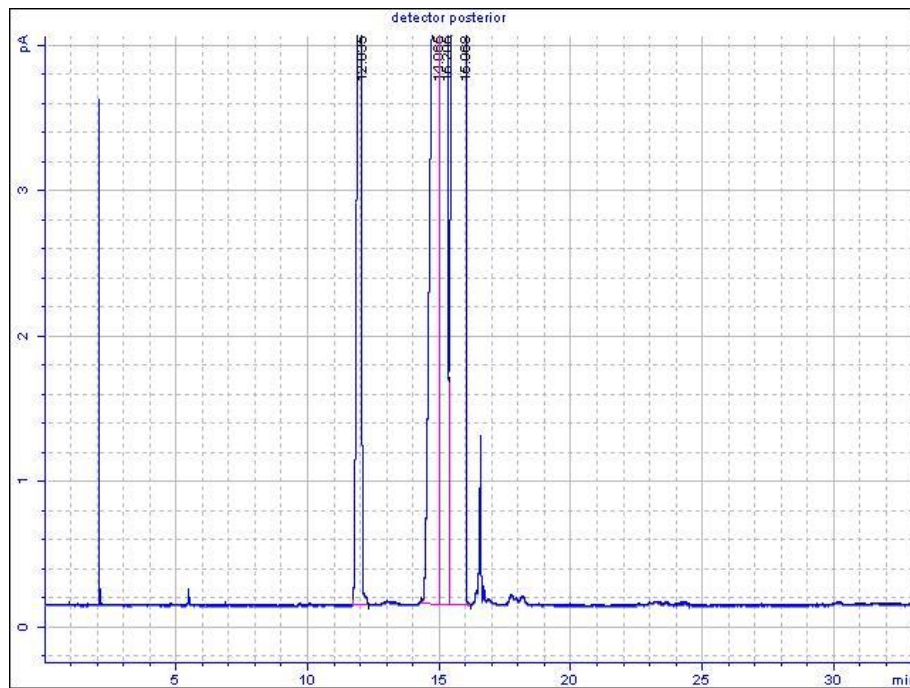


Figura C12. Cromatograma experimento No. 12

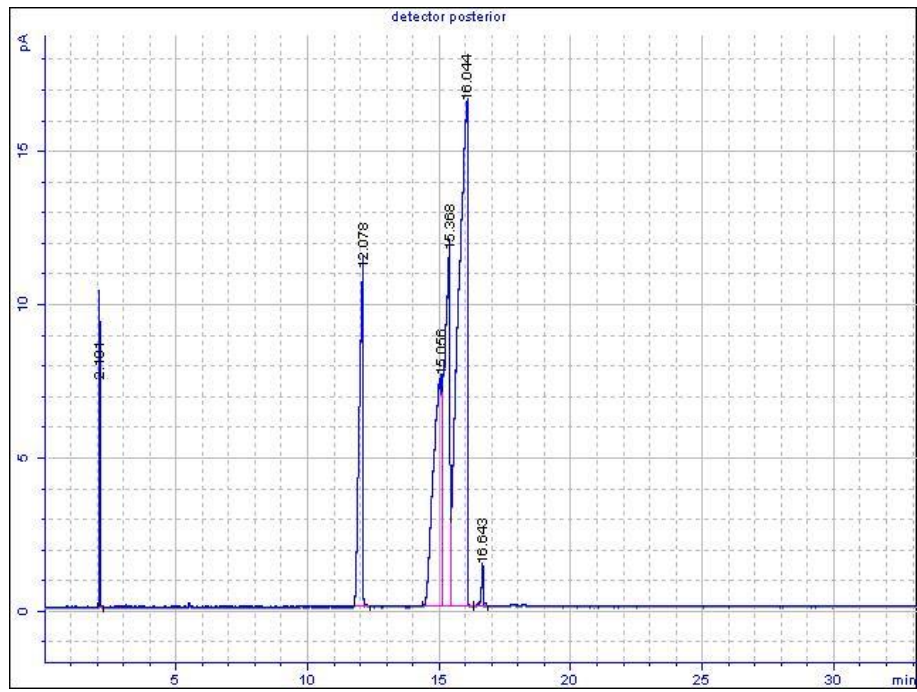


Figura C13. Cromatograma experimento No. 13

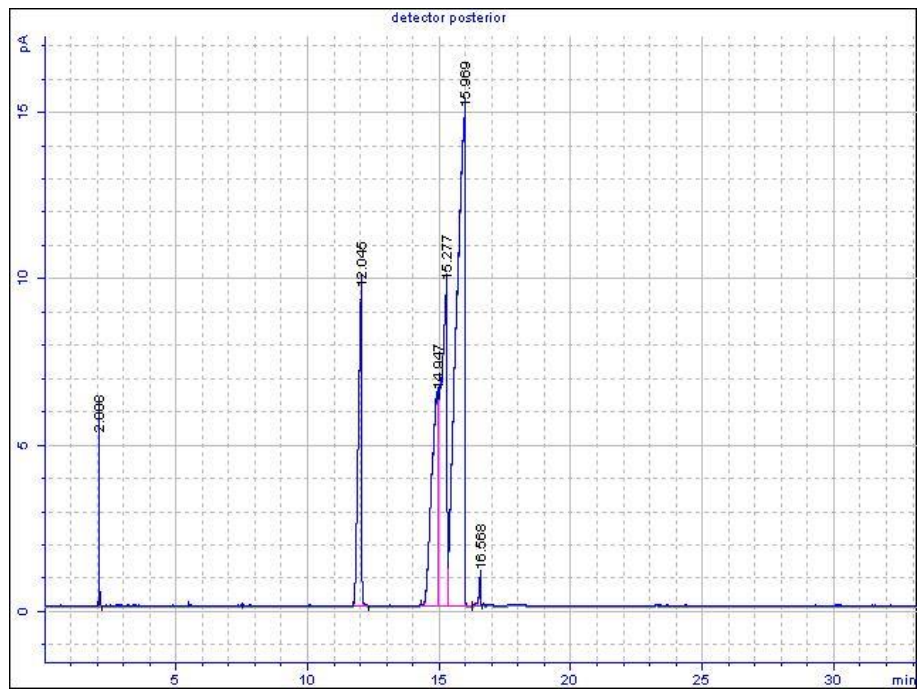


Figura C14. Cromatograma experimento No. 14

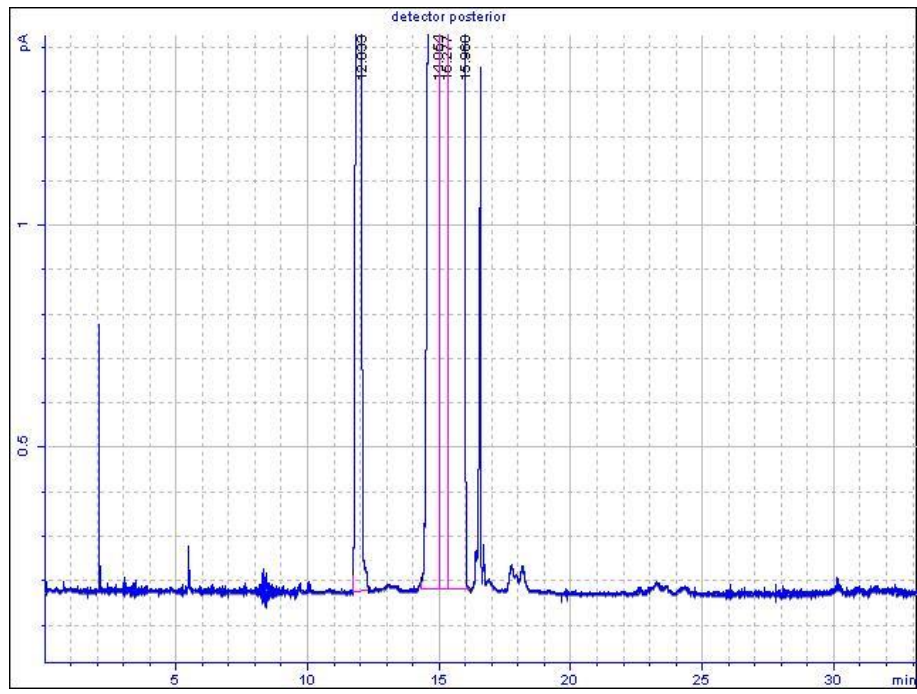


Figura C15. Cromatograma experimento No. 15

ANEXO D Cromatogramas optimización

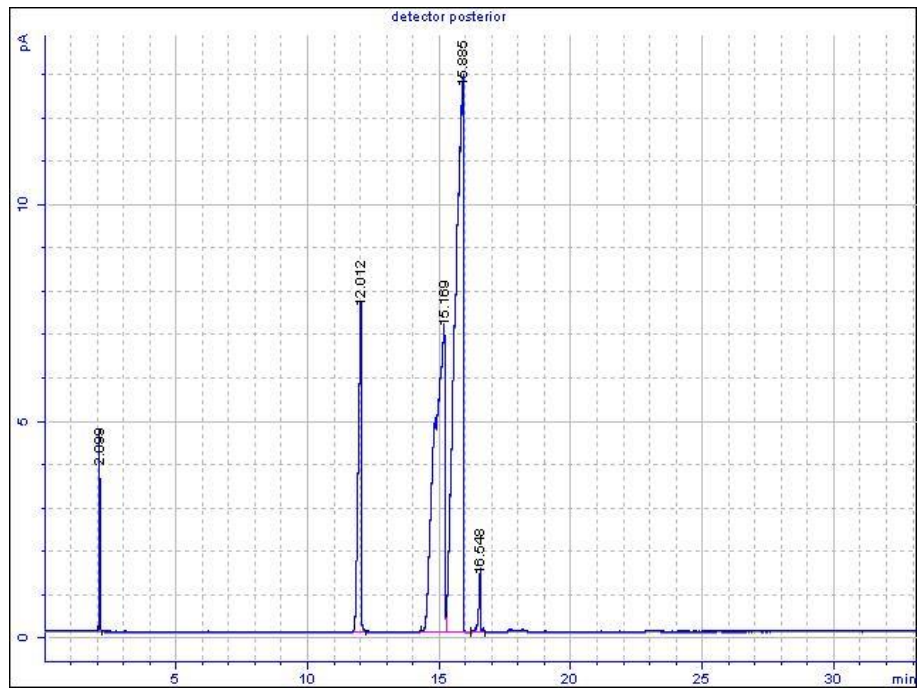


Figura D1. Biodiesel a partir de aceite nuevo

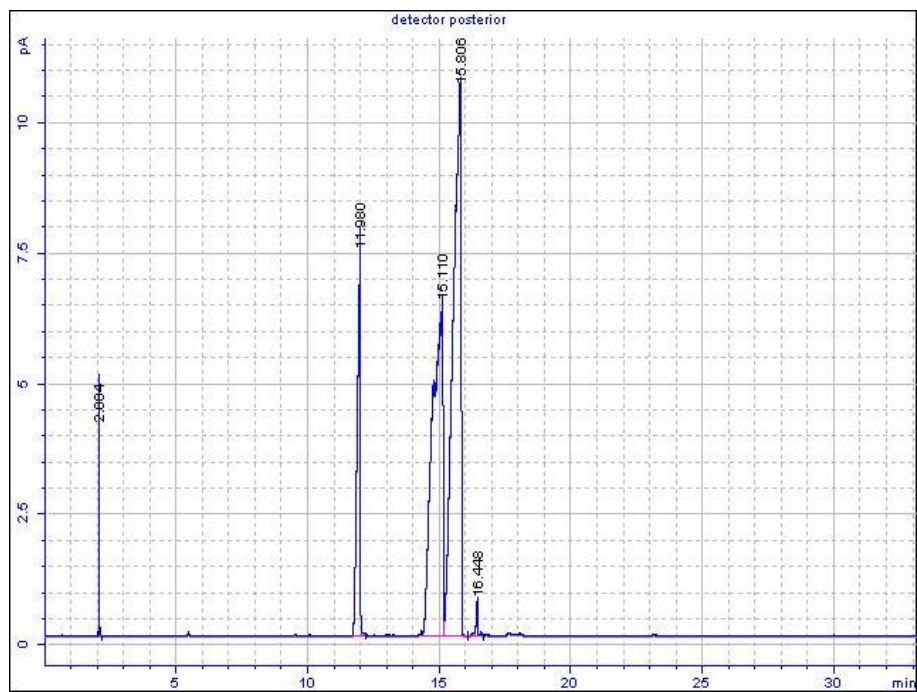


Figura D2. Biodiesel a partir de aceite usado tratado con tierras de blanqueo

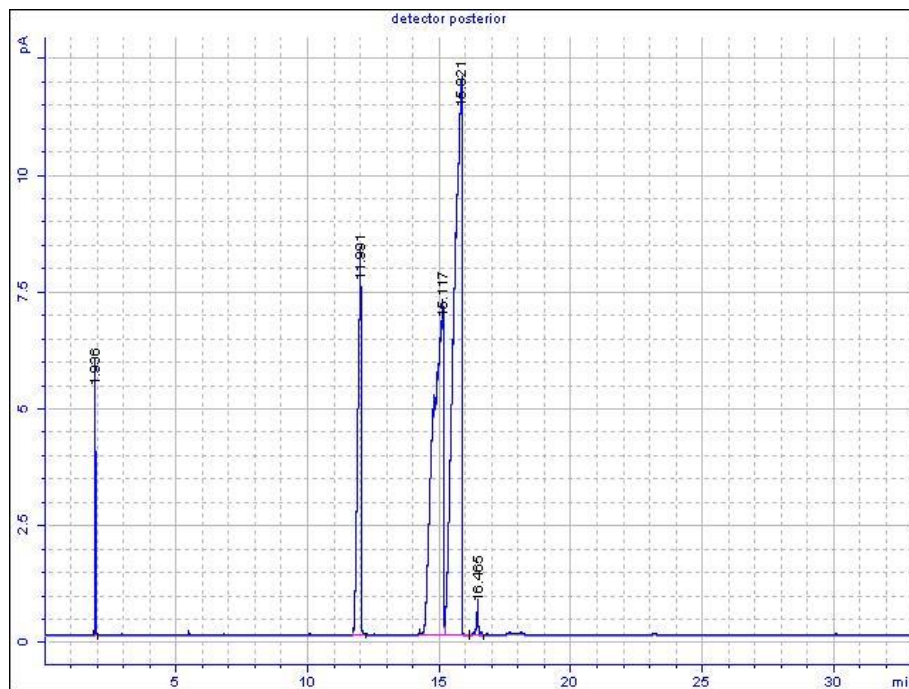


Figura D3. Biodiesel a partir de aceite usado sin tratamiento con tierras de blanqueo

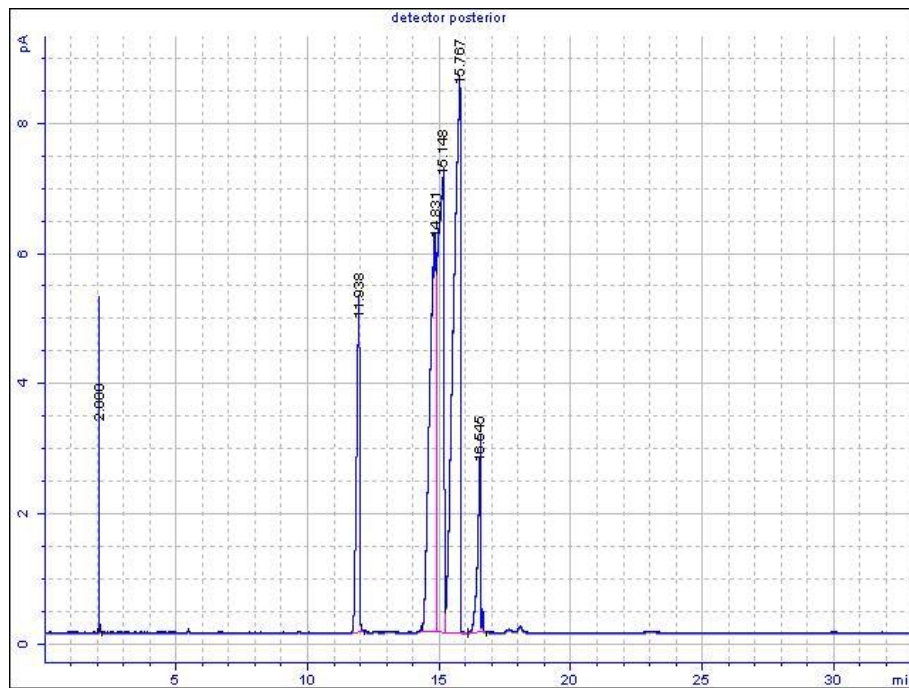


Figura D4. Biodiesel a partir de aceite usado en papas fritas

ANEXO E

Cromatogramas Biodiesel lavado en seco

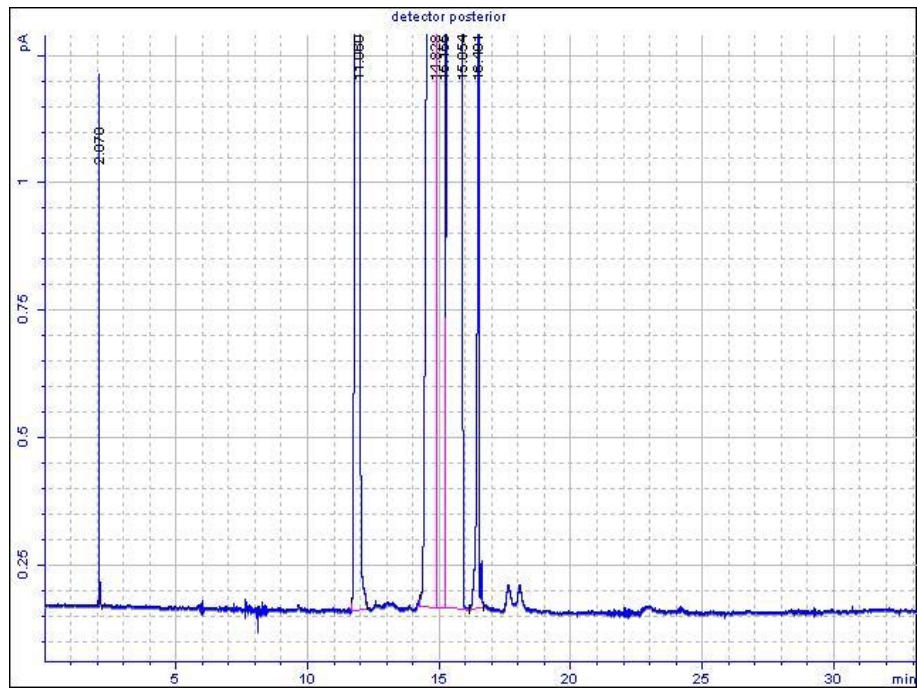


Figura E1. Biodiesel lavado en seco producido con aceite nuevo

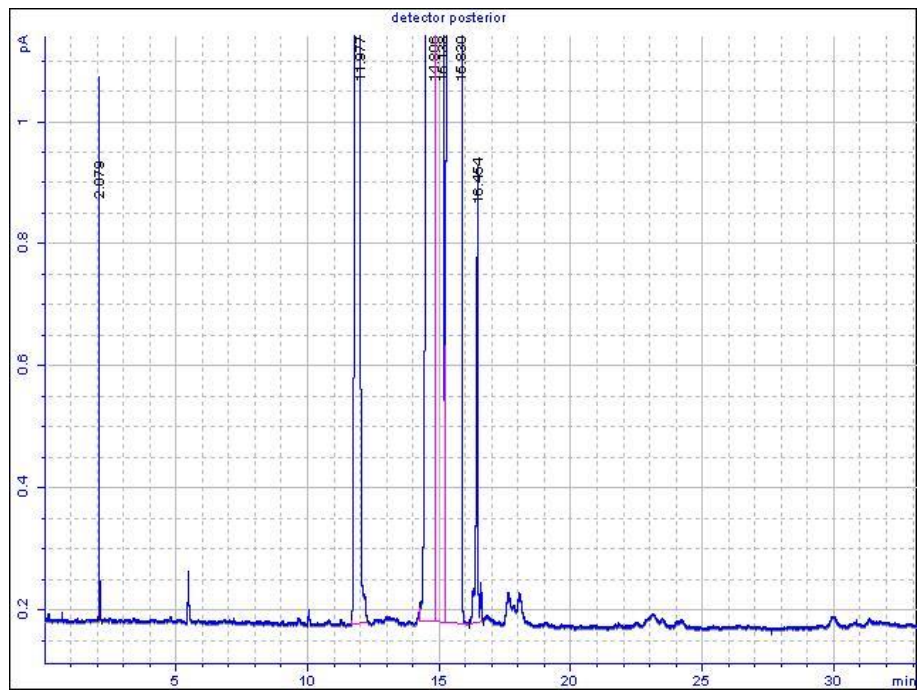


Figura E2. Biodiesel lavado en seco producido con aceite Tratado con tierras de blanqueo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aimaretti N., Intilángelo L., Clementz A., Ansaldi J., y Yori J. C. 2008. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. *INVENIO*. **11** (20), 137-144.
- AOCS Official Method Ca 5a-40. Determinación de ácidos grasos libres. <https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEBusiness/Default.aspx?TabID=251&productId=111480> (Consultado el 20 de noviembre, 2016)
- AOCS Official Method Ca 12-55. Determinación de fosforo. <https://aocs.personifycloud.com/PersonifyEbusiness/Store/ProductDetails.aspx?productId=111464> (Consultado el 20 de noviembre, 2016)
- AOCS Official Method Cd 3-25. Determinación de Índice de Saponificación. Manual de Métodos Oficiales AOCS. Biblioteca de posgrado del Instituto Tecnológico de Orizaba.
- Arteaga H., Siche R., Pagador S., y Cáceres H. 2010. Efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel a partir de grasa refinada de pollo. *Scientia Agropecuaria*. **1**, 37-45.
- Atadashi I. M., Aroua M. K., y Aziz A. A. 2010. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **14**, 1999-2008.
- Badui S. 2006. Química de los alimentos. Cuarta edición. Pearson educación. México.
- Bilgin A., Gulum M., Koyuncuoglu I., Nac E., y Cakmak A. 2015. Determination of transesterification reaction parameters giving the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. **195**, 2492-2500.
- Bulla Pereira E. A., Emiro Sierra F., Guerrero C. A. 2014. Producción de biodiésel usando aceites residuales de fritura y etanol por catálisis alcalina. *Ingeniería Solidaria*. **10** (17), 61-69.

-
- Caselles Pomares María J., Gómez Antón María R., Molero Meneses M., y Sardá Hoyo Jesús. 2015. Química Aplicada a la Ingeniería. UNED. Madrid.
 - Castillo Ospina A. M., Velásquez J. A., y Cuartas P. A. 2011. Obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas L* por transesterificación etanolica. *Investigaciones Aplicadas*. **5** (1), 34-41.
 - Castro P., Coello J., y Castillo L. 2007. Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú- Lima: Soluciones Prácticas-ITDG. Primera edición. Peru.
 - CLARIANT, 2017. <http://www.clariant.com/es/Innovation/Innovation-Spotlight-Videos/Tonsil> (consultada febrero, 2017)
 - Cren E. C., Cardozo L., Silva, E. A., y Meirelles A. J. A., 2009. Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin. *Separation and Purification Technology*. **69** (1), 1-6.
 - Cren, E. C., y Meirelles, A. J. A., 2005. Adsorption isotherms for oleic acid removal from ethanol plus water solutions using the strong anion-exchange resin Amberlyst A26 OH. *Journal of Chemical and Engineering Data* **50** (5), 1529-1534.
 - Cren, E. C., y Meirelles, A. J. A., 2012. Oleic acid removal from ethanolic solutions by ion exchange. *Chemical Engineering Journal*. 184, 125-131.
 - Demirbas A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. **50**, 14-34.
 - Faccini C. S. 2008. *Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja [dissertation]*. Porto Alegre (RS): Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
 - García Gomes M., Queiroz Santos D., de Moraes L. C., Pasquini D. 2015. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel* **155**, 1-6.
 - Gary D. Christian. 2009. Química Analítica, sexta edición. McGraw Hill. México.

- Gibon V., De Greyt W., y Kellens M. 2007. Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **109**(4), 315-335.
- González Tovar L. A., Noriega Rodríguez J. A., Ortega Garcia J., Gámez Meza N., y Medina Juárez L. A. 2005. Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja. Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora (DICTUS). **56** (4), 324-327.
- Guerrero C. A., Osorio I. D., y Sierra F. E. 2010. Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera. *Ingeniería e investigación* vol. 30 No. 2 52-61.
- Haro C., De la Torre E., Aragón C., y Guevara A. 2014. Regeneración de arcillas de blanqueo empleadas en la decoloración de aceites vegetales comestibles. *Revista Politécnica*. **34** (1).
- Issariyakul T. y Dalai A. K. 2014. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 31, 446-471.
- Kent Hoekman S., Bronch A., Robbins C., Cenicerós E., y Natarajan M. 2012. Review of biodiesel composition, properties, and specification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 143-169
- Lafargue Pérez F., Barrera Vaillant N., Assuncao Nascimento J. C., Díaz Velásquez M., y Rodríguez Martínez C. 2012. Caracterización físico-química del aceite vegetal de *Jatropha Curcas* L. *Tecnología Química*, 162-165.
- López L., Bocanegra J., y Malagón Romero D. 2015b. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Ing. Univ.* **19** (1), 155-172.
- López Zamora L., Mendoza Arcos R. H., Murillo Espinosa M., Sales Chávez R. M., y Ríos Cortés G. 2015a. Obtención de biodiesel a partir de residuos de café agotado por el método Esterificación-Transesterificación. Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Orizaba. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria, **3** (1), 728-733.

- Márquez M. I., Rodríguez K., Polo A., Díaz L., Brochero C., y Bastidas M. 2012. Evaluación del comportamiento de materiales adsorbentes en la etapa de blanqueo del aceite crudo de palma. *Palmas*. **33** (1), 63-72.
- Martínez G., Sánchez N., Encinar J. M., y González J. F. 2014. Fuel properties of biodiesel from vegetable oil and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. *Biomass and Bioenergy*. 63, 22-32.
- Mazo P., Galeano L., Restrepo G., y Ríos L. 2007. Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional vs microondas. *Scientia et Technica*. 35, 461-465.
- Medina Ramírez I. E., Chávez Vela N. A., y Jáuregui Rincon J. 2012. Biodiesel, un combustible renovable. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 55, 62-70.
- Medina Villadiego M., Ospino Roa Y., y Tejada Benítez L. 2015. Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. *Revista Luna Azul*. 40, 25-34.
- Mendow G., Monella F., Pisarello M.L., and Querini C.A. 2011. Biodiesel production from non-degummed vegetable oil: phosphorus balance throughout the process. *Fuel Processing Technology*. 92, 864-870.
- Mittelbach, M. 1996. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* 56: 7-11.
- Morales Martínez J. L., López Zamora L., y Sales Chávez R. M. 2016. Obtención de biodiesel empleando adsorción selectiva, a partir de aceites residuales. Instituto Tecnológico de Orizaba. Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Orizaba. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria 2016, **4** (1), 582-589.
- Nazim Ciftci O., y Temelli F. 2013. Enzymatic conversion of corn oil into biodiesel in a batch supercritical carbon dioxide reactor and kinetic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids* 75, 172-180.

- NMX-F-101-1987. Determinación del índice de acidez. <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-101-1987.PDF> (Consultado el 20 de noviembre, 2016)
- Patiño K. V., Arroyave S. M., y Marin J. M. 2011. Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica* **23** (2), 41-52.
- Querini, C. 2011. La calidad del biodiesel y las tecnologías de producción. *Mercosoja 2011*, (págs. 2654-3000). Santiago del Estero.
- Ramírez Ortiz J., Medina Valtierra J., y Martínez Rosales J. 2011. Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador. *Acta Universitaria* (21), 19-26.
- Ramírez H., Arteaga H., y Siche R. 2012. Optimización del proceso de obtención de biodiesel a partir de colza silvestre (*Brassica Campestris*). *Scientia Agropecuaria*. 1, 35-44.
- Rasimoglu N., y Temur H. 2014. Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil. *Energy* 68, 57-60.
- Riba J. R., Esteban B., Baquero G., Puig R., y Rius A. 2010. Caracterización de las propiedades físicas de aceites vegetales para ser utilizados como carburante en motores diésel. *AFINIDAD LXVI*. 546 100-106.
- Ribeiro, W. 2007. Naciones Unidas Comisión Económica para América Latina y El Caribe – CEPAL. Perspectivas para el biodiesel en Centroamérica: Costa Rica, el Salvador, Guatemala y Honduras. Convenio CEPAL – República Federal Alemana. Disponible en: <http://www.eclac.cl/publicaciones/xml/3/29423/L791-1.pdf>
- Rojas A. F., Gallego E., y Torres H. 2009. Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química. *Ingeniería e Investigación*. **29** (3), 17-22.
- Shahid E. M., y Jamal Y. 2011. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 4732-4745.

- Silva S. M., Sampaio K. A., Ceriani R., Verhé R., Stevens C. De Greyt W., y Meirelles A. 2013. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics. *Journal of food Engineering* 118, 341-349.
- Silva S. M., Sampaio K. A., Ceriani R., Verhé R., Stevens C. De Greyt W., y Meirelles A. 2014. Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT- Food Science and Technology* 59, 1258-1264.
- Torossi F. 2006. Reacciones en contexto: la transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado. *Anales de Química*. **102** (3), 43-49.
- Velásquez Gladys. 2006. Fundamentos de alimentación saludable. Primera edición. Universidad de Antioquia.
- Verma P. y Sharma M. P. 2016. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 62, 1063-1071
- Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Alam Z., y Sopian K. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18, 184-193.
- Yang M., Yang Y., Nie S., Xie M., Chen F., y Luo P. G. 2014. Formation of trans fatty acids during the frying of chicken fillet in corn oil. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* **65** (3), 306-310.