

**EVALUACIÓN DE UN PROCESO PARA OBTENER BIODIESEL USANDO
TECNOLOGÍAS COMBINADAS A PARTIR DE ACEITES RESIDUALES**

GRUPO DE INVESTIGACION:

INBIO

LINEA DE INVESTIGACION:

TECNOLOGIAS LIMPIAS

DIRECTORA DEL TRABAJO:

MSc. LESLY TEJEDA BENITEZ

INVESTIGADORES:

MAURICIO ANDRES MEDINA VILLADIEGO

YESID ANTONIO OSPINO ROA

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERIA QUÍMICA

CARTAGENA DE INDIAS, ABRIL DE 2011

DEDICATORIA

"Nunca consideres el estudio como una obligación sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber."

Albert Einstein

A mi amado Dios, que me dio la vida y me regalo la capacidad para aprender y la oportunidad de ingresar a la universidad.

A mis padres luchadores constantes y ejemplo de disciplina y esfuerzo, por su apoyo incondicional, por creer todo el tiempo en mí, por su ayuda económica y por su amor y preocupación por darnos una esmerada educación.

A mi hermano Edgar José por ser un ejemplo de constancia y lucha diaria, a Dany por motivarme a mostrarle que las metas se logran con esfuerzo; a mis familiares por acompañarme en este caminar, a mi abuelo Villa, que siempre me animo prestándome sus libros, que tantas veces me hicieron estornudar, pero que fueron de gran ayuda.

A mis profesores porque con calidad y profesionalismo, nos guiaron cada semestre hasta llegar a la meta, sin sus enseñanzas y ejemplo no lo hubiéramos logrado y aquí no puedo dejar de mencionar en especial a Lesly por sus orientaciones y su valioso tiempo, gracias.

A Karina, mi novia, por su paciencia y comprensión cuando por estar estudiando no podía dedicarle más tiempo, por prestarme su computador personal para agilizar este trabajo de tesis y por su amor, porque también eso me motivo para llegar a la meta.

MAURICIO ANDRES MEDINA VILLADIEGO

DEDICATORIA

"Tú eres el arquitecto de tu propio destino. Trabaja, espera y atrévete"

Wilcox

Primero que todo dedicárselo a Dios por llenarme de Bendiciones, brindarme la oportunidad de ingresar a la gran institución que es la Universidad de Cartagena.

Con amor para mis padres, guerreros incansables que me han acompañado en todo momento, por brindarme, amor incondicional y la lucha constante que han tenido para sacar a sus hijos adelante. Me han brindado un hogar estable y han sido siempre el mejor modelo a seguir.

A mis hermanos, que han sido mis soportes y mis compañeros en los buenos y malos momentos, iluminando mi vida y permitiéndome ver lo bello que es la vida.

A mis amigas / os, con los que comparto momentos inolvidables, que me apoyan incondicionalmente y que representan grandes tesoros para mí.

A los docentes de la Universidad, que me formaron no solo a nivel académico y profesional, sino a nivel personal y que han sido modelos a seguir. Al igual que todo aquel que creyó en mi...

YESID ANTONIO OSPINO ROA

AGRADECIMIENTOS

Gracias le damos a Dios por iluminarnos y bendecirnos durante toda nuestra carrera y por este gran objetivo alcanzado.

Muchas gracias a nuestros padres por su confianza, amor incondicional y la lucha constante que han tenido para sacarnos adelante. Nos han brindado un hogar estable y han sido siempre el mejor modelo a seguir. Todo lo que somos se lo debemos a ellos, a sus esfuerzos, sacrificios y apoyo constante, por lo tanto nuestro triunfo no es más que el reflejo del trabajo y la formación que nos han dado a lo largo de una vida.

A nuestros hermanos, por su ejemplo, confianza, amor y la fortaleza que nos han brindado en los momentos de debilidad.

A la Universidad y a su cuerpo docente por la formación que nos brindaron, su interés constante por transmitirnos sus conocimientos.

Al Laboratorio CREAD del Programa de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Cartagena con sus auxiliares Germán, Ángel y Adrian, y a los laboratorios de la empresa INSPECTORATE COL, por su colaboración para permitir la realización de los experimentos necesarios en el proyecto.

A nuestras amistades, por su compañía, apoyo constante y por llenar nuestras vidas de alegrías y momentos especiales, a todos les damos nuestros más sinceros agradecimientos porque el triunfo que hoy cosechamos también se los debemos a ustedes...

MAURICIO ANDRES MEDINA VILLADIEGO

YESID ANTONIO OSPINO ROA

CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	13
INTRODUCCIÓN.....	15
1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	18
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	18
1.2 HIPÓTESIS.....	21
2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE.....	22
3. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO.....	37
3.1 IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN.....	38
3.2 BENEFICIO TEÓRICO PRÁCTICO.....	39
3.3 BENEFICIO METODOLÓGICO.....	40
3.4 BENEFICIO EXPERIMENTAL.....	40
3.5 BENEFICIO AMBIENTAL.....	41
4. OBJETIVOS.....	42
4.1 GENERAL.....	42
4.2 ESPECÍFICOS.....	42
5. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.....	43
6. MARCO TEÓRICO.....	45
6.1 BIOCOMBUSTIBLES.....	45

6.2 BIODIESEL.....	46
6.3 MATERIAS PRIMAS	51
6.4 PRODUCCIÓN	59
6.5 VARIABLES EXPERIMENTALES	62
6.6 PARÁMETROS DE CALIDAD	65
7. METODOLOGÍA.....	73
7.1 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN DEL TEMA	73
7.2 ESTIMACIÓN DE LA GENERACIÓN DE ACEITES RESIDUALES	73
7.3 CARACTERIZACIÓN DE ACEITES	74
7.4 MONTAJE EXPERIMENTAL.....	77
7.5 CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL.....	79
7.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE BIODIESEL	80
7.7 DISEÑO EXPERIMENTAL	81
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	84
8.1 RESULTADOS DE LAS ENCUESTAS.....	84
8.2 RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DE ACEITES	85
8.3 RESULTADOS DEL EFECTO DE LAS VARIABLES EN LA REACCIÓN.....	87
8.4 RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DEL BIODIESEL.....	91
9. CONCLUSIONES.....	100
10. RECOMENDACIONES	103
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXOS	110

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Propiedades del biodiesel y del diesel.....	48
Tabla 2. Parámetros internacionales de calidad del biodiesel	49
Tabla 3. Principales materias primas para la obtención de Biodiesel.	53
Tabla 4. Normas NTC para caracterizar Grasas, aceites vegetales y animales	74
Tabla 5. Normas ASTM para caracterizar productos del petróleo y lubricantes	80
Tabla 6. Diseño de experimentos general	82
Tabla 7. Concentraciones de las variables	82
Tabla 8. Diseño de experimentos de la investigación.....	83
Tabla 9. Normas NTC usadas para caracterización de aceites usados	85
Tabla 10. Normas ASTM usadas para caracterización de aceites usados...	86
Tabla 11. Volumen obtenido de biodiesel.....	88
Tabla 12. Análisis de Varianza para Rendimiento	88
Tabla 13. Resultados de Biodiesel - Normas ASTM.....	94
Tabla 13. Continuación de resultados de Biodiesel.....	95
Tabla 14. Rangos de resultados según la norma ASTM	96

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Uso de fuentes de energía a nivel mundial	22
Figura 2. Uso de fuentes de energía en América latina	23
Figura 3. Uso de fuentes de energía en Colombia.....	24
Figura 4. Ahorro de Energía fósil.	28
Figura 5. Proceso de catálisis alcalina	58
Figura 6. Proceso de catálisis ácida.....	59
Figura 7. Reacción de transesterificación	61
Figura 8. Tecnologías catalíticas combinadas de obtención de Biodiesel ...	62
Figura 9. a. Hidrómetros ASTM; b. Termómetros ASTM; c. Lectura Gravedad API, ASTM D-1298.	64
Figura 10. Equipo Flash Point (Punto de Chispa), ASTM D-93.....	66
Figura 11. Equipo Cloud Point (Punto de Nube), ASTM D-2500 y Pour Point (Punto de Fluidez), ASTM D-97.....	67
Figura 12. a. Viscosímetros; b. Equipo de viscosidad cinemática, ASTM D-445.....	68
Figura 13. Equipo de Color ASTM, ASTM D-1500.....	69
Figura 14. Equipo de Azufre por rayos X, ASTM D-4294.....	70
Figura 15. Equipo de Agua por Karl Fisher Coulométrica, ASTM D-6304. ..	71
Figura 16. Equipo de Acidez, ASTM D-664.	72
Figura 17. Filtrado por gravedad	75
Figura 18. Filtrado al vacío.....	76
Figura 19. Secado.....	76
Figura 20. Reacción de esterificación	77
Figura 21. Metóxido de sodio	78

Figura 22. Separación.....	79
Figura 23. Montaje general de reacción de transesterificación	79
Figura 24. Rendimiento vs Hidróxido de sodio.....	89
Figura 25. Rendimiento vs Ácido sulfúrico	89
Figura 26. Rendimiento vs Metanol.....	90

INDICE DE ANEXOS

	Página
Anexo A. Formato de las encuestas a restaurantes	110
Anexo B. Resumen de resultados de las encuestas a restaurantes	111
Anexo C. Técnica Norma NTC 218. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de acidez y de la acidez	112
Anexo D. Técnica Norma NTC 235. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de peróxido.....	114
Anexo E. Técnica Norma NTC 289. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de refracción.....	116
Anexo F. Técnica Norma NTC 432. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación de la densidad.....	118
Anexo G. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D-4377. Ed. 2006. Agua por Karl Fisher Potenciométrica, %p/p.	120
Anexo H. INSPECTORATE LTDA COL. ASTM D1500 SOI for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale).....	123
Anexo I. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D1298 para gravedad API por el método del hidrómetro.	126
Anexo J. INSPECTORATE LTDA COL. ASTM D2500 SOI for Cloud Point of Petroleum Products	129
Anexo K. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D4294 para azufre en petróleo y derivados por la energía dispersiva de rayos X .	132
Anexo L. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D664 para Acidez, equipo Mettler Toledo T50	134

RESUMEN

En este estudio se plantea y se ejecuta la obtención de biodiesel a partir de aceites residuales de cocina empleando las tecnologías ácida y básica en conjunto, con el fin de seleccionar las condiciones idóneas de las variables manipuladas. Como punto de partida se llevó a cabo una serie de encuestas en establecimientos de comida, con el fin de conocer qué tiempo de vida útil tienen los aceites en los establecimientos de comida o restaurantes, estimar que cantidad se usa cada cierto tiempo, qué se sofríe en ellos y su destino final como residuo. Se evalúan las propiedades de los aceites seleccionados, concluyendo que si son aptos para llevar a cabo la obtención de biodiesel, se plantea el uso en general de aceites residuales como alternativa de energía para así evitar su tratamiento como residuo o su destino como desecho y contaminante. Se lleva a cabo un diseño de experimentos tipo factorial cuyas variables a manipular son: la cantidad de metanol, concentración de hidróxido de sodio y concentración de ácido sulfúrico con respecto al volumen de aceite empleado en las reacciones de esterificación / transesterificación para obtener biodiesel. La investigación se basa en las facilidades de contar con la materia prima principal, los aceites usados, ya que estos son residuos, no tienen ningún costo, además de pertenecer al grupo de materias primas de segunda generación, por ser independiente de la problemática alimentaria que traen consigo las materias primas de primera generación como lo son los aceites vegetales vírgenes o las grasas animales evitando conflictos entre los distintos entes defensores del medio ambiente y los gobiernos con respecto a la problemática actual de hambre y pobreza. Se plantean las distintas fuentes de energía o materias primas para producir

biodiesel, la catálisis combinada como método más beneficioso para obtener biodiesel a partir aceites residuales y las generalidades de los principales parámetros de calidad a evaluar en el biodiesel. Como parte fundamental de la investigación se realiza la selección de las concentraciones técnicamente viables de los reactivos a partir del análisis de las caracterizaciones de los experimentos diseñados y realizados, se lleva a cabo una metodología de tipo experimental, se inició con la recolección de información y de las materias primas, luego se pusieron en marcha los procesos de reacción teniendo en cuenta el diseño experimental realizado, se caracterizaron los aceites y el biodiesel mediante las normas ASTM, se efectuó un análisis y se seleccionaron las condiciones viables para obtener el biodiesel con el programa Statgraphics, como resultado se determinó que de las variables experimentales, la más significativa es el metanol para los rangos de trabajo; ya que al emplear la condición mínima que era de 83 ml de metanol, la eficiencia del biodiesel obtenido resultó por encima del 94%, lo cual fue mucho mayor que cuando se empleaban 100 ml de metanol, con la cual la eficiencia estuvo por debajo del 90% (teniendo en cuenta que el 100% de eficiencia sería obteniendo 500 ml de biodiesel ya que se trabajó cada muestra con 500 ml de aceite).

Palabras claves: Biodiesel; Aceites residuales; Energía alternativa; Esterificación; Transesterificación

ABSTRACT

In this study, we present and run the production of biodiesel from waste cooking oils using acidic and basic technologies together, in order to select the suitable conditions of the manipulated variables. As a starting point was a series of surveys of food establishments in order to know what time of life have oil in food outlets or restaurants, to estimate how much is used from time to time, what fry them and their end as waste. We evaluate the properties of selected oils, concluding whether they are fit to undertake the production of biodiesel, there is the general use of waste oils as an alternative energy to avoid treating it as waste or intended as waste and pollution. Carried out a factorial experiment design type which variables to manipulate are: the amount of methanol, concentration of sodium hydroxide and sulfuric acid concentration, on the volume of oil used in the reactions of esterification / transesterification to get biodiesel. The research is based on the ease of having the main feedstocks, waste oils, as these are waste, they don't have cost, and belongs to the group of second generation feedstocks, to be independent of the food problem bring the first-generation feedstocks such as virgin vegetable oils or animal fats avoiding conflicts between the different entities environmentalists and governments with regard to the current problems of hunger and poverty. Establish the different sources of energy or raw materials to produce biodiesel, combined catalysis as the most beneficial to get biodiesel from waste oil and an overview of the main parameters to assess quality biodiesel. As a fundamental part of the research is done selecting the technically feasible concentrations of the reactants from the analysis of the experiments characterizations designed and conducted, carried out an experimental methodology, began with the collection of

information and feedstocks, then launched the reaction processes taking into account the experimental design, were characterized the oils and biodiesel by ASTM, an analysis was made and were selected viable conditions to biodiesel with the Statgraphics program, as a result it was found the experimental variables, the most significant is the methanol to the work ranges, and that by using the minimum condition, it was 83 ml of methanol, the efficiency of biodiesel obtained was over 94%, which was much greater than when we used 100 ml of methanol, with which the efficiency was below 90% (taking into account that 100% efficiency would be getting 500 ml of biodiesel since it worked each sample with 500 ml of oil).

Keywords: Biodiesel, Waste Oils, Alternative energy, Esterification, Transesterification

INTRODUCCIÓN

Es un hecho que la generación de energía a partir de combustibles fósiles es una de las principales actividades antropogénicas que ocasionan problemas ambientales como la contaminación atmosférica por emisión de gases tóxicos, o el calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero, entre otros fenómenos. Partiendo de esta realidad, la búsqueda de fuentes energéticas renovables y ambientalmente sostenibles como los biocombustibles entre los cuales se encuentra el biodiesel, han sido objeto de muchas investigaciones siendo participe de debates a nivel mundial (Arias, 2007; Fernández, 2006).

El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al aceite diesel derivado del petróleo, pero obtenido a partir de productos renovables. El biodiesel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilice en la reacción de transesterificación (Choi, 2006; Ciria, 2007; Pérez, 2006).

El uso de los aceites residuales como materia prima para obtención de biodiesel muestra una ventaja doblemente ecológica, ya que evita el impacto ambiental de disponerlos por el drenaje y produce un combustible limpio, pudiéndose llevar a cabo la reacción de transesterificación hasta de forma casera (aunque con limitaciones). Con esto se aprecia que el proceso de obtención de biodiesel no es complejo e incluso de manera casera podría obtenerse, aunque presentaría limitaciones que hacen referencia a algunos

materiales o equipos además de las condiciones óptimas que si hay en el laboratorio por lo cual es preferible realizar los experimentos en este.

El proyecto de investigación está dividido en varias partes o capítulos, la primera parte consta de la introducción y de un resumen donde se explica de manera general los puntos clave del proyecto, la segunda subdivisión consta de la descripción del problema del proyecto donde se trata la problemática de la catálisis alcalina en la producción de biodiesel. En el tercer capítulo se encuentran los antecedentes y el estado del arte del biodiesel, enfocándose principalmente en las investigaciones que se han realizado sobre este biocombustible y especificando los aceites usados como materia prima. En el cuarto capítulo se muestra la justificación del estudio donde se describe el porqué de la selección de los aceites usados como materia prima y la catálisis combinada (ácida y básica) en la elaboración del biodiesel. Se escogió como materia prima los aceites residuales debido a la disyuntiva surgida a partir del uso de otras materias primas como las grasas animales o los aceites vegetales, existiendo en la actualidad la problemática de hambre y pobreza lo cual no habla bien del uso de estas materias comestibles para investigaciones, definiendo esta práctica como no ecológica y palpando que está encaminada más bien hacia fines económicos.

En la quinta sección se encuentran los objetivos del proyecto, luego está el alcance de la investigación, las normas que se midieron tanto de los aceites como del biodiesel. En el séptimo capítulo está el marco teórico del proyecto, sobre los biocombustibles en general, sobre el biodiesel y además se habla de las variables experimentales y de la producción. Luego se encuentra la metodología que se empleo en el proyecto, el diseño experimental, los resultados y discusiones, las conclusiones, las referencias y los anexos.

En general en el proyecto se evalúa la factibilidad de obtención de biodiesel a partir de aceites residuales de restaurantes de Cartagena, teniendo en

cuenta el factor económico, el rendimiento en la reacción, la demanda de aceite residual en la ciudad y sobre todo, la calidad del biodiesel obtenido. Se usaron dos tecnologías en conjunto (Básica y Ácida) variando las concentraciones, tanto de alcohol, como de catalizadores. Para la recolección del aceite residual, se tuvo en cuenta el desechado por algunos restaurantes de la ciudad de Cartagena, previamente se obtuvieron datos de la cantidad de aceites residuales/semana con que se podría contar, para así tener la certeza de que se cuenta con una buena demanda (Chhetri, 2008; Choi, 2006; Ciria, 2007; Pérez, 2006).

1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Las emisiones de motores alimentados a gasolina y diesel (productos derivados del petróleo) contienen sustancias perjudiciales para la salud humana como monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre y nitrógeno, material particulado, ácido sulfhídrico y otras, capaces de provocar irritaciones, estimular el desarrollo de tumores, a su vez que afectan directamente el medio ambiente, por ejemplo en la disminución de la calidad del aire. Por otro lado, la escasez del petróleo ha dirigido la mirada de los investigadores y empresas hacia los biocombustibles, siendo el biodiesel uno de los más estudiados. El biodiesel, en comparación con el diesel de recursos fósiles, puede producirse a partir de aceites vegetales de diferentes orígenes, grasas animales e incluso algas. Se plantea que freír un huevo o papas, puede satisfacer la necesidad de alimentarse y al mismo tiempo puede servir para tanquear un auto, sometiendo el aceite residual a un tratamiento que incluye deshidratación y filtración en primera medida, para luego pasar a los procesos de esterificación (catálisis ácida) y transesterificación (alcalina) como tecnologías combinadas con el fin de mejorar el rendimiento de la obtención de biodiesel a partir de aceites residuales (Knothe, 2007; López, 2005).

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiesel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de

frutos oleaginosos como la palma (Suramérica, Malasia e Indonesia), principalmente por razones climatológicas. Sin embargo, existen disputas entre los gobiernos de los países y los entes que luchan por la protección del medio ambiente sobre el uso de los aceites vegetales para la obtención de biodiesel, debido a que los cultivos de palma necesitan una alta cantidad de agua para regular su crecimiento, provocando grandes gastos de este preciado recurso natural. Se cuestionan si las decisiones de entrar al mercado de los biocombustibles son razones ecológicas o si realmente se buscan solo beneficios económicos (García, 2006).

Otro de los aportes de la obtención de biodiesel a partir de aceites usados, se abona a la disposición final de los aceites comestibles usados en áreas urbanas, puesto que los aceites son vertidos directamente en los desagües de la ciudad, contribuyendo a la contaminación de cursos de agua y/o del mar, ya que un solo litro de aceite residual puede contaminar mil litros de agua provocando importantes alteraciones en los ecosistemas naturales. En otros casos, como se pudo probar durante el desarrollo de la investigación son recolectados y reutilizados para abastecer a mercados informales de comida en zonas populares, constituyendo un serio peligro para la salud de las personas que ingieren los alimentos preparados con estos aceites usados. Solo en el mejor de los casos se le da el respectivo tratamiento como residuo o el proceso de refinación llevada a cabo en plantas propias de grandes empresas dedicadas a la venta de comida, como es el caso general que se notó durante la investigación y la recolección del aceite. En otras palabras estos aceites usados se convierten en una muy buena e innovadora fuente para la producción de biodiesel ya que esta materia prima no forma parte de la cadena alimentaria como se decía anteriormente y además le da un gran uso a los aceites. Al ser residuos tienen un muy bajo costo y además sirven como punto de partida para la obtención de un biocombustible muy favorable para el ambiente (Gómez, 2007; Pareja, 2005; Torossi, 2006).

El proceso que se utiliza para la producción de biodiesel es la transesterificación, sin embargo se viene aplicando una combinación de esterificación/transesterificación de cara a aprovechar el subproducto de ácidos grasos y producir asimismo biodiesel. Los catalizadores básicos homogéneos son los que se utilizan a nivel industrial en la transesterificación ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas. Sin embargo para la transesterificación del aceite usado, se necesita una mayor temperatura de reacción, tiempos largos de reacción, es necesario que los reactivos sean anhídridos para evitar que se produzcan reacciones secundarias, como la de saponificación, reduciendo así el rendimiento del proceso, a su vez que los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen jabones. Y si solo se emplea la esterificación con ácidos de bronsted (sulfúricos y sulfónicos), a pesar de contar con rendimientos muy altos en ésteres alquílicos las reacciones son lentas, necesitando temperaturas superiores a los 100 °C (mas energía) y más de 3 horas para completar la conversión. Las tecnologías básicas usadas individualmente comparten desventajas como el uso necesario del alcohol en exceso para un rendimiento óptimo, hecho que afectaría el punto de chispa del producto (dando, sin pasar el test de la norma) al igual que altas temperaturas de reacción (García, 2006). Hay que tener en cuenta que si se emplea la catálisis ácida solamente los costos de operación serian mayores debido a los tiempos de reacción y la energía requerida y si se emplea la catálisis alcalina sola, el rendimiento de la reacción no sería el deseado debido a la humedad excesiva de la materia prima lo cual produce mucha glicerina que es el producto indeseado.

1.2 HIPÓTESIS

El proceso de esterificación y transesterificación por catálisis ácida y alcalina como tecnologías combinadas mejora el rendimiento de la obtención de biodiesel a partir de aceites residuales.

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

El uso de combustibles derivados del petróleo y carbón ha crecido proporcionalmente con el aumento de la población y de la industrialización. Las emisiones de los gases contaminantes como NO_x, SO_x, CO y de partículas son la mayor desventaja del uso de estos combustibles. Además, su combustión ha aumentado aceleradamente los niveles de CO₂ en la atmósfera, siendo la principal causa del calentamiento global (Ormerod et al, 2002).

Los combustibles son considerados como uno de los factores principales de la economía de un país, siendo por años el tradicional y de mayor uso en el mundo el petróleo. La Figura 1 muestra la distribución de fuentes de energía a nivel mundial.

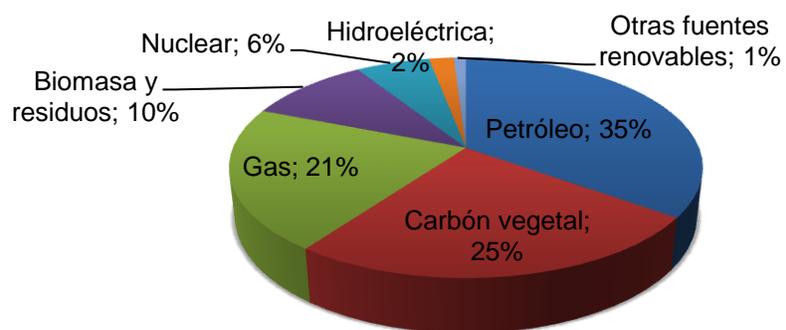


Figura 1. Uso de fuentes de energía a nivel mundial

Por otro lado, en los últimos años se ha presentado un aumento significativo en los precios de los combustibles fósiles, debido a los problemas políticos e inestabilidad de los países en los cuales se encuentran las principales reservas de petróleo, sumado a la creciente dificultad en el hallazgo de nuevas reservas petrolíferas.

En América Latina y el Caribe se presenta una distribución similar a la mundial, sin embargo aún cuando la dependencia del petróleo es mayor, hay un importante aumento de fuentes renovables como la biomasa y la energía hídrica.

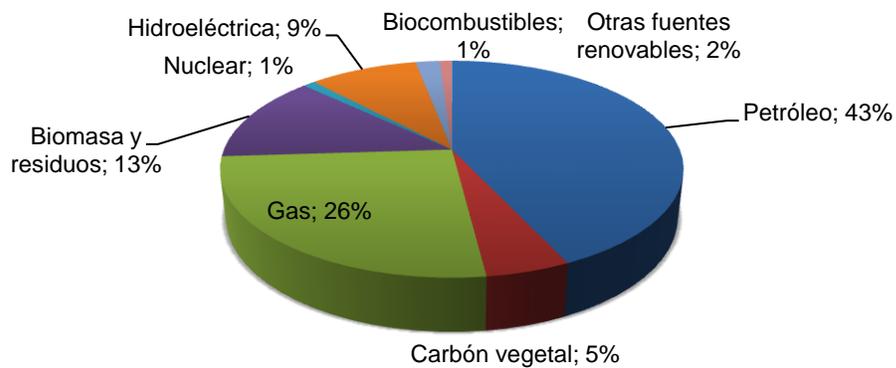


Figura 2. Uso de fuentes de energía en América latina

En Colombia, en la distribución del uso de fuentes energéticas predomina el petróleo, pero debido a la riqueza de fuentes hídricas, ésta fuente energética es ampliamente usada (Ver Figura 3).

Las energías renovables se consideran en muchos países del mundo como recursos muy importantes. Sin embargo en el mundo, menos del 15% de la oferta de energía primaria proviene de fuentes renovables. La biomasa es la forma más común de energía renovable. Representa aproximadamente el

10% del consumo de energía del mundo y además puede ser convertida en otra forma muy útil de energía como lo son los Biocombustibles. Varios países han adoptado leyes y objetivos de expansión del uso de los biocombustibles, su producción, comercio y las inversiones internacionales se han incrementado considerablemente en los últimos años. Sin embargo, algunos analistas vinculan el uso de los biocombustibles a la crisis mundial de alimento vivida entre 2007 y 2008 (Kraemer, 2010).

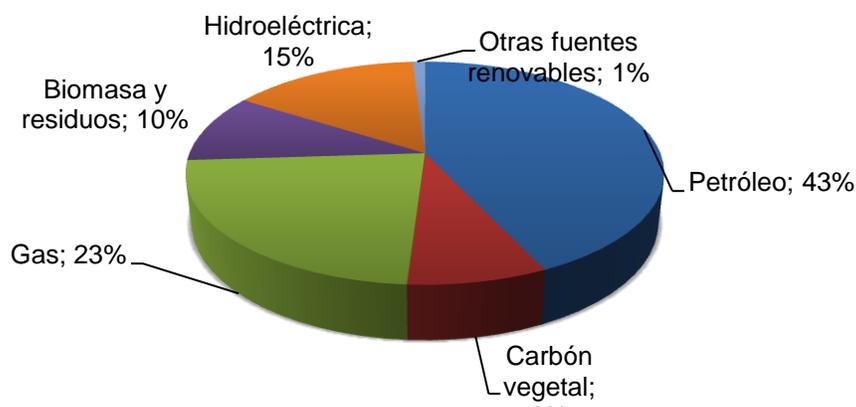


Figura 3. Uso de fuentes de energía en Colombia

Aunque los biocombustibles se producen a un costo mayor que los combustibles fósiles, su producción ha ido aumentando en todo el mundo. La producción mundial se estima en más de 35 mil millones de litros (Bozbas, 2008). En la Unión Europea el biodiesel representa el 82% de la producción total de biocombustibles, y ha aumentado en Europa, Brasil y Estados Unidos, debido a las políticas económicas y ambientales de estos países.

Los estudios existentes en el campo de los biocombustibles difieren en la magnitud de sus impactos proyectados a largo plazo sobre los precios de los alimentos y su oferta, revelando el mayor impacto en el sector agrícola. En

cuanto a la mitigación del cambio climático, los biocombustibles reducen las emisiones de gases de efecto invernadero sólo si las emisiones de gases de efecto invernadero relacionados con el cambio de uso del suelo se evitan. Cuando la producción de biocombustibles conlleva la conversión de bosques en tierras de cultivo, la reducción neta de gases de efecto invernadero no se llevaría a cabo durante muchos años. Se presentan repercusiones a nivel regional y mundial alrededor de los biocombustibles con respecto a la agricultura, políticas y el resto de la economía, mediante estudios que revelan que su desarrollo global incrementará significativamente los precios agrícolas, el comercio, producción, por razones obvias el uso de la tierra y estudios en la seguridad alimentaria. Los resultados también muestran que la magnitud de los impactos de los biocombustibles es altamente dependiente de los precios internacionales del petróleo y el grado de sustitución entre los biocombustibles y la gasolina. La literatura existente no está a favor de la desviación de alimentos para la producción de biocombustibles a gran escala, pero la expansión regulada de los biocombustibles en los países con excedentes de tierras y una fuerte industria de los biocombustibles no se puede descartar. Por lo anterior se buscan afanosamente la evolución en las materias primas no alimenticias a base de celulosa o los aceites usados (segunda generación), para que los biocombustibles puedan ofrecer alguna esperanza, sin competir con el suministro de alimentos a través del uso de la tierra, así como de librarse de una serie de barreras técnicas y económicas (Govinda, 2010; Yanga, 2009).

En América latina, el uso de biocombustibles es una realidad absoluta en países como Brasil considerado uno de los reyes en este campo, como también se conoce el progreso que ha tenido Argentina, Uruguay y Colombia, en donde se han construido plantas y se sigue gestionando la construcción de más. Se han extendido los cultivos de palma africana, para el uso de estas como materias primas, registrándose en Colombia (2008) un

aumento en el sector agrícola de 5%. Brasil es uno de los aventajados en la producción de Biodiesel, dándole gran importancia a sus investigaciones con el apoyo político y programático del gobierno federal, su metodología se basó en ciclos de audiencias, habiendo sido oídos y consultados representantes de institutos de ciencia y tecnología, facultades, fabricantes de aceites vegetales, productores y trabajadores rurales, de la industria automovilística, de fabricantes de autos, de gobiernos estatales y de parlamentarios involucrados con el tema, queriendo hoy en día ser los árabes del biodiesel. En Argentina, la cuestión energética evidencia el conflicto existente entre la finitud de los recursos naturales estratégicos, y las demandas de los Estados para la satisfacción de las necesidades humanas, lo que lleva a la incursión creciente en la fuente alternativa del momento, el “oro verde” más conocido como biodiesel. El caso de Uruguay se impulsa por la decisión de no seguir dependiendo de otros países al no tener reservas de petróleo, o por lo menos no descubiertas hasta la fecha, además la necesidad de diversificación que requiere la estructura energética de aquel país (Texo, 2009; Pérez, 2009; Rodríguez, 2007).

Dentro de los biocombustibles más estudiados y mas apetecidos en el mercado tenemos al biodiesel, con estudios que se remontan a 1903 en Suiza donde Rudolf Diesel, utilizó aceite de maní como combustible en el primer motor diesel. Las primeras pruebas técnicas con biodiesel se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero solo hasta el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (Rapeseed Methyl Ester - metil éster o aceite de semilla de colza). Durante la segunda guerra mundial, y ante la escasez de combustibles fósiles, se destacó la investigación realizada por Otto y Vivacqua en Brasil, sobre diesel de origen vegetal, pero fue hasta el año de 1970, que el Biodiesel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que se

manifestaba en el momento y al elevado costo del petróleo (Choi, 2006; Ciria, 2007; Pérez, 2006).

Países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción, ensayo y uso de biodiesel en automóviles. Se ha adoptado el Biodiesel por diferentes motivos, como por ejemplo su aumento significativo en el poder de lubricación, se encuentra registrado como combustible y como aditivo para combustibles en la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency, E.P.A., EE.UU.). En EE.UU., su uso se encuentra ampliamente difundido, y su crecimiento durante los últimos años ha sido exponencial, ya que se venden mezclas de biodiesel y diversas flotas de transporte terrestre, sector minero y marino lo emplean (Landa, 2006; López, 2005).

Es importante tener en cuenta que en Colombia, desde el mes de noviembre del año 2005, se viene mezclando alcohol carburante en las gasolinas y desde el 1 de Enero de 2008 el biodiesel con el diesel de origen fósil. En el país se están produciendo 1.075.000 litros por día de alcohol carburante en seis plantas, para lo cual se están destinando 41.000 hectáreas cultivadas de caña de azúcar, ubicadas en los departamentos del Valle del Cauca, Cauca y Risaralda, y en todo el país se mezcla Bioetanol al 8% con la gasolina. Para el 2007 ya se contaba con siete plantas productoras de biodiesel produciendo 50.000 galones por día de biodiesel, para lo cual se utilizan cerca de 14.000 hectáreas de palma de aceite, ubicadas en los departamentos del Cesar (Becerril y La Jagua de Ibérico), Bolívar (María La Baja y Regidor), Guajira (Matitas) y Norte de Santander (Tibú). Además de esto el cambio de gasóleo convencional por biodiesel supone un notable ahorro de energía fósil, tal y como lo refleja la Figura 4, en la que se muestran los ahorros de energía fósil para distintos sistemas de biodiesel (Arias, 2007).

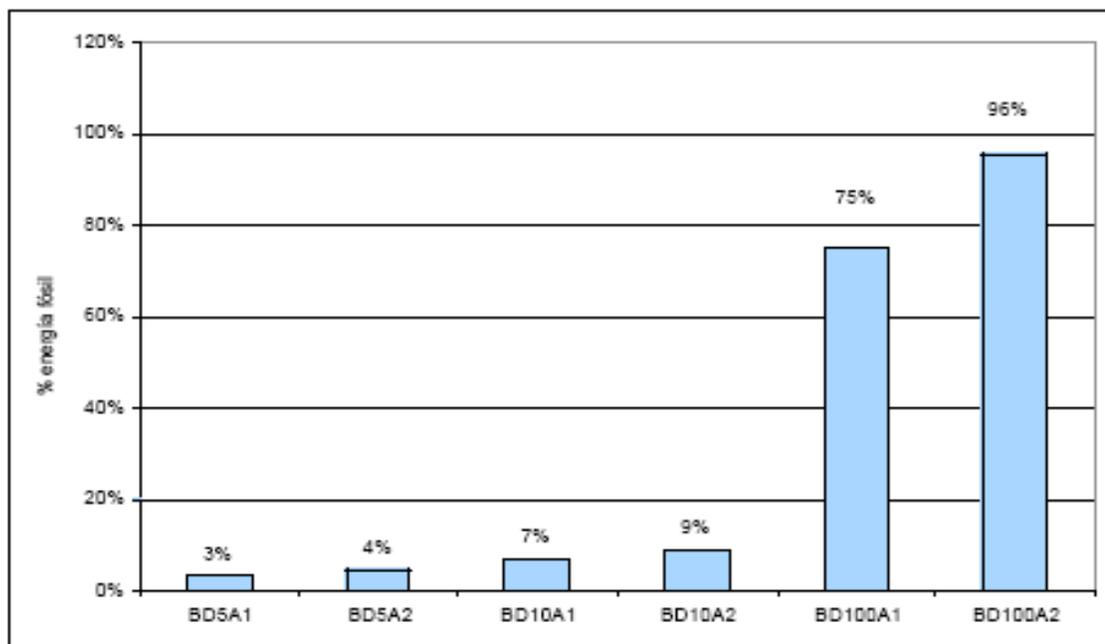


Figura 4. Ahorro de Energía fósil.

Fuente: Análisis del ciclo de vida comparativo del Biodiesel y del Diesel.
Energía y cambio climático. CIEMAT/Ministerio de Medio Ambiente

Nomenclatura de Figura 4: Producción y uso de biodiesel obtenido de:

- Sistema BD5A1: aceites vegetales crudos, mezclado con diesel al 5%.
- Sistema BD10A1: aceites vegetales crudos, mezclado con diesel al 10%.
- Sistema BD100A1: aceites vegetales crudos al 100%.
- Sistema BD5A2: aceites vegetales usados, mezclado con diesel al 5%.
- Sistema BD10A2: aceites vegetales usados, mezclado con diesel al 10%.
- Sistema BD100A2: aceites vegetales usados al 100%.

Obviamente, debido al uso exhaustivo del gasoil en el campo (a nivel mundial), el biodiesel se ha instalado en gran medida en el sector agropecuario. Tal es así, que diversas marcas de maquinaria agrícola (John Deere, por citar uno), extienden actualmente las garantías a su maquinaria para cubrir el uso de las mismas con biodiesel en cualquier proporción (Fernández, 2006).

En la Universidad Estatal de Carolina del Norte el Departamento de Ingeniería Civil desarrollaron un proyecto con el fin de comparar el comportamiento del Diesel del petróleo y el Biodiesel B20 a base de soya, respecto a las emisiones tóxicas y el rendimiento en la combustión de ocho camiones de mezcla de cemento. Dentro de la tecnología usada se contó con un sistema portátil de medición de emisiones para cada vehículo, probando ambos combustibles. Al analizar los resultados se notó que no hay ningún cambio significativo en la tasa de uso de combustible, la liberación de emisiones de CO₂ y NO, y si una disminución significativa de las emisiones de CO, hidrocarburos, azufre y partículas, teniendo en cuenta el ciclo completo de los camiones, desde la carga hasta la descarga (Freya, 2009).

En tanto en la Universidad de Missouri, los estudios se basan en el mercado que tienen las materias primas en Estados Unidos, con enfoque en las grasas animales y los aceites vegetales, así como la política de biocombustibles que incluye una ley del empleo de biodiesel para 2012, la competencia potencial para usos alimenticios e industriales de las materias primas, el mercado del biodiesel, las leyes que estipulan las cantidades (mezclas BXX), su precio y si es factible o no el aceite de soya como materia prima principal (Thompson, 2010).

En la Unión Europea se estipuló que para el año 2010, el 10% de los combustibles debían ser renovables, con la certeza de que prácticamente cualquier automóvil producido a partir de 1996 es apto para el uso de

Biodiesel puro (B-100). Se tiene que Francia mezcla un 5 % de biodiesel como aditivo en los combustibles de todas las estaciones de servicio del país, y en la República Checa, el porcentaje de "Bio-Naphta" es del 30%. Alemania, Austria y otros países de Europa Central usan Biodiesel puro (B100), comercializándose en Alemania en 1000 de 16000 estaciones de servicio disponibles, siendo normal su uso en los cruceros turísticos (Choi, 2006; López, 2005).

En Colombia se busca la expansión del cultivo de la palma africana, para que este sea la principal materia prima para obtener biodiesel, en el 2007 empezó el montaje de siete plantas en distintas regiones palmeras, con un costo cercano de 100 millones de dólares. El gobierno nacional sigue una política de promoción al crecimiento en sectores estratégicos, como son los cultivos ya citados de palma africana, generando incentivos y creando exenciones fiscales para la producción y la comercialización de biodiesel para uso en motores diesel. A su vez el Ministerio de Minas y Energía aprobó el uso de de la mezcla de 5% de biodiesel en la mayoría de las regiones del país. En Cartagena, se esperaba que se comercializara desde el mes de marzo de 2010 el B8 (mezcla con un porcentaje de Biodiesel del 8%), y a partir de agosto del mismo año, el B10 (Proexport Colombia, 2008; Roa, 2007).

En los últimos años se han realizado investigaciones donde se han tenido en cuenta varios diagramas de flujo de procesos continuos para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal virgen o usados en los residuos alcalinos o condiciones de acidez en una escala comercial. Una evaluación de la tecnología de estos cuatro procesos se llevó a cabo para evaluar sus beneficios técnicos y limitaciones. Los análisis demostraron que el proceso álcali-catalizada con aceite vegetal virgen como la materia prima necesaria requería menor cantidad de pre-tratamientos en los aceites pero el costo de la materia prima es más alto que la de otros procesos. El uso de aceite

usado para producir biodiesel redujo el costo de las materias primas en gran medida además de apartar la problemática alimenticia que existe debido a los aceites vegetales vírgenes. El proceso ácido-catalizado con aceite usado ha demostrado ser técnicamente viable con menos complejidad que el proceso álcali-catalizada, convirtiéndolo así en una alternativa muy competitiva a escala comercial en cuanto a la producción de biodiesel. Desde el punto de vista de energía proveniente de residuos, los aceites usados son una de las materias primas atractivas por ser fácil su reciclaje y disposición. La generación de energía a partir de aceites usados se considera como una técnica eficaz para la gestión de residuos, así como un mecanismo sencillo y beneficioso de recuperación de energía. Hoy en Día estudios reflejan los diferentes sistemas empleados para la recolección de los aceites usados, su conversión a energía y la relación costo-beneficio a fin de optimizar un método adecuado para obtener energías limpias a partir de residuos. Como desventaja para obtener Biodiesel de los aceites usados se tiene el pre-tratamiento químico que este necesita antes de ser dispuesto para reaccionar debido al costo de los productos químicos involucrados, tiempo y energía (Singhabhandhu, 2010; Zhang, 2003).

En la actualidad se han generado una serie de cuestionamientos y búsqueda de soluciones a la problemática ambiental, debido a que las investigaciones apuntan que los aceites vegetales usados son reciclados para fabricar jabones de baja calidad, alimento para animales, y en algunos casos vertidos al alcantarillado o también recuperados para ser utilizados en puestos de comidas rápidas, hecho que representa un gran riesgo para la salud de los consumidores. Esto muestra el mal uso que se le ha dado a estos aceites a lo largo de los años, por ende se deben establecer alternativas viables para su aprovechamiento en otras áreas. La exposición del aceite a altas temperaturas así como su reutilización genera cambios en sus propiedades que afectan la calidad de los alimentos y del aceite en sí, lo cual conlleva a

enfermedades e intoxicaciones. Debido a los factores expuestos anteriormente, en la actualidad se ha presentado el Biodiesel producido por alcoholólisis de triglicéridos como una excelente opción para la utilización de todos estos aceites usados, teniendo en cuenta que es un excelente biocombustible ya que no contiene azufre, y el contenido de aromáticos es casi nulo, lo cual lo hace ambientalmente mucho más aceptable que el diesel derivado del petróleo (Landa, 2006; Rico, 2007).

En un estudio realizado en la Universidad nacional de Llan, Taiwan, se usó aceite usado proveniente de restaurantes para producir Biodiesel a través de transesterificación, a su vez, se prepararon mezclas con el Diesel del petróleo. El objetivo del estudio fue comparar la formación de gases de escape de un motor diesel operando con los combustibles siguientes: Biodiesel, mezclas de Biodiesel/Diesel y el gasóleo normal. Los resultados arrojaron que el B20 produjo la menor concentración de CO para todas las velocidades de prueba del motor, el B50 produce mayores emisiones de CO₂ que otros combustibles para todas las velocidades del motor, excepto a 2000 rpm, donde B20 dio la más alta. El Biodiesel y las mezclas de Biodiesel/Diesel producen los valores más altos de NO_x para distintas velocidades del motor como se esperaba. Entre los datos recopilados, las concentraciones de PM (material particulado o partículas en suspensión) de los motores B100 fueron más altas que el resto de combustibles en prueba. Se concluye que la B20 y B50 (mezcla con un porcentaje de Biodiesel del 20% y 50% respectivamente) son las mezclas de combustible óptima (Ya-fen Lin, 2007).

Para el 2008 en Valladolid, España se estudiaron dos los dos alcoholes principales (metanol y etanol) en la reacción de transesterificación para aceites usados. Se realizaron pruebas con el Biodiesel de éster metílico y el de éster etílico puro y mezclado (30% y 70% en volumen de contenido de biodiesel) con un combustible diesel, en un motor de inyección diesel 2,2.

Del análisis se concluyó que el biodiesel puro, en comparación con el diesel, tiene un ligero aumento en el consumo de combustible, las diferencias en las emisiones de NOx son pocas, pero con fuertes reducciones de las emisiones de hidrocarburos totales, opacidad de los humos y emisiones de partículas (tanto en masa y en número) a pesar de la gran fracción de compuestos orgánicos volátiles de las partículas. Del tipo de alcohol utilizado en el proceso de producción se encontró que tenía un efecto significativo en las emisiones de hidrocarburos totales y en la composición de las partículas, concluyendo que entre más volátil sea el alcohol, mas altas serán las emisiones de hidrocarburos y la fracción de orgánicos volátiles de las partículas (Lapuerta, 2008).

Los ácidos grasos juegan un papel importante en el proceso de obtención de biodiesel a partir de aceites usados, como lo muestra un estudio realizado por el Departamento de Química y Tecnología Ambiental, de la Universidad Rey Juan Carlos, en Madrid, España, cuyo estudio consistió en desarrollar y optimizar la síntesis ácidos grasos a esteres metílicos con hidróxido de potasio como catalizador a partir de aceite usado. Se contó con un diseño factorial de experimentos, la concentración de ácidos grasos en el aceite usado, la temperatura y la concentración inicial de catalizador en peso de aceite de cocina usado, como variables. Mientras que las respuestas fueron pureza de los ácidos grasos y rendimiento. Se concluyó que la concentración inicial de catalizador fue el factor más importante, con una influencia positiva sobre la pureza de los ácidos grasos, pero negativa en el rendimiento de los mismos debido a saponificación de triglicéridos y la disolución del éster metílico en glicerol. El segundo factor en importancia fue la concentración de ácidos grasos en el aceite usado, debido a sus influencias negativas en la pureza y el rendimiento de los ácidos grasos. Mientras que el efecto de la temperatura fue insignificante con relación a la pureza de los ácidos grasos,

pero con influencia negativa importante en el rendimiento de los mismos cuando se emplea altas temperaturas (Bautista, 2009).

En un estudio realizado en China (Chen, 2009) definen al aceite usado como: es el residuo de la cocina, restaurantes, fábricas de alimentos e incluso los desechos humanos y animales que no sólo perjudica a la salud, sino que también causa la contaminación del medio ambiente. A su vez recalcan que la producción de biodiesel a partir de aceite usado para sustituir parcialmente el diesel del petróleo es una de las medidas para resolver el doble problema de la contaminación del medio ambiente y la escasez de energía. En el proyecto se implementó la tecnología de lipasas para llevar a cabo la catálisis en un reactor de lecho fijo a tres pasos. La solución de la reacción fue una mezcla de: aceite usado, agua, metanol y hexano como disolvente. El producto principal fue el biodiesel (éster metílico de ácidos grasos), cuyo componente principal fue el oleato de metilo. Se analizaron: el agua de disolución, la temperatura y el flujo de la mezcla en reacción, cuyos resultados indicaron que un 91,08% de ácidos grasos pueden transformarse en el producto final en condiciones óptimas y que mostraron los datos químicos y físicos de la caracterización del biodiesel fueron superiores a las normas de 0 # diesel (GB / T 19147) y para el biodiesel (DIN V51606 y ASTM D 6751).

En la Universidad de Newcastle, Reino Unido, se llevó a cabo la transesterificación catalizada por álcalis de aceites usados (provenientes de Ho Chi Minh City, Vietnam) con metanol, en un reactor a escala de laboratorio. Parte de la investigación se centro en los efectos de la relación metanol/aceites usados de cocina, la concentración de hidróxido potasio y de sodio, y la temperatura en la conversión de biodiesel. El rendimiento en la reacción con valores de 88-90%, se obtuvo con la relación metanol /aceites usados de 7:1 a 8:1 y las temperaturas de reacción oscilaron entre 30 y 50°C. Se caracterizó el biodiesel obtenido y sus mezclas con diesel para

obtener sus propiedades físicas recalcándolo como sustituto para el combustible diesel. Entre los resultados se tiene que las mezclas con un porcentaje de biodiesel por debajo del 30% volumen, tenían sus propiedades físicas dentro de la norma EN14214, indicando que éstos podían ser utilizados en motores diesel sin una modificación importante (Phan, 2008).

En la universidad estatal de Nuevo México, EUA, se llevó a cabo un estudio comparativo entre la conversión de aceite usado de cocina a los ésteres de metilo utilizando el sulfato férrico y los procesos de metanol supercrítico. Se utilizó un proceso de dos pasos de transesterificación para eliminar el alto contenido de ácidos grasos libres en el aceite de cocina usado, dando resultados de conversión aproximada de 85-96%, utilizando un catalizador de sulfato férrico. En el método de metanol supercrítico de transesterificación, el rendimiento de biodiesel estaba a 50-65% en sólo 15 minutos de tiempo de reacción. Los resultados de las pruebas revelaron que el método de proceso supercrítico es probablemente un método de prometedor para el reemplazo del proceso de transesterificación usando como catalizador sulfato de hierro para la conversión de aceites usados. Se presentaron informes sobre las variables importantes que afectan el rendimiento del éster metílico durante la reacción de transesterificación, como son: la relación molar de alcohol/aceite usado, la cantidad de catalizador y la temperatura de reacción, además de mostrar los parámetros óptimos para el proceso de conversión de residuos de aceite de cocina (Patil, 2010).

En el mes de marzo de 2010, el departamento de ingeniería de la Universidad de Auburn, EUA, publicó un estudio sobre el uso de aceites residuales con alto contenido de ácidos grasos libres usados como materia prima para biodiesel, determinando que la conversión eficiente de biodiesel se logró a través de un procedimiento en dos fases, una esterificación catalizada por ácido seguida de una transesterificación catalizada por álcali asistida por radio frecuencia de calefacción. En la primera etapa

(esterificación), con sólo ocho minutos de calentamiento, el índice de acidez de los residuos de aceite de cocina bajaron al reaccionar con el catalizador ácido (ácido sulfúrico) y metanol. Para la segunda etapa, el producto de esterificación, conformado principalmente por triglicéridos y ésteres metílicos de ácidos grasos, reaccionó con NaOH y metanol en la calefacción de radio frecuencia durante cinco minutos, arrojando una tasa global de la conversión de $98,8 \pm 0,1\%$. El estudio muestra los valores óptimos seleccionados de la relación metanol/aceite, metanol/triglicéridos, y las concentraciones de catalizadores a emplear (Liu, 2010).

3. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

El proceso que se utiliza para la producción de biodiesel es la transesterificación, sin embargo para los aceites usados, la esterificación se viene aplicando combinándolo con la transesterificación de cara a aprovechar los ácidos grasos y producir asimismo biodiesel. Dada la importancia de los ésteres se han desarrollado numerosos procesos para obtenerlos, contando que el más común es el calentamiento de una mezcla del alcohol y del ácido (ácido sulfúrico), utilizando el reactivo más económico en exceso para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la derecha (esterificación de Fischer). Así, el ácido sulfúrico sirve en este caso tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción.

Los catalizadores que se utilizan en este tipo de reacción, al contrario que en el proceso de transesterificación (en la cual habitualmente son hidróxidos), son ácidos o enzimáticos. Otra ventaja de este tipo de reacción es el ahorro de energía, puesto que se usan temperaturas moderadas y se disminuyen los tiempos largos de reacción.

En las síntesis del biodiesel el uso de aceite usado presenta una serie de ventajas económicas/ambientales, ya que se reduce el costo de las materias primas en gran medida y se evita chocar con la problemática alimenticia que existe debido a los aceites vegetales vírgenes. Además, desde el punto de vista de energía proveniente de residuos, los aceites usados son una de las materias primas atractivas por ser fácil su reciclaje y disposición. La generación de energía a partir de aceites usados se considera como una

técnica eficaz para la gestión de residuos, así como un mecanismo sencillo y beneficioso de recuperación de energía. Hoy en día estudios reflejan los diferentes sistemas empleados para la recolección de los aceites usados, su conversión a energía y la relación costo-beneficio a fin de optimizar un método adecuado para obtener energías limpias a partir de residuos. Es un punto importante para la búsqueda de soluciones a la problemática ambiental, debido a que las investigaciones apuntan que los aceites vegetales usados son reciclados para fabricar jabones de baja calidad, alimento para animales, y en algunos casos vertidos al alcantarillado e incluso recuperados para ser utilizados en puestos de comidas rápidas, hecho que representa un gran riesgo para la salud de los consumidores.

3.1 IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

Al realizar la búsqueda de información, se notó que en lo referente a obtención de biodiesel a partir de aceites residuales, la información presentada es muy selectiva, por lo cual incentivó a enriquecer la bibliografía de la producción de biodiesel a partir de esta materia prima. Debido a lo anterior, se presentó la motivación a incursionar en esta línea, ya que permite ser pioneros en la idea de plantear y realizar distintos experimentos usando dos tecnologías y seleccionar los valores óptimos de las variables manipuladas que brindaran los resultados satisfactorios.

Cabe resaltar que la investigación queda como punto de partida para futuras incursiones en el ámbito de obtención de biodiesel a partir de aceites residuales usando dos tecnologías conjuntas, ya que las investigaciones que se registran o se están llevando a cabo en el momento, se tratan más bien de estudios de materias primas tales como los aceites vegetales nuevos o las

grasas animales las cuales no son una fuente totalmente ecológica debido a que afectan el área alimenticia lo cual hace que muchas personas no estén a favor, ya que son perjudicadas y por el contrario los aceites residuales además de que no sirven para beneficios alimenticios también tienen el problema de que son un residuo difícil de tratar y con esta aplicación en el proceso de obtención de Biodiesel se alivia este inconveniente también.

3.2 BENEFICIO TEÓRICO PRÁCTICO

La literatura plantea distintas tecnologías como son: la catálisis alcalina, catálisis de lipasas, catálisis ácida y el alcohol súper crítico. Lo primero que se discutió fue la selección de la materia prima, y el método de obtención, ambos teniendo en cuenta la factibilidad económica. Se seleccionaron la catálisis ácida y la básica, debido a que son las tecnologías más económicas y fáciles de llevar a cabo, las cuales se llevaron a cabo de la mano, puesto que un factor importante en el proyecto era la manera de combinarlas, ya que existen referencias independientes del uso de las tecnologías pero muy pocas abarcan el uso simultáneo de ambas y no arrojan en los resultados los valores de las cantidades a usar de las materias primas, todo se hizo con el fin de obtener y seleccionar un biodiesel que contara con mejores propiedades a partir de aceites vegetales usados, metanol y catalizadores, ácido sulfúrico (ácido) e hidróxido de sodio (básico). Además queda como base para futuras investigaciones y consultas.

3.3 BENEFICIO METODOLÓGICO

El desarrollo del proyecto se abordó empezando desde lo básico, que fue la recolección de información y evaluación de la oferta en el mercado, teniendo en cuenta la demanda de aceites residuales en los restaurantes. Se siguió con la caracterización de los aceites para medir sus propiedades y saber a qué tratamientos debían someterse y tener un rango tentativo de las variables experimentales a usar. La reacción se llevó a cabo en dos partes; la esterificación de los ácidos grasos libres se realizó por medio de la catálisis ácida, y la transesterificación del aceite hizo con catálisis básica o alcalina. Se escogió de esta manera, ya que por ser un aceite residual, si se usaba solo la catálisis alcalina, el rendimiento en la reacción sería muy pobre, obteniéndose mucha glicerina como subproducto, y el fin era obtener lo menos posible de glicerina y mayor cantidad de biodiesel. En el caso de emplear solo la catálisis ácida, los tiempos de reacción serían muy largos y la conversión no sería la ideal, por lo cual se usaron las dos como tecnologías combinadas.

3.4 BENEFICIO EXPERIMENTAL

A nivel o escala de laboratorio, en las universidades solo se ha realizado la catálisis alcalina que es la convencional y no se ha implementado la catálisis combinada, esta última presenta un beneficio en comparación con la convencional debido a menores tiempos de reacción y menor energía requerida.

3.5 BENEFICIO AMBIENTAL

Para nadie es un secreto que el biodiesel es una excelente alternativa como biocombustible en cuanto al ambiente se refiere y presenta grandes beneficios ambientales al compararlo con los combustibles derivados del petróleo, además de esto como materia prima se usó el aceite residual, ya que es la materia prima más económica, y con su utilización se evitan los costos de tratamiento como residuo. Adicionalmente se disminuye el impacto ambiental que genera desechar estos aceites, los cuales son muy difíciles de tratar.

4. OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Evaluar el proceso de obtención de biodiesel usando tecnologías combinadas (ácida y básica) a partir de aceites residuales provenientes de restaurantes de Cartagena mediante el análisis de los resultados que se obtengan a partir de los experimentos.

4.2 ESPECÍFICOS

- Estimar la generación de aceites residuales en los restaurantes de Cartagena mediante encuestas.
- Evaluar las características fisicoquímicas de los aceites residuales de acuerdo a las propiedades requeridas para la elaboración de biodiesel siguiendo la NTC (Normas Técnicas Colombianas) y ASTM (American Society for Testing and Materials, Standard Specification).
- Determinar el efecto de la concentración de catalizador y relación de alcohol y aceite usado en el rendimiento del proceso de obtención de biodiesel.
- Evaluar la eficiencia y las propiedades del biodiesel obtenido de acuerdo a las normas ASTM (American Society for Testing and Materials, Standard Specification).

5. ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El proyecto investigativo de “Evaluación de un proceso para obtener biodiesel usando tecnologías combinadas a partir de aceites residuales”, presentó como alcances de la investigación el reconocimiento de cuáles eran las condiciones viables en el proceso de obtención de biodiesel, como son específicamente la relación aceite/alcohol y las concentraciones de catalizadores, esto se obtuvo con ayuda de las caracterizaciones, tanto del aceite residual recolectado en la ciudad de Cartagena, como del biodiesel obtenido en el laboratorio a partir de dicho aceite, y los distintos experimentos diseñados que se llevaron a cabo para la obtención de biodiesel. Se obtuvieron datos de la cantidad de aceites residuales que se desechan en algunos restaurantes de la ciudad de Cartagena para así saber con cuanta materia prima se contaba. Entre los alcances establecidos en el proyecto están las normas a medir tanto para los aceites usados como para el biodiesel.

Los parámetros a analizar durante el proyecto para los aceites de acuerdo a las normas NTC, son:

- 218. Índice de acidez
- 236. Índice de peróxido
- 289. Índice de refracción
- 432. Densidad Absoluta (peso aceite/vol. Picnómetro); Densidad Relativa (peso aceite / peso del agua)

Para los aceites se cuenta con dos análisis basados en las normas ASTM:

- D-4377. Ed. 2006. Agua por Karl Fisher potenciométrica, %p/p

- D-1500. Ed. 2007, Color ASTM.

Para el biodiesel las normas ASTM en estudio son:

- D-1298. Ed. 2005. Gravedad API, a 15°C; Densidad a 15°C, kg/m³; Gravedad Especifica (Densidad relativa)
- D-93. Ed. 2010. Punto de Chispa, °C
- D-2500. Ed. 2009. Punto de Nube, °C
- D-97. Ed. 2009, Punto de Fluidez, °C
- D-445. Ed. 2009. Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt; Viscosidad Dinámica, P
- D-1500. Ed. 2007. Color ASTM
- D-4294. Ed. 2010. Azufre por rayos X, %p/p
- D-6304. Ed. 2007. Agua por Karl Fisher Coulométrica, ppm
- D-664. Ed. 2009. Acidez Método AT, mg KOH/g

6. MARCO TEÓRICO

6.1 BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles utilizan la biomasa vegetal como fuente renovable para los motores empleados, esta biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. El uso de los biocombustibles genera una menor contaminación ambiental y es considerada una alternativa viable al agotamiento ya sensible de energías fósiles, como lo son el gas y el petróleo. Uno de los principales factores por los cuales se están empleando las tecnologías de los biocombustibles, es porque los países quieren dejar de depender de las potencias petroleras buscando nuevas y limpias fuentes de energías, en conjunto con la necesidad urgente de preservar el medio ambiente. Entre los Biocombustibles más destacados encontramos: Biodiesel, Etanol y el Biogás (Arias, 2007; Pérez, 2006).

Estas son algunas de las ventajas de los biocombustibles:

- Proporcionan una fuente de energía reciclable y, por lo tanto, inagotable.
- Las emisiones de gas del invernadero son reducidas el 12% por la producción y la combustión del etanol y el 41% por el biodiesel.
- Revitalizan las economías rurales, y generan empleo al favorecer la puesta en marcha de un nuevo sector en el ámbito agrícola.
- Mejoran el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola y que, en ocasiones, se abandonan por la escasa rentabilidad de los cultivos tradicionales.

- Mejora la competitividad al no tener que importar fuentes de energía tradicionales

La producción de biocombustibles ha motivado interés económico, social, ambiental y político. En sentido económico, los altos precios del petróleo ponen en desventaja a países que no pueden abastecerse de este recurso. Desde lo social, la inversión en tierras, cultivos y plantas de biocombustibles han generado numerosos empleos en los países productores. Desde el punto de vista ambiental, se piensa que los biocombustibles son menos contaminantes al tener un menor impacto en el calentamiento global. Y en lo político, en muchos países han surgido normas y regulaciones relacionadas con el uso, producción y distribución de biocombustibles.

6.2 BIODIESEL

El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al aceite diesel derivado del petróleo, es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, donde el grupo alquilo es típicamente metilo o etilo, obtenidos a partir de materias primas de base renovable, como los aceites vegetales (ejemplo: soya, palma), aceite de fritura (aceites vegetales usados), grasas animales o incluso, excremento animal. El biodiesel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilice en la reacción de transesterificación (Choi, 2006; Ciria, 2007; Pérez, 2006).

El biodiesel puede ser utilizado puro en motores diesel, o bien mezclado en cualquier proporción con el diesel de petróleo. Se puede mezclar 20% de

biodiesel con 80% de diesel (B20) para usarse en la mayoría de las aplicaciones que requieran diesel, no siendo necesarios la adaptación o el cambio de los motores.

Asimismo, puede usarse biodiesel puro (B100) si se toman las precauciones apropiadas. Importantes fabricantes de vehículos europeos efectuaron pruebas con resultados satisfactorios en automóviles, camiones y ómnibus. Desde el punto de vista de la inflamabilidad y toxicidad, es más seguro que el diesel proveniente del petróleo y no es peligroso para el ambiente. Adicionalmente mejora la vida útil del motor gracias a su lubricidad y es mucho más seguro para su manipulación (Choi, 2006; Ciria, 2007; Pérez, 2006).

El biodiesel, resalta Arias (2007), presenta ventajas como:

- Genera menor contribución al calentamiento global. El CO₂ producido en la combustión del éster, no contribuye a aumentar la concentración de CO₂ en la atmósfera, ya que el CO₂ liberado por los motores corresponde al que es retirado de la atmósfera en la fase de cultivos por el proceso de fotosíntesis.
- Se encuentra libre de compuestos azufrados, posibilitando el uso de catalizadores oxidativos que eliminan el material particulado de los gases de la combustión.

Tabla 1. Propiedades del biodiesel y del diesel

Datos físico – químicos	Biodiesel	Diesel
Composición combustible	Ester metílico Acidos Grasos C ₁₂ - C ₂₂	Hidrocarburo C ₁₀ -C ₂₁
Poder calorífico inferior, kcal/kg (aprox.)	9500	10800
Viscosidad cinemática, cst (40°C)	3,5 - 5,0	3,0 - 4,5
Peso específico, g/cm ³	0,875 - 0,900	0,850
Azufre, % P	0	0,2
Punto ebullición, °C	190 – 340	180 – 335
Punto inflamación, °C	120 – 170	60- 80
Punto escurrimiento, °C	-15 / +16	-35 / -15
Número cetanos	48 – 60	46
Relación estequiométrica Aire/comb. p/p	13,8	15

Tabla 2. Parámetros internacionales de calidad del biodiesel

PAISES	Europa	Austria	Francia	Alemania	Italia	Suecia	USA	Australia
Norma	EN 14214	ON C1191	Journal Official	DIN V 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM D-6751	Fuel Standard Determination
Densidad 15°C g/cm	0.86 - 0.90	0.85 - 0.89	0.87 - 0.90	0.875 - 0.90	0.86 - 0.90	0.87 - 0.90	-	860 to 890 kg/m ³
Viscosidad 40°C mm ² /s	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Punto de inflamación °C	>120	>100	>100	>110	>100	>100	>130	>120
Azufre % masa	<10 mg/kg	<0.02	-	<0.01	<0.01	<0.001	<0.05	10 - 50 mg/kg
Humedad mg/kg	<500	-	<200	<300	<700	<300	<0.05% vol.	<0.05% vol
Indice de Cetano	>51	>49	>49	>49	-	>48	>47	>51
Metanol % masa	<0.20	<0.20	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	-	<0.2
Contenido de Ester % masa	>96.5	-	>96.5	-	>98	>98	-	>96.5
Glicerol total % masa	<0.25	<0.24	<0.25	<0.25	-	-	<0.24	<0.25
Indice de Yodo	<120	<120	<115	<115	-	<125	-	-
Fósforo mg/kg	<10	<20	<10	<10	<10	<10	<0.001% masa	<10
Alcalinidad mg/kg	-	-	<5	<5	-	<10	-	-

Cada país que emplea biodiesel tiene sus propios parámetros de calidad. La Tabla 2 reúne los parámetros internacionales de calidad del biodiesel en algunos países.

Otras ventajas del biodiesel (Lenoir, C. 2002):

- ✓ No requiere mayores modificaciones para su uso en motores diesel comunes.
- ✓ Es obtenido a partir de aceites vegetales, totalmente renovables.
- ✓ Permite al productor agropecuario autoabastecerse de combustible.
- ✓ Permite a países agrícolas independizarse de los países productores de petróleo.
- ✓ Tiene un gran poder de lubricación y minimiza el desgaste del motor.
- ✓ Presenta un menor nivel de emisiones gaseosas de combustión nocivas.
- ✓ Su rendimiento en motores es similar diesel común.
- ✓ Puede utilizarse en mezclas con gasoil común en cualquier proporción.
- ✓ No altera sustancialmente el consumo del biocombustible como tal.
- ✓ Reduce en gran medida los humos visibles durante el arranque.
- ✓ Posee una gran biodegradabilidad.
- ✓ Es aproximadamente diez veces menos tóxico que la sal común de mesa.
- ✓ Su transporte y almacenamiento es más seguro dado su alto flash point.
- ✓ Puede producirse a partir de cultivos abundantes en el país, como la palma.
- ✓ Ya ha sido probado satisfactoriamente por más de 20 años en Europa.
- ✓ No contiene azufre, y permite el uso de catalizadores.

- ✓ Los proyectos de inversión asociados son una buena fuente de empleos.
- ✓ El biodiesel no es nocivo para la salud humana, para la vegetación, los animales vivos y no daña monumentos y/o edificios.
- ✓ El olor de combustión asemeja el olor a fritura, a diferencia del olor del gasoil.

De igual manera cabe citar sus desventajas para ser justos (Lenoir, C. 2002):

- ✓ Presenta elevados costos de materia prima, aunque esta se ve desde el punto de vista de cada país, ya sea porque este no sea agrícola u otras razones, en el caso de Colombia no habría problema.
- ✓ Su combustión puede acarrear un aumento de óxidos de nitrógeno (NOX).
- ✓ Presenta problemas de fluidez a bajas temperaturas (menores a 0°C)
- ✓ Presenta escasa estabilidad oxidativa, y su almacenamiento no es aconsejable por períodos superiores a 6 meses.
- ✓ Su poder solvente lo hace incompatible con una serie de plásticos y elementos derivados del caucho natural, y a veces obliga a sustituir mangueras en el motor.
- ✓ Su carga en tanques ya sucios por depósitos provenientes del gasoil puede presentar problemas cuando por su poder solvente "limpia" dichos depósitos, acarreándolos por la línea de combustible.

6.3 MATERIAS PRIMAS

A nivel internacional, se puede decir que la producción de biodiesel tiende a provenir mayoritariamente de los aceites extraídos de plantas oleaginosas.

La utilización de los mismos en la fabricación de Biodiesel daría salida interior a dicho producto, evitando la reexportación. Cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de Biodiesel (Ver Tabla 3) (García, 2006).

- **Aceite de girasol:** El aceite de girasol, es rico en ácido linoléico, fácilmente oxidable. En el aceite de girasol convencional, el triglicérido mayoritario es el linoleico – linoleico – linoleico, que representa alrededor de un tercio del total. Como sucede en otros aceites vegetales, en el aceite de girasol el ácido palmítico ocupa preferentemente las posiciones 1 y 3 de los triglicéridos.
- **Aceite de coco:** El coco fresco tiene un contenido de aceite de alrededor del 23%. El aceite de coco es muy rico en ácidos grasos saturados de longitud de cadena media. Dada su baja insaturación, es una grasa muy estable químicamente. Tiene alto contenido de ácido láurico.
- **Aceite de soya:** La semilla de soya contiene un 20% de aceite y un 35% de proteína. El aceite está formado por un 88% de triglicéridos. El ácido graso predominante es el ácido linoleico, con altos contenidos de ácido oleico. El triglicérido mayoritario es el linoleico – linoleico – linoleico, que representa cerca del 19% del total.

Tabla 3. Principales materias primas para la obtención de Biodiesel.

Aceites vegetales convencionales	<p>Aceite de girasol</p> <p>Aceite de colza</p> <p>Aceite de soja</p> <p>Aceite de coco</p> <p>Aceite de palma</p> <p>Aceite de maní</p>
Aceites vegetales alternativos	<p>Aceite de Brassica carinata</p> <p>Aceite de Cynara curdunculus</p> <p>Aceite de Camelina sativa</p> <p>Aceite de Crambe abyssinica</p> <p>Aceite de Pogianus</p> <p>Aceite de Jatropha curcas</p>
Aceites de semillas modificadas genéticamente	<p>Aceite de girasol de alto oleico</p>
Grasas animales	<p>Sebo de vaca</p> <p>Sebo de búfalo</p>
Aceites de fritura usados	<p>-</p>
Aceites de otras fuentes	<p>Aceites de producciones microbianas</p> <p>Aceites de microalgas</p>

- **Aceite de palma:** La palma de aceite es muy productiva. De cada árbol puede obtenerse anualmente hasta 20 toneladas de racimos cada año. Tanto la pulpa del fruto como la semilla contienen alrededor del 50% de aceite (Fedepalma). El aceite de palma contiene alrededor del 97% de triglicéridos. Los ácidos grasos fundamentales son el palmítico y el oleico, dependiendo de la especie, variedad y condiciones de cultivo.
- **Grasas de animales:** Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiesel. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, empleándose los de peor calidad en la formulación de los alimentos de animales. La aplicación de grasas animales surgió a raíz de la prohibición de su utilización en la producción de piensos, como salida para los mismos como subproducto. Sin embargo, actualmente no existe un nivel de aplicación industrial por esto se torna como una buena materia prima para la producción de biodiesel (García 2006). La grasa de pollo es considerada una grasa saturada. Su contenido en linoleico varía entre 16 y 25%, en función de la alimentación de las aves previo al sacrificio. La grasa vacuna se propone como una materia prima alternativa por ser un subproducto de la industria cárnica y de bajo valor nutricional. Se han encontrado dificultades debido a la solidificación de la materia prima y del producto a temperatura ambiente. Para modificar estas propiedades físicas de la grasa vacuna se ha propuesto el fraccionamiento de la misma. La fracción con mayor punto de fusión, se denomina estearina y la de menor punto de fusión, oleína. La oleína es más adecuada para la obtención de biodiesel.

- **Aceite de microalgas:** Muchas investigaciones reportan las ventajas de las microalgas sobre otras materias primas para la obtención de biodiesel. Son fáciles de cultivar, crecen con poca o ninguna atención, requieren poca agua, los nutrientes son de fácil acceso. Las microalgas se reproducen mediante la fotosíntesis para convertir la energía solar en energía química, completando la totalidad del ciclo de crecimiento cada pocos días (Chisti, 2008). Pueden crecer casi en cualquier lugar, aunque las tasas de crecimiento pueden acelerarse mediante la adición de determinados nutrientes y aireación suficiente. Diferentes especies de microalgas se pueden adaptar a variedad de condiciones ambientales a diferencia de otras materias primas para obtener biodiesel como aceite de palma, soya y otros. Es posible entonces encontrar especies adaptadas a entornos locales específicos. Tienen tasas de crecimiento mucho más altas, mayor productividad y requieren menor superficie cuando se comparan con otros cultivos, reduciendo la competencia por el uso del suelo. (Aguirre, 2007). Las microalgas proporcionan materia prima para otros tipos de combustibles renovables como el biodiesel, biogás, hidrógeno y bioetanol. El biodiesel de microalgas no contiene azufre y se desempeña igual que el diesel de petróleo, reduciendo la emisión de partículas, CO, hidrocarburos, y SOx. Sin embargo las emisiones de NOx pueden ser mayores en algunos tipos de motores.
- **Aceites Residuales:** Hacer Biodiesel a partir de aceites residuales es una verdadera alternativa de generación de energía renovable con grandes perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. Sin embargo los Aceites residuales son más difíciles de convertir que los aceites vegetales nuevos, debido a

que contienen aproximadamente de 2 a 10% de ácidos grasos libres por lo cual disminuyen la eficiencia de la reacción y promueven la formación de jabones. Se tuvo que retirar: las partículas sólidas que poseía el aceite residual mediante una filtración, y el agua que este contenía, además se debe tener en cuenta que estos son calentados varias veces en su vida útil, por lo tanto debía ser tratado de manera diferente. El recalentamiento provocó que algunos de los ácidos grasos unidos al glicerol se separaran y flotaran libremente en el aceite vegetal, por lo que son conocidos como Ácidos grasos libres o FFA (siglas en inglés). Hay dos maneras de tratar con los ácidos grasos libres y resolver el problema:

- ✓ Esterificar los ácidos grasos libres, con la creación de ésteres metílicos y luego si proceder a la transesterificación (usada generalmente en la catálisis ácida).
- ✓ Aumentar la cantidad de catalizador en el proceso de transesterificación única para que el catalizador adicional neutralice los ácidos grasos libres obteniéndose en esta etapa jabón (usada generalmente en la catálisis básica).

Debido a que los aceites residuales son generalmente mezclas de composición desconocida, para cálculos estequiométricos se consideró un Peso Molecular promedio para el aceite de 873,4 g/mol. (Torossi, que cita a Encinar)

- **Alcohol de cadena corta:** La elección del alcohol se relaciona generalmente con factores económicos y algunos aspectos técnicos del proceso de producción, como la facilidad de separación de esteres y de glicerina, los más usados son el metanol y etanol pero el primero de estos presenta ventajas ya que requiere menor cantidad de alcohol para la

reacción, posee mayor eficiencia de conversión de aceites, requiere menores temperaturas y tiempos de reacción y ayuda a que la separación de fases sea más sencilla. Los alcoholes que se usaron para la reacción de transesterificación son de cadena corta, en este trabajo se utilizó el metanol, que forma metilésteres o ésteres metílicos, con una relación molar de 6 de aceite por 1 de metanol. La mayor parte del metanol procede del petróleo, aunque puede producirse a partir de la madera, todavía no se registra un método "casero" de producir metanol. El metanol también es llamado alcohol metílico, alcohol de madera, nafta de madera, metil hidrato, carbinol, metilol, metil hidróxido, hidroximetano, monohidroximetano, o MeOH (CH_3OH o CH_4O). El costo del metanol va de 2 a 3 dólares el galón (3,78 litros).

- **Catalizador:** Estos catalizadores, en el caso de la transesterificación, pueden ser ácidos homogéneos, ácidos heterogéneos, básicos homogéneos o enzimáticos, siendo los catalizadores básicos los que se utilizan a nivel industrial en la transesterificación ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas. El único problema de estos catalizadores es que deben ser anhidros para evitar que se produzcan reacciones secundarias, como la de saponificación, que reducirían el rendimiento del proceso. Por otra parte, los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralice con el catalizador y se formen también jabones, para tal caso es recomendable el uso de catalizadores ácidos.

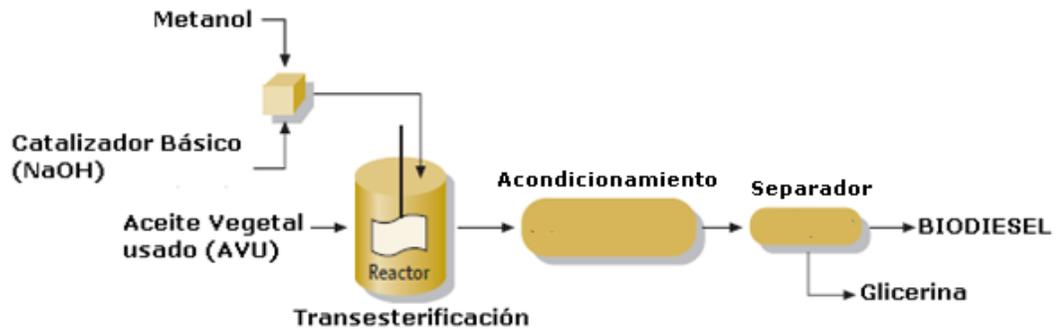


Figura 5. Proceso de catálisis alcalina

Fuente: García, 2006

Si el catalizador es hidróxido de sodio (soda caustica), se pueden tomar dos caminos: haciendo el proceso igual que con aceite vegetal nuevo, salvo que se le agrega 1,4 veces más catalizador al aceite vegetal usado o determinar el índice de acidez del aceite usado para saber cuánto catalizador de más usar, y así realizar la transesterificación. Se deben tener ciertos cuidados para el manejo del NaOH, ya que esta tiene que conservarse protegida del aire y la humedad, no puede caer en los ojos ni en la piel y no se deben respirar sus vapores.

Para la catálisis ácida se sigue un proceso combinado de esterificación/transesterificación, usando ácido sulfúrico. Se calienta la mezcla de alcohol y ácido, sirviendo este último tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción. Este tipo de procesos refina los ácidos grasos aparte del sistema de alimentación o mediante un tratamiento diferenciado en la unidad de esterificación.

Posteriormente se añade otra cantidad de mezcla de metanol- ácido, para la reacción de transesterificación.

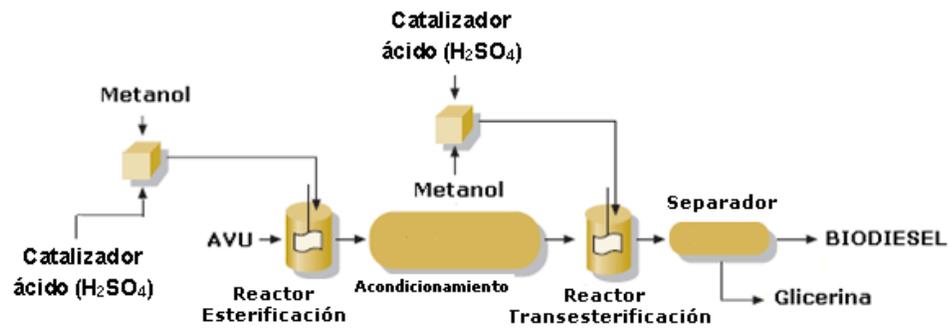


Figura 6. Proceso de catálisis ácida

Fuente: García, 2006

6.4 PRODUCCIÓN

Clasificando los pasos a seguir para obtener biodiesel mediante la catálisis ácida y la alcalina en conjunto, se siguen los siguientes:

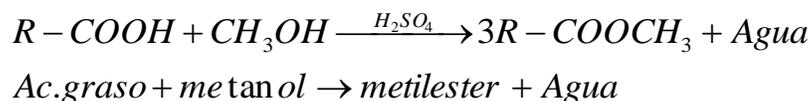
- **Acondicionamiento del aceite:** El aceite se filtra para separarlo de algunos sólidos. Luego de la filtración se calienta aproximadamente a 120°C con agitación suave durante 75 minutos para eliminar el agua presente.
- **Determinación del índice de acidez:** La acidez es expresada como grado de acidez (GA), que indica el porcentaje de ácidos grasos que contiene el aceite o la grasa expresado en % de ácido oleico. La otra forma es como índice de acidez (IA) que expresa el peso en mg de hidróxido de sodio necesarios para neutralizar un gr de AVU. Las ecuaciones son:

$$\% AGL = \frac{mlNaOH * 0.1N * 28.2}{pesodelamuestra} \quad \wedge \quad IA = \% AGL * 1.99$$

Fuente: TOROSI, F., 2006

Para medir la cantidad de ácidos grasos libres del aceite vegetal usado se disuelve 1g de aceite en 10 ml de alcohol isopropílico a 60°C (también puede ser etanol), se adicionan tres gotas de disolución de fenolftaleína y se titula con disolución de NaOH 0.1 M hasta que tome un color rosa que persista durante escasos segundos. El número de ml de disolución de NaOH 0.1 M serán los gramos usados en exceso como catalizador de NaOH (Para aceites vegetales nuevos se usan 3,5 g de NaOH / litro de aceite).

- **Reacción de esterificación:** Se realiza la esterificación de los ácidos grasos libres en Biodiesel usando como catalizador el ácido sulfúrico a 60°C de temperatura, 600 rpm, el tiempo de reacción es lento, se tomó 1 hora y media. La reacción es la que se muestra a continuación:



- **Preparación del metóxido:** Los reactivos deben ser anhidros y el metóxido debe prepararse justo antes de usarse dado que la humedad y el CO₂ del aire disminuyen su actividad, debe mantenerse cerrado hasta el momento de agregarse al reactor. A su vez, llevar a cabo lo siguiente:
 - ✓ Hay que considerar que por ser aceite usado se le debe agregar más hidróxido de sodio que el usado en los aceites vírgenes que es de 3.5 gramos por litro, generalmente se aplican dos teorías:

- ✓ Se utiliza 2 g de aceite en 50 ml de etanol se calientan a 60 °C hasta que el alcohol llegue a su punto de ebullición, luego se le agregan 5 gotas de fenoftaleina y se titula con NaOH 0.1N hasta que cambia y se torne color rosa.
- ✓ Se utiliza 1 g de aceite en 10 ml de etanol se calientan a 60 °C hasta que ebulle el alcohol, luego se le agregan 3 gotas de fenoftaleina y se titula con NaOH 0.1N hasta que cambia y se torne color rosa.
- **Reacción de transesterificación:** ésta da inicio cuando se ingresa el metóxido en el aceite a temperatura de 60°C y con un agitador. El tiempo aproximado es de 50 minutos con agitación constante de 600 rpm.

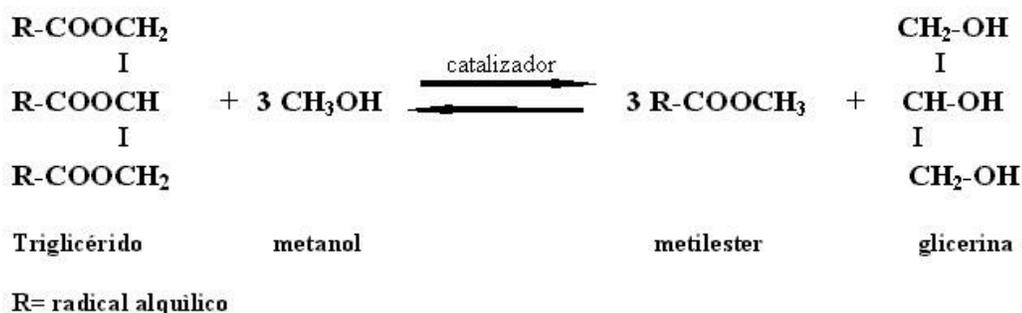


Figura 7. Reacción de transesterificación

Fuente: Torossi, 2006

Luego de culminar se deja reposar la mezcla por 24 horas para su posterior separación (centrifugación). El biodiesel queda arriba y la glicerina bruta abajo. Se separa el biodiesel.

Un esquema general del proceso se muestra a continuación:

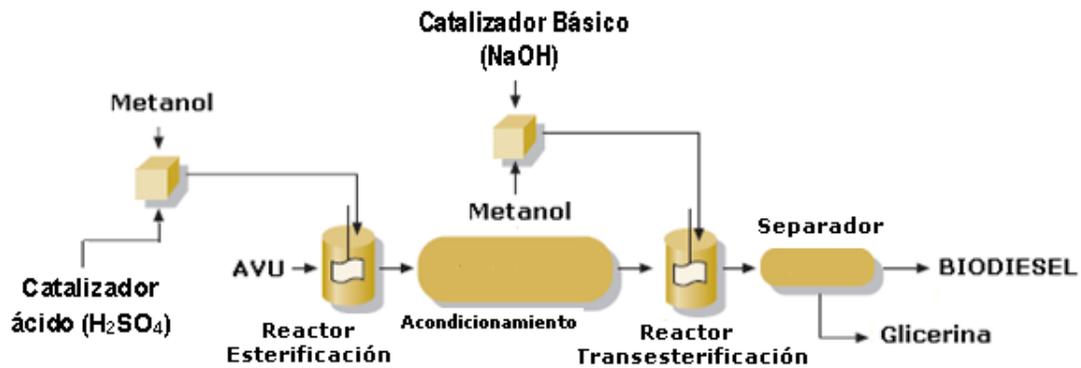


Figura 8. Tecnologías catalíticas combinadas de obtención de Biodiesel

Fuente: García, 2006

6.5 VARIABLES EXPERIMENTALES

Los distintos tipos de variables nos ayudan a optimizar el proceso de biodiesel por medio de un análisis de resultados de dichos experimentos. Se describen las principales (Torossi, 2006):

- **La calidad de los reactivos:** los aceites que provienen de frituras de alimentos tienen propiedades diferentes. Para estos aceites es muy importante realizar una evaluación previa de su acidez y de esta forma determinar la cantidad de catalizador capaz de neutralizarla sin disminuir su acción catalítica. La baja acidez en los aceites minimiza la formación de jabones que dificultarían la separación del Biodiesel. La transesterificación en medio básico requiere de reactivos anhidros es decir que no contengan agua por tanto se llevó a cabo una eliminación de agua de los aceites por evaporación (se somete el aceite a 110°C +/- 5°C

de temperatura para retirar la humedad que este contenga). El hidróxido de sodio y el metanol que se usaron fueron de alta pureza.

- **Relación molar entre el alcohol y el aceite:** es una de las variables más importantes en la reacción. El alcohol que más se utiliza es el metanol por su estructura de cadena corta. De acuerdo a la estequiometría de la reacción se requiere 3 moles de alcohol por cada mol de aceite es decir reacción 3:1. La relación en la práctica fue de 5:1 y 6:1 en volumen, para una mayor formación de esteres metílicos.
- **Tipo y concentración del catalizador:** se consideró más conveniente el uso de catalizadores básicos que requieren menor tiempo de reacción y menor temperatura y por ende menos gasto de energía que a la vez genera menos costo económico. El único inconveniente de estos catalizadores básicos es que producen saponificación que es una reacción química entre un ácido graso y una base en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido y de dicha base (jabones) que es el producto indeseable en este proceso (glicerina). Por lo anterior se consideró de vital importancia el uso del catalizador ácido (ácido sulfúrico) en la esterificación del aceite, luego en la transesterificación, realizada con la catálisis básica, se usó el hidróxido de sodio.
- **Agitación, temperatura y tiempos de reacción:** la agitación está alrededor de las 600 rpm en la teoría que fue la misma que se mantuvo en la práctica, la reacción puede ocurrir incluso a temperatura ambiente (25°C). La velocidad de reacción es directamente proporcional a la temperatura e inversamente al tiempo de reacción, ya que incrementos en estas temperaturas incrementan a la vez la velocidad de reacción disminuyendo el tiempo. Estas temperaturas tienen un límite de elevación de 65°C pero se trabaja generalmente con un margen máximo de aproximadamente 55 - 60 °C para evitar inconvenientes. Al comienzo de

la reacción se da una velocidad lenta debido a la dispersión del metóxido pero aumenta rápidamente en porcentajes de formación de esteres metílicos de 61.6% a 45°C y 49.3% a 25°C aproximadamente.

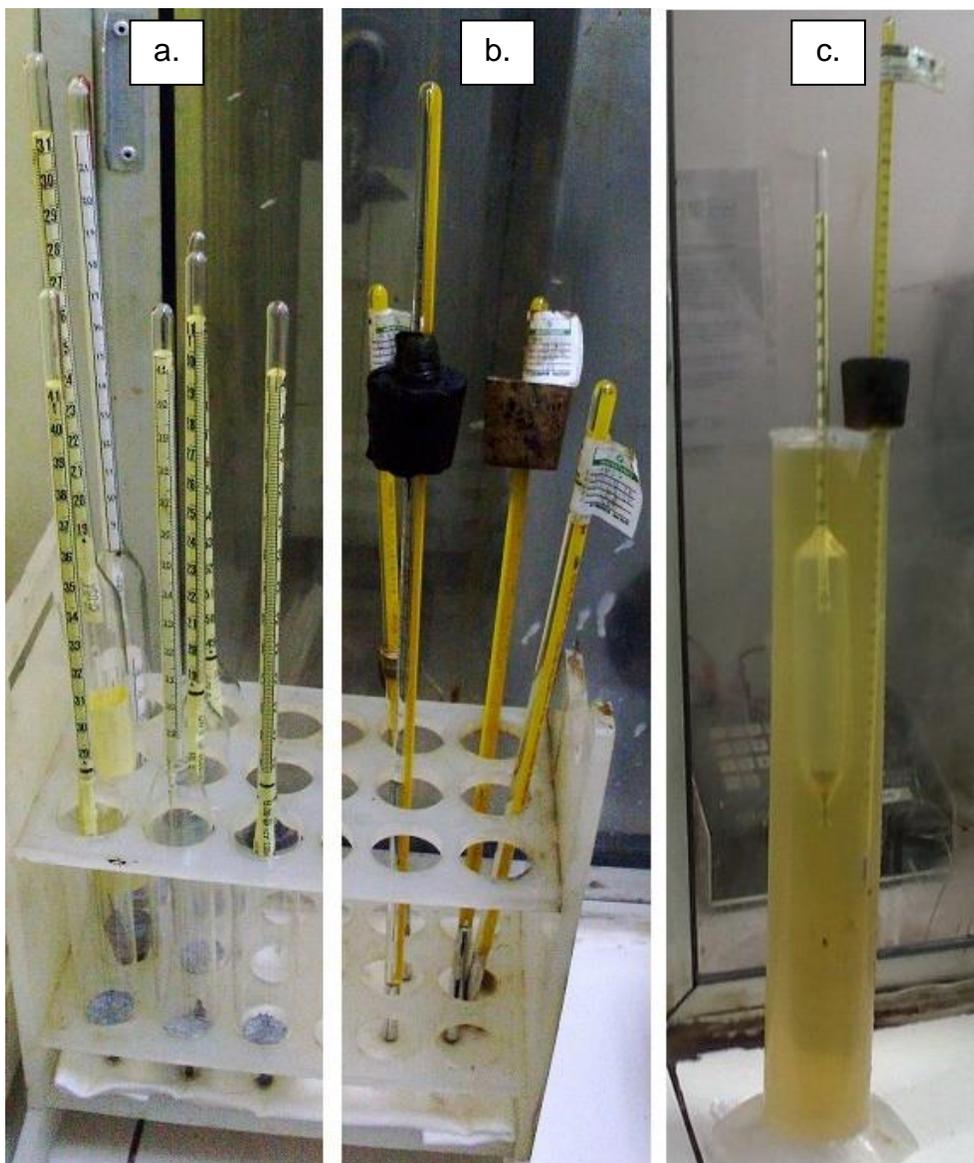


Figura 9. a. Hidrómetros ASTM; b. Termómetros ASTM; c. Lectura Gravedad API, ASTM D-1298.

6.6 PARÁMETROS DE CALIDAD

- **Densidad:** La densidad es una propiedad física fundamental que se utiliza junto con otras propiedades para caracterizar los combustibles. La densidad es la masa por unidad de volumen a una temperatura específica. Las unidades aceptadas para densidad son gramos por mililitro o kilogramos por metro cúbico. La “*Densidad relativa*” es la relación entre la densidad de un material a una temperatura dada y la densidad del agua a la misma temperatura. La determinación de la densidad o densidad relativa es necesaria para la conversión de volúmenes medidos a volúmenes a la temperatura de 15°C (60°F), la cual es la usada para reportar las propiedades de los productos. Ambas propiedades se calculan llevando a cabo el análisis de “*API a 60°F*”, empleando aproximadamente 300 a 600 mL de muestra (dependiendo con qué cantidad de muestra se cuenta, sin embargo lo ideal es 600 mL aproximadamente), al igual que una probeta e hidrómetro y termómetro ASTM calibrados (Ver Figura 9.).
- **Punto de chispa:** El punto de chispa para el biodiesel se utiliza como mecanismo para limitar el nivel del alcohol sin reaccionar, que permanece en el biodiesel terminado. También es importante por su relación con requisitos legales y medidas de seguridad involucradas en el manejo y almacenamiento del combustible y se encuentra normalmente especificado en las regulaciones y prácticas para manejo seguro.

La especificación de punto de chispa para el biodiesel, debe ser mínimo de 100°C con valores típicos de 160°C. Sin embargo la especificación del Punto de Inflamación se ha fijado en mínimo 130°C o 120°C, dependiendo de las especificaciones que requiera el producto en un determinado país, como es el caso de Colombia.

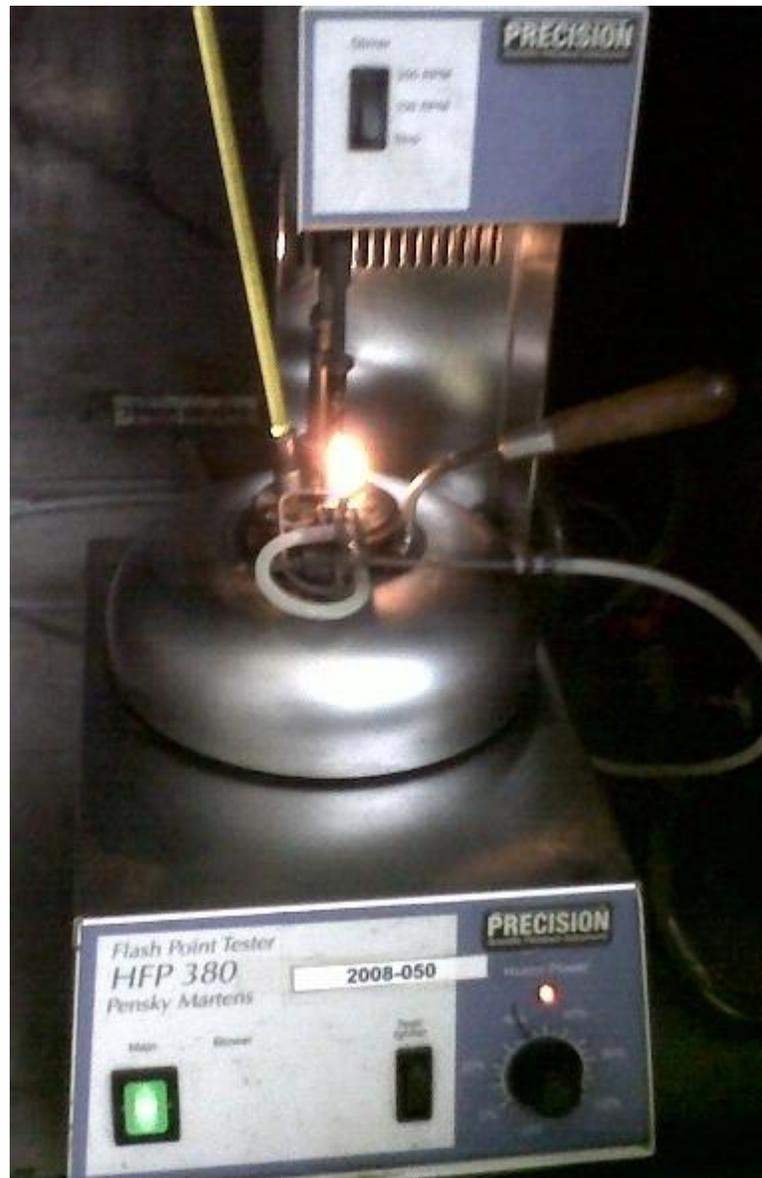


Figura 10. Equipo Flash Point (Punto de Chispa), ASTM D-93

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



Figura 11. Equipo Cloud Point (Punto de Nube), ASTM D-2500 y Pour Point (Punto de Fluidez), ASTM D-97.

- **Punto de fluidez:** Es la temperatura más baja a la cual fluye libremente el Biodiesel (pasa a estado sólido). Esta propiedad en conjunto con la viscosidad determina la habilidad del Biodiesel para lubricar a bajas temperaturas. Para mejorar esta propiedad es necesario contar con aditivos depresores. Al igual que el punto de nube se lee y reporta a escala de tres grados Celsius (3°C).

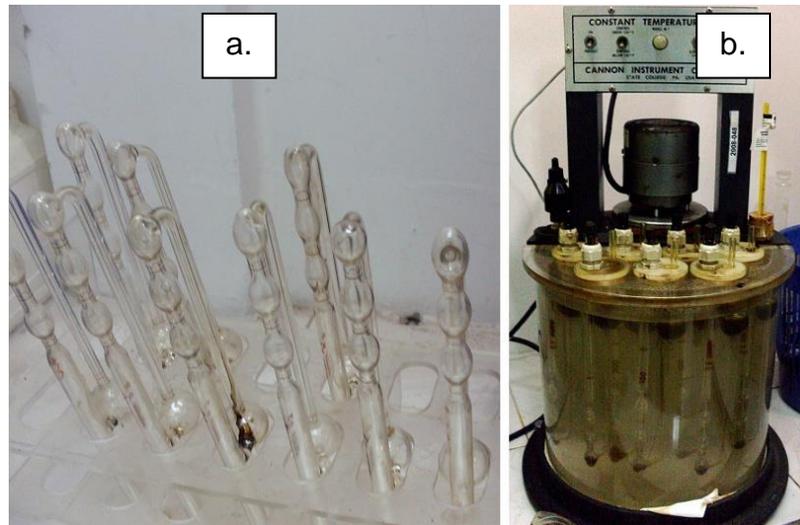


Figura 12. a. Viscosímetros; b. Equipo de viscosidad cinemática, ASTM D-445.

- **Viscosidad Cinemática:** La viscosidad es una medida de la resistencia del combustible a fluir. Cuando la temperatura aumenta, la viscosidad disminuye. Algunos motores requieren una viscosidad mínima para evitar pérdidas durante la inyección del combustible (lo cual no es problema con el biodiesel, que suele tener mayor viscosidad que el diesel). La viscosidad máxima depende del diseño del sistema de inyección. Un combustible muy viscoso puede causar una mala atomización, que lleva a mala combustión y formación de depósitos. La alta viscosidad también puede facilitar la contaminación del combustible con el aceite lubricante. La viscosidad permite determinar el tamaño promedio de las gotas que forman el chorro de combustible inyectado en el cilindro del motor. Si la forma del chorro y tamaño promedio de gotas de combustible es muy diferente de aquellos para el cual el motor fue proyectado, habrá problemas en la combustión, formación de depósitos, y el aceite de lubricación será contaminado por ésteres u otros productos de combustión incompleta. La viscosidad dinámica se calcula

multiplicando la gravedad específica por la viscosidad cinemática por 10, cuyas unidades son Poise (P).

- **Color ASTM:** Permite comparar el color de la muestra (producto) con el color del agua (0) a través de una serie de vidrios patrón de distintos colores, ordenados en sentido creciente de 0 a 8. Actualmente el color del Biodiesel dice muy poco acerca de sus características, ya que es fácilmente modificable con aditivos. No obstante, hasta hace pocos años, para color de los aceites se le daba gran importancia como indicativo del grado de refinado, y la fluorescencia era indicativo del origen del crudo (aceites minerales). El procedimiento para determinar el color de Biodiesel es el ASTM-D-1500.



Figura 13. Equipo de Color ASTM, ASTM D-1500.

- **Azufre total:** La cantidad total de azufre limita las emisiones de SO_x producidos en la combustión y que en la atmósfera producen ácidos de

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



Figura 14. Equipo de Azufre por rayos X, ASTM D-4294.

- **Agua:** El exceso de agua en el biodiesel provoca reacciones de hidrólisis generando problemas de corrosión en las partes del motor.

Adicionalmente ocasiona el crecimiento bacteriológico con la consecuente obstrucción de los filtros.



Figura 15. Equipo de Agua por Karl Fisher Coulométrica, ASTM D-6304.

- **Acidez:** El número de acidez indica el aumento de la existencia de ácidos grasos libres en el biodiesel en caso de mala calidad del producto o de degradación por oxidación. En el proceso de producción de biodiesel influye la acidez de la materia prima. El aceite debe tener un valor de acidez bajo (hasta el 3%). La acidez de estos materiales viene dada por ácidos grasos libres, que en presencia de una base y agua se transforman en jabones. Si se utilizan materiales de alta acidez, se requiere de un proceso con dos pasos de catálisis, una catalizada por ácidos, y otra por álcalis o debe ser sometida previamente a un proceso previo de neutralización para eliminar los ácidos grasos libres.



Figura 16. Equipo de Acidez, ASTM D-664.

7. METODOLOGÍA

El proyecto de investigación de evaluación de un proceso para obtener biodiesel usando tecnologías combinadas a partir de aceites vegetales residuales planteó una metodología de tipo experimental:

7.1 RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN DEL TEMA

Para realizar esta recolección se consultó en revistas científicas, textos, internet y se contó con la asesoría de docentes capacitados en el área.

7.2 ESTIMACIÓN DE LA GENERACIÓN DE ACEITES RESIDUALES

Se realizaron visitas y encuestas a restaurantes y lugares donde utilizan aceites de frituras para analizar cuales tenían mayor facilidad de obtención incluyendo el costo y la cantidad que podían entregar y de esta forma ver si era factible emplearlos en el proceso de obtención de biodiesel. En los anexos se resume el formato empleado para la realización de las encuestas a los establecimientos de comida seleccionados de proveer el aceite usado de cocina para llevar a cabo los experimentos de la investigación.

7.3 CARACTERIZACIÓN DE ACEITES

Las propiedades que fueron medidas en la caracterización de aceites usados son las establecidas por las normas NTC (Normas Técnicas Colombianas) y por las ASTM. Los análisis se llevaron a cabo en las instalaciones del CREAD del Programa de Ingeniería de Alimentos de la Universidad de Cartagena y en los laboratorios de la empresa INSPECTORATE COL.

Tabla 4. Normas NTC para caracterizar Grasas, aceites vegetales y animales

NORMA	PROPIEDAD
NTC 218	Grasas y aceites vegetales y animales. determinación del índice de acidez y de la acidez
NTC 236	Grasas y aceites vegetales y animales. determinación del índice de peróxido
NTC 289	Grasas y aceites vegetales y animales. determinación del índice de refracción
NTC 432	Densidad Absoluta (peso aceite /vol. Picnómetro)
NTC 432	Densidad Relativa (peso aceite / peso del agua)
ASTM D-4377. Ed. 2006.	Agua por Karl Fisher Volumétrica, %p/p
ASTM D-1500. Ed. 2007.	Color ASTM

Para realizar la caracterización de los aceites es necesario un acondicionamiento o pre tratamiento de los mismos debido a que son usados. Primero se lleva a cabo la filtración y luego un secado.

Filtración: Se trabajaron dos métodos de filtración, uno por gravedad donde se requería soporte universal, papel de filtro, 2 beaker, embudo, este método tiene un rendimiento lento y no muy eficiente.

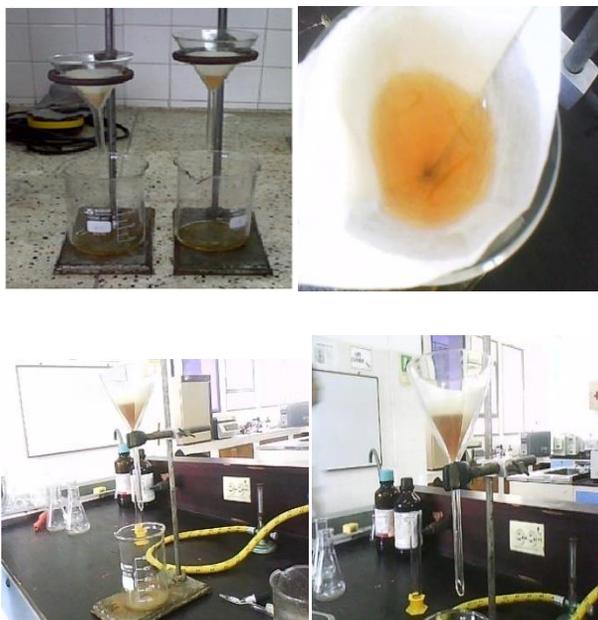


Figura 17. Filtrado por gravedad

El segundo método de filtración fue el que se tomó como el mejor que es el filtrado al vacío donde se requieren dos erlenmeyer, una bomba de vacío, con este método se filtraron todos los aceites a un tiempo mucho menor.



Figura 18. Filtrado al vacío

Secado: se calienta aproximadamente a 120°C con agitación suave durante 75 minutos para eliminar el agua presente.

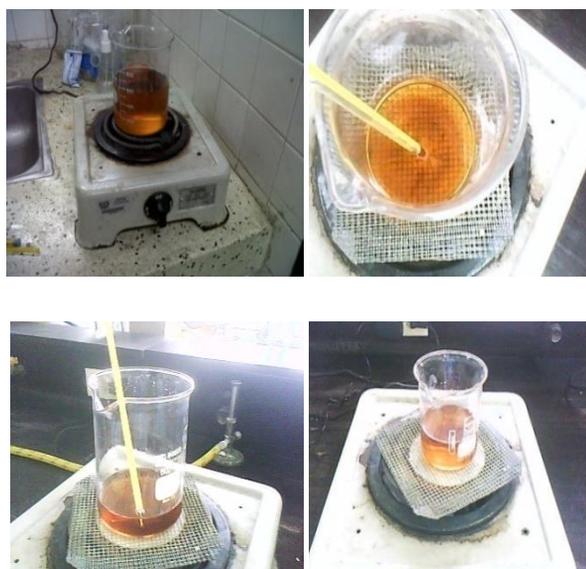


Figura 19. Secado

7.4 MONTAJE EXPERIMENTAL

Se realizaron los experimentos a partir de las distintas variables modificadas en la reacción, estas variables son las concentraciones de los catalizadores ácido (ácido sulfúrico) y básico (hidróxido de sodio) y además la composición del metanol. Luego del acondicionamiento de los aceites y sus respectivas caracterizaciones se procede a obtener biodiesel primero realizando la esterificación la cual se llevó a cabo durante 1 hora y media a una temperatura de 55-60°C.



Figura 20. Reacción de esterificación

Mientras se llevaba a cabo la reacción de esterificación se preparó el catalizador básico (metóxido de sodio).

Para hallar la cantidad en exceso que se le tenía que agregar se tomaron las dos teorías expuestas en la parte de producción en el marco teórico:

Con la primera en la que se utilizan 2 g de aceite en 50 ml de etanol se calientan a 60 °C hasta que el alcohol llegue a su punto de ebullición, luego se le agregan 5 gotas de fenofaleina y se titula con NaOH 0.1N hasta que

cambia y se torne color rosa, se gastaron 0.65 ml de solución de NaOH 0.1N (concentración máxima).

En la segunda se utiliza 1 g de aceite en 10 ml de etanol se calientan a 60 °C hasta que el alcohol llegue a su punto de ebullición, luego se le agregan 3 gotas de fenofaleina y se titula con NaOH 0.1N hasta que cambia y se torne color rosa, se gastaron 0.25 ml de Solución de NaOH 0.1N (concentración mínima).

Estas dos teorías explicadas anteriormente son para 1 litro de aceite, entonces se tomó la mitad de cada cantidad debido a que en los experimentos realizados cada muestra estaba compuesta por 500 ml de aceite.



Figura 21. Metóxido de sodio

Luego de la preparación del metóxido se le agregó a la reacción y este fue el punto de partida de la transesterificación la cual tuvo una duración de 50 minutos y la misma temperatura de la esterificación.

Al finalizar los 50 minutos se frenó la agitación, se apagó la estufa y se dejó reposar durante aproximadamente 24 horas para luego separarlo por centrifugación.



Figura 22. Separación

El montaje general de las experiencias se muestra a continuación. Se realizó un monitoreo de la temperatura utilizando termómetro de líquido en vidrio.



Figura 23. Montaje general de reacción de transesterificación

7.5 CARACTERIZACIÓN DE BODIESEL

Los resultados obtenidos fueron analizados siguiendo las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) para biocombustibles, estas mediciones se llevaron a cabo en los laboratorios de la empresa INSPECTORATE en la ciudad de Cartagena (Ver Tabla 5).

7.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE BIODIESEL

Tabla 5. Normas ASTM para caracterizar productos del petróleo y lubricantes

NORMA	PROPIEDAD
ASTM D-1298.	Método de prueba estándar para Gravedad API, a 15°C, Densidad a 15°C, kg/m ³ , Gravedad Especifica.
ASTM D-93. Ed. 2010	Método de prueba estándar para el punto de chispa, °C
ASTM D-2500. Ed. 2009	Método de prueba estándar para punto de Nube, °C, de productos derivados del petróleo
ASTM D-97. Ed. 2009	Método de prueba estándar para el punto de fluidez, °C, de productos derivados del petróleo
ASTM D-445. Ed. 2009	Método de prueba estándar para viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos, cSt, y cálculo de la viscosidad dinámica, P
ASTM D-1500. Ed. 2007	Método de prueba estándar para Color ASTM
ASTM D-4294. Ed. 2010	Método de prueba estándar Azufre por rayos X, %p/p
ASTM D-6304. Ed. 2007	Método de prueba estándar para Agua por Karl Fisher Coulométrica, ppm
ASTM D-664. Ed. 2009	Método de prueba estándar para acidez Método AT, mg KOH/g

Luego de evaluar y comparar los resultados obtenidos, se hizo un análisis empleando el programa Statgraphics, determinando el rendimiento de reacción el cual se hizo teniendo en cuenta los pesos de aceite y grasa, utilizados en la reacción, y los volúmenes de biodiesel obtenido en cada experimento, y luego se compararon las otras características que fueron medidas con los resultados que arroja la teoría, y de esta forma se eligió la mejor opción de biodiesel en la región.

7.7 DISEÑO EXPERIMENTAL

Hay 3 factores que corresponden a:

- Catalizador ácido: Ácido sulfúrico (A)
- Catalizador básico: Hidróxido de sodio (B)
- Metanol (C)

Se manipularon las concentraciones de estos factores respecto al aceite, teniendo en cuenta el rango establecido:

- (-) : concentración mínima
- (+): concentración máxima

Niveles= 2

Factores= 3

$$n^k = 2^3 = 8$$

El diseño de experimentos general resulta así:

Tabla 6. Diseño de experimentos general

Experimentos	A	B	C
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-

Nota: hay que considerar que el valor de las concentraciones de cada factor se tomó teniendo en cuenta que la cantidad de aceite por experimento era de 500 ml, por esto es que los gramos de NaOH son 1.75 en vez de 3.5. Además la relación aceite / ácido es molar, entonces se pasó a relación en volumen verificando sus pesos moleculares y densidades.

Tabla 7. Concentraciones de las variables

Factores	Aceite / H ₂ SO ₄	NaOH (g)	Aceite / CH ₃ OH
Conc. mínima (-)	30:1	1.75+0.325=2.075	6:1
Conc. máxima (+)	20:1	1.75+0.125=1.875	5:1

$$20 \text{ mol Aceite} * 873.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17468 \text{ g Aceite}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ mol } H_2SO_4 * 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 98 \text{ g } H_2SO_4$$

Se tomó que el peso molecular del aceite es 873.4 g/mol de la teoría, luego se pesaron 500 ml de aceite para apreciar a cuantos gramos de ácido equivalían.

$$\begin{aligned} 17468gAceite &\Rightarrow 98gH_2SO_4 & X &= 2.5364gH_2SO_4 \\ 452.1gAceite &\Rightarrow X \end{aligned}$$

A partir de la densidad del ácido (1.84g/ml), la concentración máxima que se tomó fue: 1.38 ml.

De igual forma se hizo para la concentración mínima de ácido:

$$\begin{aligned} 30molAceite * 873.4 \frac{g}{mol} &= 26202gAceite & 26202gAceite &\Rightarrow 98gH_2SO_4 \\ & & 452.1gAceite &\Rightarrow X \\ X &= 1.691gH_2SO_4 \end{aligned}$$

La concentración mínima fue: 0.92 ml.

A partir de todo lo anterior el diseño de experimentos de la investigación queda de esta forma:

Tabla 8. Diseño de experimentos de la investigación

Experimentos	A (ml)	B (g)	C (ml)
1	1.38	2.075	100
2	1.38	2.075	83.3333
3	1.38	1.875	100
4	1.38	1.875	83.3333
5	0.92	2.075	100
6	0.92	2.075	83.3333
7	0.92	1.875	100
8	0.92	1.875	83.3333

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran todos los resultados y análisis del proyecto.

8.1 RESULTADOS DE LAS ENCUESTAS

Los resultados de las encuestas para la estimación de los aceites residuales en algunos restaurantes de la ciudad de Cartagena se encuentran en los anexos.

Las encuestas se hicieron con el fin de verificar la viabilidad de obtener aceites residuales en los restaurantes de la ciudad de Cartagena. Se encuestaron formalmente seis restaurantes donde se puede observar que todos llevan un cálculo aproximado de lo que desechan de aceite semanalmente y teniendo en cuenta que son restaurantes de mediano tamaño, la cantidad que se desecha cumple y sobrepasa las expectativas ya que con estas cantidades se tiene materia prima suficiente para la obtención de biodiesel en la ciudad, teniendo en cuenta que en promedio se desechan 11 litros de aceite por semana los cuales dan abasto para realizar aproximadamente 22 muestras de 500 ml que fue la cantidad que se empleó en el proyecto y a partir de la eficiencia medida que fue de 94% en promedio se obtendrían semanalmente 10,34 litros de biodiesel, lo cual es una buena cantidad teniendo en cuenta que es a escala de laboratorio.

Analizando la pregunta cuatro se puede apreciar que estos restaurantes no le dan ningún uso como residuo a los aceites que emplean luego de que

cumplen con su vida útil, esta es una ventaja para la búsqueda de la materia prima ya que no existe ningún inconveniente en que los restaurantes brinden este residuo y no lo dispongan por las tuberías lo cual es riesgoso debido al posible taponamiento de las mismas.

8.2 RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DE ACEITES

Los resultados de la caracterización de los cuatro aceites que se mezclaron para obtener biodiesel se muestran en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. Normas NTC usadas para caracterización de aceites usados

COD. NORMAS NTC	Cafetería y Restaurante - Piedra Bolívar	Cafetería y Restaurante La U	Fritos light	Restaurante YEIS
218. Índice de acidez, mg NaOH/g	1.084	1.280	2.701	1.505
236 Índice de peróxido	3.2417	5.4365	3.4567	5.1635
289 Índice de refracción	1.463	1.467	1.464	1.463
432 Densidad Absoluta, g/mL (peso aceite /vol. Picnómetro)	0.912	0.908	0.917	0.915
432 Densidad Relativa (peso aceite / peso del agua)	0.923	0.918	0.928	0.926

Tabla 10. Normas ASTM usadas para caracterización de aceites usados

NORMAS ASTM	ANALISIS	Cafetería y Restaurante Piedra de Bolívar	Cafetería y Restaurante la U	Fritos Light	Restaurante Yeis
D-4377. Ed. 2006	Agua por Karl Fisher Volumétrica, %p/p	1,150	1,292	1,154	1,096
D-1500. Ed. 2007	Color ASTM	2,0	3,0	2,0	2,0

- Los aceites caracterizados presentaron una acidez baja, según los datos rescatados de Phan (2008) para aceites de cocina utilizados para producir biodiesel reporta valores para cuatro muestras de aceites desde 0,67 a 3,64, con promedio de 2,12, mientras que para Pareja (2005), los datos sobre el índice de acidez en sus seis muestras analizadas reflejan datos desde 0,20 a 9,30, con promedio de 4,0. El índice de acidez del aceite proveniente de “Cafetería y Restaurante Piedra de Bolívar” es el menor, semejante al aceite usado para freír solo papas (0.99, expuesto por Pareja), teniendo así una materia prima con baja acidez y apta para la transesterificación (basados en el índice de acidez).
- El índice de peróxido tiene valores moderados de acuerdo al uso que se le tiene, debido a que según Pareja (2005) se presentan valores de hasta 17,41 para aceites usados para freír desde papas hasta pollo. Sin embargo hay valores menores como 2,43 e incluso 1,62, por ende el aceite más apto según esta propiedad sería el de “Cafetería y Restaurante Piedra de Bolívar”, como en el caso de la acidez.
- El índice de refracción evaluado en esta investigación, presenta valores acordes a lo expuesto por Pareja (2005) en su estudio en el restaurante de KFC de Lima, Perú para seis muestras de aceites, con datos desde 1,466 a 1,474, cuyo promedio es de 1,471.

- La densidad calculada para los aceites estudiados en el proyecto arroja valores semejantes a los encontrados por Phan (2008), con 0,92 g/mL, al estudiar los aceites residuales como posible materia prima para obtener biodiesel.
- Con respecto al contenido de agua en los aceites, es necesario buscar un procedimiento que permita un secado óptimo, puesto que este factor es fundamental en la calidad del producto final. Es recomendable disminuirlos con la exposición del aceite a temperaturas cercanas a los 100°C, y su posterior uso inmediato en las reacciones de esterificación y transesterificación, para que cuando este reposando no gane humedad mediante intercambio de masa con el ambiente.

8.3 RESULTADOS DEL EFECTO DE LAS VARIABLES EN LA REACCIÓN

Para determinar el rendimiento de la reacción se comparó la cantidad de aceite empleada (500 ml de aceite) con respecto a los volúmenes de biodiesel obtenidos en los experimentos.

Tabla 11. Volumen obtenido de biodiesel

Experimentos	Volumen de Biodiesel en ml	
	A	B
1	450	440
2	495	495
3	465	460
4	475	465
5	465	460
6	480	475
7	420	415
8	475	480

A partir del programa Statgraphics se analizó el rendimiento de la reacción en los experimentos teniendo en cuenta que cada uno se hizo por duplicado.

La tabla 12 muestra la influencia que presentan los factores en la reacción, el programa maneja la concepción de que si un Valor-P de alguno de los factores es menor de 0.05, este factor tiene una influencia significativa.

Tabla 12. Análisis de Varianza para Rendimiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:ácido	351,563	1	351,563	1,52	0,2483
B:Hidroxido de sodio	689,063	1	689,063	2,99	0,1180
C:Metanol	4389,06	1	4389,06	19,02	0,0018

Analizando la tabla 12 se aprecia que el metanol es el factor que presenta una influencia significativa en la reacción, los otros dos factores (ácido e

hidróxido) no influyen demasiado en el rendimiento como se aprecia en las figuras 24, 25 y 26. Todo esto teniendo en cuenta los rangos que se usaron en este proyecto.

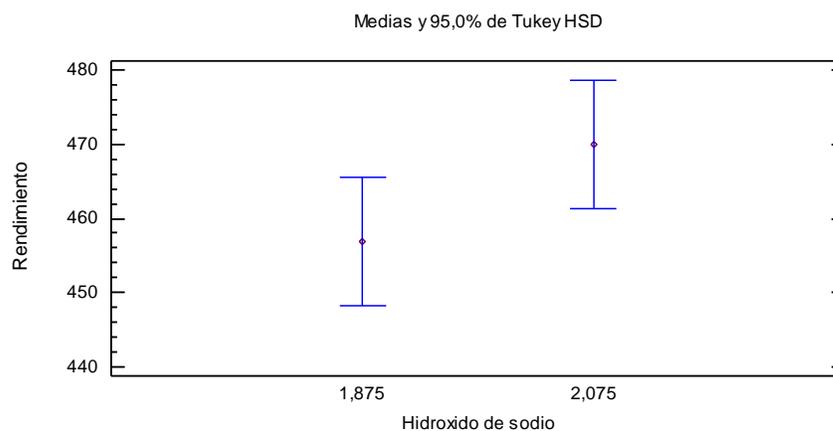


Figura 24. Rendimiento vs Hidróxido de sodio

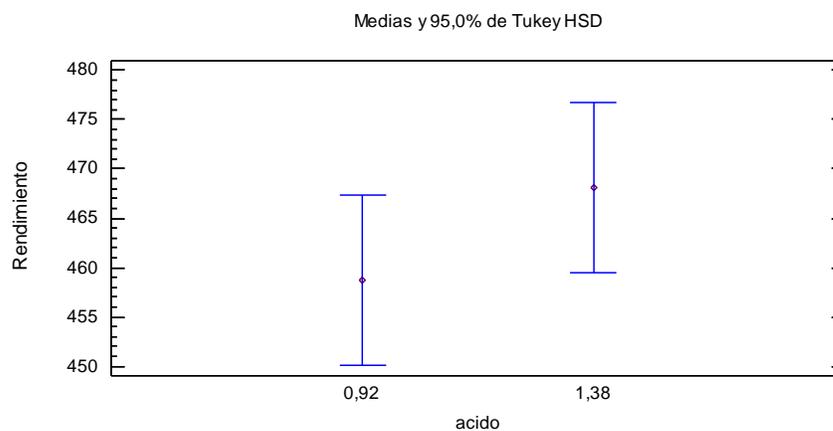


Figura 25. Rendimiento vs Ácido sulfúrico

Analizando las gráficas 24 y 25 se percibe que estadísticamente no hay diferencia significativa en emplear cualquiera de las dos cantidades de hidróxido y de ácido porque no hay variación significativa en el rendimiento, para los rangos que se trabajaron en los experimentos, por esto se opta por

elegir la menor cantidad para disminuir la compra de reactivos, es decir que las condiciones más favorables se dan empleando 1.875 g de hidróxido de sodio y 0.92 ml de ácido sulfúrico. Esta mínima influencia se debe a que los rangos trabajados son similares y las concentraciones de ácido son mínimas con respecto a la cantidad de aceite y de metanol que se emplea en la reacción. Si se trabajara con rangos mucho mas separados la variable podría llegar a ser más significativa pero se saldría de límites estipulados en la teoría para las concentraciones de ácido y esto llevaría a que no se obtuviera un biodiesel de buena calidad.

En la figura 26 se aprecia la diferencia de usar las dos cantidades de metanol. Esta figura muestra el rendimiento vs metanol, cuando se emplea la cantidad menor de alcohol que es de 83.33 ml, el rendimiento es mucho mejor con valores superiores al 94% de eficiencia que cuando se emplea 100 ml de metanol lo cual muestra una eficiencia máxima de 90 % aproximadamente, todo esto para los rangos que se trabajaron en los experimentos.

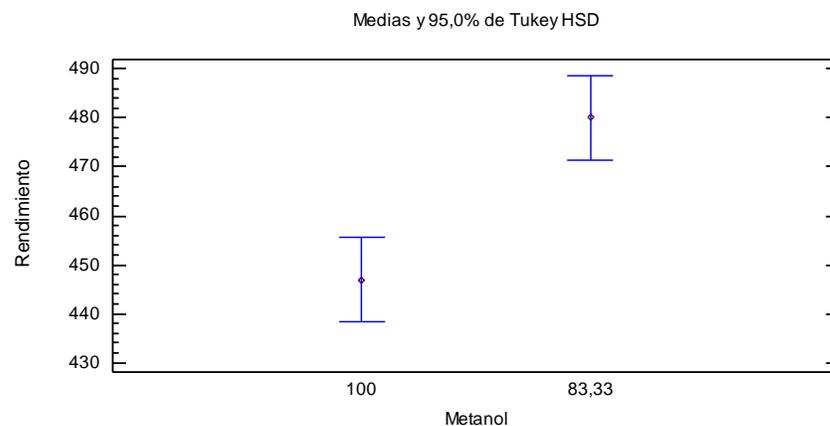


Figura 26. Rendimiento vs Metanol

Teniendo en cuenta estos análisis se aprecia para tener mayor rendimiento en la reacción hay que emplear las concentraciones mínimas tanto de metanol que es de 83.33 ml, como de ácido que es de 0.92 ml y de hidróxido que es de 1.875.

8.4 RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DEL BIODIESEL

Los resultados del biodiesel fueron caracterizados en los laboratorios de la empresa INSPECTORATE COLOMBIA LTDA, de la ciudad de Cartagena (Ver Tablas 13).

- De acuerdo a la norma ASTM D-1295 para determinar grados o gravedad API, densidad y gravedad específica para biodiesel B-100, se observa que los resultados de los análisis indican que los valores se encuentran fuera del rango establecido.
 - Para la gravedad API los valores de la norma a 15°C establecen un rango de 25,6 a 32,9 °API. Se aprecia que los valores de las muestras analizadas oscilan entre 22,6 y 24,4 °API, estando todos bajo el límite inferior de la norma. La muestra con el valor de API más cercano a la norma es la “7 con 24,4”. Para el Biodiesel B-100 que procesa la empresa CHEVRON, los valores de API registrados están alrededor de 32,0 +/- 0,5. Para el Biodiesel B-10 y B-8, de PETROBRAS, los grados API están alrededor de 36,0 +/- 1,0.
 - La densidad del Biodiesel bajo la norma ASTM a 15°C establece un rango entre 860 y 900 kg/m³. Los resultados de las muestras están entre 906,74 y 917,33 kg/m³, por consiguiente todos fuera del límite superior de la norma. Como esta propiedad está ligada directamente

con la gravedad API, la muestra con la densidad más cercana respecto a la norma es la de la muestra "7 con 906,74". Para Phan (2008), la densidad del Biodiesel a partir de aceites residuales fue de 880 kg/m^3 y para Lin (2006) de 860 kg/m^3 , tocando el límite inferior de la norma para la densidad de biodiesel B-100.

- La gravedad específica o densidad relativa al igual que la densidad, está directamente relacionada con la gravedad API, los valores según la norma van de 0,8607 a 0,9007, por lo cual al igual que la densidad los valores de las caracterizaciones muestran que todos se ubican sobre el límite superior y que la muestra "7 con 0,9076" es la más cercana al rango.
- De acuerdo a la norma ASTM D-93 para determinar el punto de chispa, el valor mínimo para un Biodiesel B-100 es de 100°C , sin embargo el comercial es de 120 o 130°C dependiendo el marco legal del país donde se empleara con el fin de que los productores y empresas en este campo se esfuercen por presentar un producto de mejor calidad. Los resultados de los análisis para el punto de chispa muestran que ninguna de las muestras pasaría el test, con el valor más cercano a esta de 95°C para la muestra 8. Para superar este inconveniente es necesario destilar el metanol que no reacciona, o en su defecto más tiempo de reacción. Según Phan (2008), el Biodiesel B-100 que se obtuvo a partir de aceites usados tuvo un valor de punto de chispa de 120°C . Para Lin (2006) el punto de chispa obtenido fue de 122°C . El Biodiesel B-100 de CHEVRON presenta valores de punto de chispa alrededor de $165 \pm 5^\circ\text{C}$. Para PETROBRAS, al igual que Phan (2008), los valores comunes de punto de chispa para B-8 y B-10 son de $80 \pm 5^\circ\text{C}$.

- De acuerdo a la norma ASTM D-2500 para determinar el punto de nube, los valores deben ser lo más bajo posible para poder ser empleados en climas fríos. Los análisis de las muestras dan como resultado un valor uniforme (3°C) para todas las muestras, siendo favorable comparándolo por ejemplo con el diesel (0°C). Cabe resaltar que la norma seguida define que el reporte del punto de nube se realiza de a tres grados celsius (3°C). Según Phan, el biodiesel B-5, B-10, B-15, B-20, B-25, B-30, B-50, B-75 poseen un punto de nube de 0°C , mientras que para el B-100 fue de 3°C . Mientras que para Centinkay (2004), el B-100 tiene punto de nube de 9°C .
- El punto de fluidez se lleva a cabo en el mismo equipo que el punto de nube, se siguen las mismas condiciones de lectura, reporte y concepto de uso (entre más bajo de el punto de fluidez es mejor). La norma empleada para este análisis fue la ASTM D-97, arrojando resultados uniformes al igual que el punto de nube de -3°C . De acuerdo al estudio realizado por Phan (2008), el Biodiesel B-100, tiene un punto de fluidez de 0°C , el B-50 de -6°C , el B-5 de -12°C al igual que el diesel.

Tabla 13. Resultados de Biodiesel - Normas ASTM

NORMAS ASTM	PARÁMETROS	1	2	3	4
D-1298. Ed. 2005	Gravedad API, a 15°C	22,6	24,0	23,8	23,6
	Densidad a 15°C, kg/m³	917,33	909,07	910,24	911,42
	Gravedad Especifica	0,9182	0,9100	0,9111	0,9123
D-93. Ed. 2010	Punto de Chispa, °C	60	60	82	82
D-2500. Ed. 2009	Punto de Nube, °C	3	3	3	3
D-97. Ed. 2009	Punto de Fluidez, °C	-3	-3	-3	-3
D-445. Ed. 2009	Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt	21,54	22,21	18,20	22,58
	Viscosidad Dinámica, P	197,59	201,90	165,66	205,80
D-1500. Ed. 2007	Color ASTM	3,0	3,0	2,5	2,5
D-4294. Ed. 2010	Azufre por rayos X, %p/p	0,02769	0,03812	0,02316	0,02138
D-6304. Ed. 2007	Agua por Karl Fisher Coulométrica, ppm	3634,15	3482,18	3356,16	3794,75
D-664. Ed. 2009	Acidez Método AT, mg KOH/g	0,4070	0,1392	0,4250	0,3594

Tabla 13. Continuación de resultados de Biodiesel

NORMAS ASTM	PARÁMETROS	5	6	7	8
D-1298. Ed. 2005	Gravedad API, a 15°C	23,8	24,1	24,4	23,2
	Densidad a 15°C, kg/m³	910,24	908,49	906,74	913,77
	Gravedad Especifica	0,9111	0,9094	0,9076	0,9147
D-93. Ed. 2010	Punto de Chispa, °C	79	79	93	95
D-2500. Ed. 2009	Punto de Nube, °C	3	3	3	3
D-97. Ed. 2009	Punto de Fluidez, °C	-3	-3	-3	-3
D-445. Ed. 2009	Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt	22,47	16,73	19,95	21,57
	Viscosidad Dinámica, P	204,53	151,99	180,89	197,10
D-1500. Ed. 2007	Color ASTM	2,5	2,5	2,5	2,5
D-4294. Ed. 2010	Azufre por rayos X, %p/p	0,02685	0,02477	0,08939	0,02115
D-6304. Ed. 2007	Agua por Karl Fisher Coulométrica, ppm	3421,50	3332,59	4978,04	3701,93
D-664. Ed. 2009	Acidez Método AT, mg KOH/g	0,3975	0,4156	0,2154	0,2864

Tabla 14. Rangos de resultados según la norma ASTM

NORMAS ASTM	PARÁMETROS	PROMEDIO	VALOR NORMA	RESULTADO
D-1298. Ed. 2005	Gravedad API, a 15°C	23,7	25,6 - 32,9	NO
	Densidad a 15°C, kg/m³	910,91	860 - 900	
	Gravedad Especifica	0,9118	0,8607 - 0,9007	
D-93. Ed. 2010	Punto de Chispa, °C	79	120 mínimo.	NO
D-2500. Ed. 2009	Punto de Nube, °C	3,0	9 max.	SI
D-97. Ed. 2009	Punto de Fluidez, °C	-3,0	0 max.	SI
D-445. Ed. 2009	Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt	20,66	1,6 - 6,0	NO
D-1500. Ed. 2007	Color ASTM	2,6	Reporte	N/A
D-4294. Ed. 2010	Azufre por rayos X, %p/p	0,03406	0,05 max.	SI
D-6304. Ed. 2007	Agua por Karl Fisher Coulométrica, ppm	3712,66	500 ppm max.	NO
D-664. Ed. 2009	Acidez Método AT, mg KOH/g	0,3307	0,5 max.	SI

N/A (No aplica), el valor que se obtiene es el que se reporta.

A partir de los resultados del proyecto (tabla13) y de los valores establecidos por la norma ASTM (tabla 14), se realiza la evaluación de los resultados.

- Para la viscosidad cinemática, reportada a 40°C según la norma ASTM D-445 los valores deben estar dentro del rango 1,6 a 6,0 cSt. Al observar los resultados de los análisis de las muestras se aprecia que todas tienen viscosidades mayores que las que exige la norma, con el resultado “más

cercano” de “16,73 cSt para la muestra 6”. La viscosidad se correlaciona con los triglicéridos sin reaccionar, por lo tanto, al igual que sucede con el flash point, se recomienda tener mayores tiempos de reacción. Otro aspecto que afecta directamente la viscosidad son las pequeñas partículas suspendidas que el aceite atrapa durante su vida útil, la solución para este inconveniente estaría en llevar a cabo un filtrado adecuado. Phan (2006) muestra que la viscosidad es directamente proporcional a la cantidad de Biodiesel empleada en las mezclas, con 3,56 cSt para el B-5, 4,25 cSt para el B-50 y 4,89 cSt para el B-100. Mientras que Lin (2006) reporta para el B-100 una viscosidad de 4,49 cSt.

- El color ASTM, bajo la norma ASTM D-1500 depende de la materia prima empleada, en este caso, el aceite residual. Los valores arrojados por los análisis de las muestras reportan valores de 3,0 para la 1 y 2, y valores de 2,5 para el resto de las muestras. Teniendo en cuenta lo anterior los resultados de los análisis son lógicos, debido a que la materia prima es aceite residual y cuenta con valores de color altos, además de la presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico en la reacción. Datos obtenidos del laboratorio INSPECTORATE LTDA COL. muestran que el diesel de Ecopetrol, al igual que el biodiesel B-8 y B-10, procesado en PETROBRAS arroja valores de color ASTM de 0,5. Mientras que para el B-100 de CHEVRON, el color ASTM es comúnmente de 1,5.
- El análisis de contenido de azufre, reportado según la norma ASTM D-4294 en %p/p, tiene como valor máximo 0,05 %p/p para biodiesel B-100. De acuerdo a esta norma todos los valores de las muestras analizadas están por debajo de la norma excepto la muestra 7, con un valor de azufre total de 0,08939 %p/p, porcentaje relativamente alto en comparación al resto de resultados. Mientras que la muestra con menor contenido de azufre fue la 8 con 0,02115 %p/p. Actualmente, en la

industria ya se cuenta con equipos ultrasensibles al azufre, debido a que ya se cuenta con tecnologías para obtener biodiesel esencialmente libre de azufre (El biodiesel B-100 procesado en CHEVRON reporta valores de 0,01500 – 0,03500 % p/p, mientras que el reportado por Centinkay (2004), se encuentran valores de 0,0457 %p/p).

- El análisis de contenido de agua en el biodiesel B-100, se lleva a cabo por el método ASTM D-6304, con valor máximo de 500 ppm. Los análisis de las muestras reflejan que todos los resultados están lejos del valor establecido por la norma, llegando a tener hasta 17 veces lo establecido por la norma como sucede con la muestra 7 (4978,04 ppm). La muestra con el valor de contenido de agua “más cercana” a la norma es la 6 con 3332,59 ppm. Lin (2006) reporta valores de 2200 ppm para el B-100, comparándolo con el diesel Premium (<1000 ppm). El contenido excesivo de agua en el producto final se debe a que el secado no fue totalmente eficiente debido a las condiciones con las que se trabajó, y esta es una fase muy importante del pre-tratamiento en materias primas de segunda generación, además el exceso de agua también se debe a que no se controló la humedad de la mejor manera durante la reacción debido a que es recomendable trabajar la reacción en recipientes cerrados pero no se contaba con todos los equipos adecuados para realizar la reacción de esta forma.
- Finalmente para la acidez, seguida por el método ASTM D-664, cuyo valor límite es 0,5 mg de KOH/g, se resalta que los valores están dentro de lo establecido por la norma, con la muestra 2 (0,1392 mg KOH/g) con el valor más bajo y las muestras: 3 (0,4250 mg KOH/g) y 6 (0,4156 mg KOH/g) con los valores más altos. El índice de acidez indica el contenido de ácidos grasos libres en Biodiesel, Phan (2008) reporta 0.43 mg KOH/g, para B-100; 0.32 mg KOH/g para el B-50 y 0.11 mg KOH/g para el B-5,

concluyendo que el índice de acidez es inversamente proporcional al contenido de biodiesel en la mezcla.

De lo comentado anteriormente, los puntos principales a tener en cuenta para obtener biodiesel a escala de laboratorio a partir de aceites residuales son:

- Lo primordial es que definitivamente los reactivos deben ser anhídridos (libres de agua), o en su defecto tener una alta pureza. El no cumplimiento de esta observación dará como resultado, un biodiesel con bajos grados API y principalmente alto contenido de agua, por consiguiente muy lejos de la norma, como se notó en los análisis llevados a cabo. A su vez, se verá afectado el rendimiento en la reacción obteniéndose más del producto indeseado (Glicerina).
- Con respecto al punto anterior, es de mucha importancia para el pre-tratamiento del aceite residual contar con un sistema de secado adecuado, que facilite contar con una materia prima libre de agua o en su defecto con poca humedad para obtener un producto con la humedad y densidad acorde a la norma.
- El filtrado es vital para la calidad del biodiesel obtenido en propiedades como el API y viscosidad cinemática, además de una leve influencia en el color. Un filtrado inadecuado puede repercutir en obtener bajos grados API, debido a la materia que acumula el aceite en el transcurso de su vida útil (Ej: harinas, residuos de alimentos). La viscosidad cinemática se ve afectada debido a la influencia de los sólidos disueltos, obteniendo viscosidades mayores a la establecida en la norma, siendo necesario contar con un sistema de filtrado de óptima eficiencia.

9. CONCLUSIONES

- De las encuestas realizadas a restaurantes de la ciudad de Cartagena se concluye que las cantidades de aceites usados que desechan satisfacen las necesidades de materia prima para la obtención de biodiesel, ya que en promedio los restaurantes encuestados generan 11 litros de aceite semanales lo cual es suficiente para realizar 22 muestras de 500 ml y obtener aproximadamente 10,34 litros de biodiesel teniendo en cuenta que la eficiencia de la reacción es de 94%.
- Los aceites residuales caracterizados son aptos para obtener biodiesel. De las propiedades evaluadas, se encontraron uniformidad en los resultados en el índice de refracción y densidad, con promedios de 1,464 y 0,913 g/mL respectivamente. La acidez promedio fue de 1,643, cifra adecuada para la materia prima principal en la obtención de biodiesel como se nota en el producto final. Se observa que el índice de peróxido presenta un promedio de 4,3246, logrando en el biodiesel una combustión más completa reduciendo principalmente emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados.
- La humedad presente en los aceites evaluados (1,173 %p/p en promedio) perjudica directamente el contenido de agua del biodiesel obtenido, encontrándose por encima del valor de la norma. Es necesario implementar un mecanismo eficiente de secado para el aceite buscando obtener un producto de buena calidad. El color de las muestras de aceites (2,3 en promedio) es resultado del desgaste al que fueron sometidos en su vida útil y la ruptura de las cadenas de ácidos grasos.

- El biodiesel obtenido tiene una buena calidad pero no cumple con varias propiedades como la gravedad API debido a que los reactivos deben ser anhídridos, o en su defecto tener una alta pureza y como es muy complicado conseguirlos de esta forma, se llevó a cabo un acondicionamiento el cual no es totalmente eficiente. El punto de chispa es otra de las propiedades que no pasa el test porque el contenido de metanol en el producto final debe ser mínimo y para esto se recomienda realizar una destilación la cual necesita de condiciones de laboratorio con las que no se contaba. La viscosidad cinemática que se correlaciona con los triglicéridos sin reaccionar porque se debe contar con un equipo de filtrado muy eficiente para evitar partículas suspendidas que el aceite atrapa durante su vida útil. El contenido de agua que es excesivo debido a que el secado no fue totalmente eficiente debido a las condiciones con las que se trabajó, y esta es una fase muy importante del pre-tratamiento en materias primas de segunda generación además de que también se recomienda trabajar la reacción en recipientes cerrados para evitar la humedad del ambiente.
- Se encontraron rendimientos de reacción superiores al 90%. Se concluye que el metanol es la variable que tiene principal efecto en la reacción y que al trabajar con la concentración mínima en volumen, propuesta en el proyecto (6:1) que es de 83.33 ml, el rendimiento de la reacción es mucho más elevado con una eficiencia mayor al 94% con respecto a cuándo se trabaja con 100 ml, en donde los rendimientos son menores al 90%.
- La concentración de catalizadores no influye significativamente en la reacción para los rangos establecidos en el proyecto, a partir de esto se puede concluir que es más favorable utilizar las concentraciones mínimas de catalizador tanto de ácido sulfúrico en la esterificación como de

hidróxido de sodio en la transesterificación para ahorrar en la compra de reactivos. El rendimiento de reacción más alto se obtiene usando las menores concentraciones de catalizador y de alcohol (83.33 ml para el metanol, 0.92 ml para el ácido sulfúrico y 1.875 g para el hidróxido de sodio).

10.RECOMENDACIONES

- Para evitar el alto contenido de agua en el producto final, se debe contar con reactivos anhídridos (libres de agua), o en su defecto tener una alta pureza, si no se cumple esta recomendación dará como resultado además del exceso de agua, un biodiesel con bajos grados API, alta densidad y viscosidad fuera de la norma. A su vez, se verá afectado el rendimiento en la reacción obteniéndose más cantidad del producto indeseado (Glicerina).
- Es de vital importancia contar con un sistema de secado adecuado, ya que este proceso es relevante en el pre-tratamiento del aceite residual, ayudando a contar con una materia prima libre de agua o en su defecto con poca humedad por consiguiente obteniéndose un producto con el contenido de agua y la densidad acorde a la norma.
- El filtrado es muy importante para la calidad del biodiesel obtenido en propiedades como el API y viscosidad cinemática, además de una leve influencia en el color. Un filtrado inadecuado puede repercutir en obtener bajos grados API, debido a la materia que acumula el aceite en el transcurso de su vida útil (Ej: harinas, residuos de alimentos). La viscosidad cinemática se ve afectada debido a la influencia de los sólidos disueltos, obteniendo viscosidades mayores a la establecida en la norma, siendo necesario contar con un sistema de filtrado de óptima eficiencia.
- El contenido de metanol en el producto final debe ser mínimo para evitar que el flash point sea demasiado bajo, por esto se recomienda realizar una destilación para la cual se requieren equipos de alto riesgo y

capacitación de las personas que realicen este proceso y además se recomienda tener muy en cuenta la agitación durante todo el tiempo de reacción para que el metanol pueda ser removido totalmente del biodiesel.

- Este proyecto queda como punto de partida para futuras investigaciones por lo cual se recomienda a quienes incursionen en esta línea que tomen como base los resultados y las recomendaciones que aquí se realizan, con el fin de buscar un mejor producto final de mejor calidad.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE, Biodiesel a partir de aceite de micro algas, 2007.
- ARIAS, A., Bogotá, Biocombustibles: el nuevo yacimiento colombiano, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural República de Colombia, 2007.
- ASTM. American Society for Testing and Materials, Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels.
- BOZBAS K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2008);12:542–52.
- CANESSA, J. Influencia de las concentraciones Aceite Vegetal Usado y alcohol etílico y Temperatura en la obtención del Biodiesel. 2007.
- CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimisation of base-catalysed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy Fuels* 2004;18: 1888–95.
- CHHETRI, A.; CHRIS, K.; RAFIQUL, M. Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. 2008.
- CHISTI, Biodiesel from microalgae beats bioethanol. 2008
- CHOI, C.Q., “Biodiesel Is Better”. *Scientific American*; Vol. 295 Issue 3 “September 2006”. Page 38.
- CIRIA, J., Propiedades Y Características De Combustibles Diesel Y Biodiesel. *Wearcheck Ibérica*, 2007. Virtual Pro.
- FERNÁNDEZ, J., Desarrollo Los Cultivos Energéticos, Garantía Del Futuro Sostenible de la Agroenergética. *Biodiesel, Algunas Materias Primas*. 2006.
- FREYA, C.; KIMB, K., 2009. In-use measurement of the activity, fuel use, and emissions of eight cement mixer trucks operated on each of

petroleum diesel and soy-based B20 biodiesel. "Transportation Research Part D: Transport and Environment", Volume 14, Issue 8, December 2009, Pages 585-592.

- GARCIA, J.; GARCIA, J., Informe de vigilancia tecnológica - Biocarburantes líquidos: Biodiesel y Bioetanol. 2006.
- GÓMEZ, C.; GARCÍA, G.; HERNÁNDEZ, A.; RAMÍREZ, P., 2007. La industria de la re-refinación de aceite mineral usado en Argentina "Oportunidad de negocios con beneficio ambiental". Consultado el 13 de Enero de 2011. Disponible en: http://www.ucema.edu.ar/posgrado/download/tesinas2007/MADE_Hernandez.pdf
- GOVINDA, R; TIMILSINA, A.; ASHISH, S., 2010. How much hope should we have for biofuels?. "Environment and Energy, Development Research Group, The World Bank, Washington, DC, United States", Available online 25 September 2010.
- KEE, M.; TEONG, K. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Science Direct. March 2010.
- KNOTHE, G., DUNN, R.O. and BAGBY, M.O. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, VirtualPro. 2007.
- KRAEMER, V.; ARAUJO, S.; HAMACHER, S.; SCAVARDA, I.:" Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils". Febrero 2010.
- LANDA, I., Caracterización de Biodiesel (Principales parámetros de calidad). Cemitec, 2006.
- LENOIR, C. (2002). Análisis de la producción de Biodiesel. Recuperado el 23 de Septiembre de 2007, Disponible en <http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/biodiesel.asp>

- LIU, S.; MCDONALD, T.; WANG, Y. Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating. Fuel, In Press, Uncorrected Proof, Disponible en línea desde el 15 Marzo de 2010.
- LÓPEZ, M., El Biodiesel, una alternativa al transporte. Madu, Granda, Siero. 2005
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, MINISTERIO DE EDUCACION Y CIENCIA, Análisis del ciclo de vida comparativo del Biodiesel y del Diesel. Energía y cambio climático. "Abril 2009". Página 14.
- NREL (National Renewable Energy Laboratory). Biodiesel. Handling and Use Guidelines. 2006.
- OJEDA, Y., Panorama de las tecnologías para la producción de Biodiesel. Colciencias, 2007.
- ORMEROD WG, FREUND P, SMITH A, DAVISON J. Ocean storage of CO₂. IEA, Greenhouse gas R&D programme. UK: International Energy Agency; (2002).
- OTHMER, K., Biodiesel. Chemical Technology Enciclopedy. 2005. Disponible en http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm
- PAREJA, P.; CASTILLO, L.; NAZARIO, M.; COELLO, j; CALLE, j., 2005. Producción de biodiesel a pequeña escala a partir de aceites usados en la ciudad de lima. Consultado el 13 de Enero de 2011. Disponible en: <http://www.solucionespracticas.org.pe/publicaciones/pdf/aceitesusados.pdf>
- PATIL, P.; DENG, S.; RHODES, J.; LAMMERS, P. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. FUEL, VOLUME 89, ISSUE 2, FEBRUARY 2010, PAGES 360-364

- PÉREZ, J.L., Energías renovables, Biodiesel. 2006. Disponible en <http://waste.ideal.es/biodiesel.htm>
- PEREZ, J.I., ¿ORO VERDE? Situación del Biodiesel en la República Argentina. 2009. Disponible en: <http://www.biodiesel.com.ar/download/oroverde.pdf>
- PHAN, A.; PHAN, T. Biodiesel production from waste cooking oils. Fuel, Volume 87, Issues 17-18, December 2008, Pages 3490-3496
- PROEXPORT COLOMBIA, Biofuels industry in Colombia. 2008. Disponible en: <http://www.proexport.com.co/vbecontent/library/documents/DocNewsNo5452DocumentNo6979.PDF>
- RACHMANIAH, O.; YI-HSU JU; RAMJAN, S.; TJONDRONEGOR, I.; MUSFIL A.S. A Study on Acid-Catalyzed Transesterification of Crude Ride Bran oil for Biodiesel Production. Virtual pro 2007.
- RICO, J., Tecnología Y Aplicaciones “Biodiesel”. Manuales de energías renovables. Volumen 7. 2007.
- ROA, T., El Biodiesel de la palma aceitera en Colombia. 2007. Disponible en <http://americas.irc-online.org/pdf/reports/0701Biodiesel-Esp.pdf>
- RODRIGUES, R.; ACCARINI, J., PROGRAMA BRASILEÑO DE BIODIESEL. 2007. Disponible en: http://www.biodiesel.com.ar/download/Biocombustiveis_09esp-programabrasileirobiodiesel.pdf
- TEXO, J.; BETANCUR, C.; DUQUE, J., Perspectivas generales de desarrollo de la industria de los Biocombustibles en el Uruguay. 2009. Disponible en: <http://www.biodiesel.com.ar/download/biocombustibles-liquidados-en-uruguay-perspectivas-generales-de-desarrollo.pdf>
- THOMPSON, W.; MEYERA, S.; GREENA, T., 2010. The U.S. biodiesel use mandate and biodiesel feedstock markets. “Biomass and Bioenergy”, Volume 34, Issue 6, June 2010, Pages 883-889.

- TOROSSO, F., Reacciones en contexto: La transesterificación en la producción de Biodiesel a partir de aceite de fritura usado, 2006.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel Production and Fuel Quality. VirtualPro. 2004.
- VAN GERPEN, J., SHANKS, B., R. PRUSZKO, CLEMENTS, D., KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory. 2004. Disponible en <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>
- YA-FEN LIN, YO-PING GREG WU, CHANG-TANG CHANG. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends Fuel, Volume 86, Issues 12-13, August 2007, Pages 1772-1780
- YANGA, J.; HUANGA, J. QIUA, H.; ROZELLEB, S.; SOMBILLAC, M., 2009. Biofuels and the Greater Mekong Subregion: Assessing the impact on prices, production and trade. "Applied Energy", Volume 86, Supplement 1, November 2009, Pages S37-S46. Bio-fuels in Asia
- ZHANG, Y., DUBÉ, M., MCLEAN, D., KATES, M.: "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", 2003.

ANEXOS

Anexo A. Formato de las encuestas a restaurantes

Nombre del restaurante						
Dirección						
Teléfono						
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						

Donde:

1. ¿Lleva el restaurante un cálculo aproximado de la cantidad de litros de aceite que se desechan semanalmente?
2. Si, la respuesta inmediatamente anterior es afirmativa ¿Cuál es la cantidad en litros de residuo de aceite que se genera semanalmente?
3. ¿Realizan mezclas entre aceites nuevos y usados para freír?
4. ¿Qué se hace con los aceites residuales que se generan?
5. ¿Cuánto tiempo en promedio duran los aceites desde que son vírgenes hasta que se consideran inútiles para el restaurante?
6. ¿Qué se fríe?

Anexo B. Resumen de resultados de las encuestas a restaurantes

Nombre del restaurante	Cafetería y Restaurante - Piedra de Bolívar	Cafetería y Restaurante la U	Fritos Light	Restaurante Yeis	Rafa Burguer	Marcos Burguer
Dirección	Universidad de Cartagena - Sede Piedra de Bolívar	Universidad de Cartagena - Sede Zaragocilla	Piedra de Bolívar	Bella Vista, Vía Mamonal	Pie de la popa, callejón truco	Pie de la popa callejón Lequerica
Teléfono	3215392871	3004325606	6611982	3116800897	6560268	6664732
1.	SI	SI	SI	SI	SI	SI
2.	5 Lt	3 Lt	10 Lt	18 Lt	14 Lt	12Lt
3.	SI	NO	SI	NO	NO	SI
4.	Se botan	Se botan	Se botan	Se botan	Se botan	Se botan
5.	1 Día	1 Día y medio	1 Día	1 Día	1 Día y medio	2 Días
6.	Empanadas de harina y maíz, Milanesa, Patacones, Tajadas	Pollo, Milanesa de Pollo, Patacones, Arepas con huevos.	Empanadas de harina y maíz, Arepas con huevo, Chorizos.	Arroz, Patacones, Pollo, Carne, Pescado, Papas.	Carne, pollo, arepas, chorizo, papas.	Carne, chorizo, jamon, pollo.

Anexo C. Técnica Norma NTC 218. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de acidez y de la acidez

Determinación de Acidez

Mediante esta técnica se puede determinar el grado de comestibilidad de los aceites y grasas.

Equipos y Reactivos

- Balanza Analítica
- Calentador eléctrico
- Agitador magnético
- Erlenmeyer de 200 ml
- Bureta graduada
- Pipeta de 5ml
- Soporte Universal con pinzas
- Alcohol etílico (Etanol)
- Hidróxido de Sodio 0.1 N
- Indicador de fenolftaleína
- Muestras de Aceites

Procedimiento

1. Pesar en un erlenmeyer, dos gramos (2g) de aceite y disolverlo en 50 o 100 ml de Etanol.
2. Calentar la mezcla Etanol – Aceite, hasta ebullición y entonces parar el calentamiento.
3. Añadir a la mezcla, cinco (5) gotas del indicador de fenolftaleína.

4. Titular la mezcla, agitando permanentemente, utilizando la solución alcalina de 0.1 N, hasta cuando al adicionar una gota produzca un ligero, pero definido color rosa tenue que persista por lo menos durante 30 segundos.
5. Leer los mililitros gastados de Hidróxido de Sodio y calcular la Acidez.

Cálculo

$$\text{Acidez} = \frac{\text{PM} \cdot \text{V} \cdot \text{N}}{10w}$$

PM: peso molecular del ácido graso principal del aceite. (g/mol)

V: volumen gastado de Hidróxido de Sodio en mililitros. (ml)

N: concentración del Hidróxido de Sodio. (N)

w: peso de la muestra de aceite, en gramos. (g)

Anexo D. Técnica Norma NTC 235. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de peróxido

Determinación del Índice de Peróxido.

Mediante esta técnica se puede determinar el grado de oxidación inicial o vida útil de los aceites y grasas comestibles.

Equipos y Reactivos

- Balanza Analítica
- Agitador magnético
- Erlenmeyer de 150 ml
- Bureta graduada de 30 ml
- Pipeta de 30 ml
- Probeta de 50 ml
- Soporte Universal con pinza
- Alcohol etílico (Etanol)
- Probeta de 50 ml
- Solución de Acido Acético – Cloroformo (3:2)
- Solución de yoduro de potasio saturada al 15%
- Solución de Tíosulfato de sodio 0.1N y 0.01N
- Solución de Almidón al 1%
- Agua destilada
- Muestra de aceite o grasa.

Procedimiento

1. Pesar cinco (5) gramos de muestra en un erlenmeyer de 150 ml y adicionar 30 ml de solución de Ácido Acético – Cloroformo, agitar durante un minuto hasta completa disolución.

2. Añadir 30 ml de agua destilada.
3. Valorar (Titulación) con la solución de Tíosulfato 0.1N hasta un color amarillo pálido.
4. Adicionar 0.5 ml de solución de almidón y seguir la valoración hasta la desaparición del color. Leer el volumen total gastado de tiosulfato.
5. Si la valoración es menor de 0.5 ml, repítase el procedimiento usando la solución de 0.01N de tiosulfato de sodio.

Cálculo

$$\text{Índice de Peróxido (IP)} = \frac{\text{ml gastados de tiosulfato de sodio} \times N \times 1000}{W}$$

N: Normalidad

W: Peso de la muestra

Anexo E. Técnica Norma NTC 289. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de refracción

Determinación del Índice de Refracción

Mediante esta técnica se puede determinar la pureza de los aceites y grasas comestibles.

Equipos y Reactivos

- Balanza Analítica
- Refractómetro
- Agitador magnético
- Erlenmeyer de 150 ml
- Pipeta de 5ml
- Probeta de 50 ml
- Embudo de vidrio
- Vaso de precipitados de 100 ml
- Papel adsorbente o Algodón
- Papel filtro
- Muestras de Aceite

Procedimiento

1. Tomar 50 ml de aceite en un Vaso de precipitados de 100 ml y adicionar 2g de cloruro de calcio. Agitar hasta mezcla homogénea. Este paso solo se hace si se desconoce la procedencia de la muestra de aceite, de lo contrario seguir con el paso **3**.

2. Filtrar la mezcla.
3. Ajustar la temperatura del refractómetro a la temperatura deseada. (40 para la mayoría de las grasas)
4. Limpiar el prisma del refractómetro con agua destilada. Agregar dos o tres gotas de agua, ajustar firmemente los prismas, reposar por un minuto para que el equipo adquiriera la temperatura y calibrar teniendo en cuenta la luz para obtener una lectura lo más clara posible.
5. Secar el refractómetro y después colocar dos o tres gotas de la muestra. Ajustar el refractómetro y realizar tres lecturas. Calcular el promedio de los datos.

Anexo F. Técnica Norma NTC 432. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación de la densidad

Determinación de la Densidad a los Aceites y Grasas Vegetales

(Método del Picnómetro)

Equipos y Reactivos

- Balanza Analítica
- Picnómetro
- Probeta de 20 ml
- Embudo de Vidrio pequeño
- Vaso de precipitado de 50 ml
- Soporte Universal y Aro de Hierro
- Papel Filtro
- Éter Dietílico
- Alcohol Etílico
- Cloruro de Calcio
- Agua Destilada
- Muestras de Aceites

Procedimiento

1. Pesar un picnómetro limpio, seco y vacío.
2. Llenarlo con agua destilada hasta desbordamiento y tapar.
3. Limpiar cuidadosamente cualquier residuo de agua, secar y pesar.

4. Anotar el valor obtenido y determinar el peso de agua.
5. Vaciar el contenido del picnómetro a una probeta de 20 ml. El volumen medido, es el volumen del picnómetro.
6. Enjuagar el picnómetro varias veces con etanol y luego con éter para completa sequedad.
7. Tomar una muestra de 20 ml de aceite crudo o refinado. (**adicionarle un gramo de cloruro de calcio y filtrar a través de papel filtro, solo si el aceite está húmedo**)
8. Llenar el picnómetro vacío, limpio y seco con el aceite hasta desbordamiento y tapar.
9. Limpiar cuidadosamente cualquier residuo de aceite, secar y pesar.
10. anotar el valor obtenido y determinar el peso de aceite.

Peso del agua = Peso del picnómetro con agua - peso del picnómetro vacío

Peso del Aceite = Peso del picnómetro con aceite - peso del picnómetro vacío

Densidad absoluta = Peso de Aceite / Volumen del picnómetro

Densidad relativa = Peso de Aceite / Peso de Agua

**Anexo G. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D-4377.
Ed. 2006. Agua por Karl Fisher Potenciométrica, %p/p.**

1. PROCEDIMIENTO

- 1.1 Registre las muestras en el formato "RECALM".
- 1.2 Conecte el equipo y enciéndalo presionando el botón On / Off.
- 1.3 Asegúrese que la celda y los electrodos se encuentren limpios y secos.
- 1.4 Desecho y llenado del vaso de titulación.
- 1.5 Presione "PUMP" (Bomba).
- 1.6 Presione "F3 START" para accionar la bomba y baje el tubo de desecho al vaso, hasta succionar completamente el desecho.
- 1.7 Lleve el tubo de desecho hasta el cabezal de titulación.
- 1.8 Presione de manera sostenida el botón azul ubicado al lado del vaso y llene nuevamente con solvente, hasta la marca de 40mL.
- 1.9 Presione "F3 STOP" para detener el accionar de la bomba.
- 1.10 Presione "RUN", luego "RUN" otra vez.
- 1.11 Espere hasta que el equipo neutralice el agua en el vaso, y la lectura de la parte derecha de la pantalla se estabilice.

2. CALCULO DEL FACTOR DE TITULACIÓN O FACTOR DEL K.F.

- 2.1 Presione "CONC – H₂O ISO 3696".
- 2.2 Presione "F3 OK".
- 2.3 Batch, presione "F3 OK".
- 2.4 Mix time (s), presione "F3 OK".
- 2.5 Weigth (g), presione "F3 OK".
- 2.6 Coloque una jeringa con agua destilada en la balanza y TARE.
- 2.7 Adicione 1 o 2 gotas de agua destilada (0.010g aprox.).
- 2.8 Presione "SAMPLE", introduzca el peso y presione "F3 OK".

- 2.9 Espere que el equipo realice la titulación. Al final de la determinación, aparece el valor del resultado en la pantalla y queda grabado en el sistema.
- 2.10 Repita estos pasos hasta que 2 lecturas estén dentro del 2% establecido por la Norma. Registre en el formato "DETFKF".

3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA MUESTRA

Humedad es reportada en % peso, la cual debe multiplicarse por la gravedad específica, para obtener % volumen.

- 3.1 Presione la tecla "SAMPLE".
- 3.2 Weigth (g), presione "F3 OK".
- 3.3 Tome con una jeringa una cantidad de muestra entre 1 a 5mL
- 3.4 Coloque una jeringa con la muestra a ensayar en la balanza y TARE.
- 3.5 Adicione la muestra según la TABLA 1.
- 3.6 Pese la jeringa vacía y anote el peso, por diferencia obtenga el peso de la muestra a ensayar.
- 3.7 Presione "SAMPLE", introduzca el peso y presione "F3 OK".
- 3.8 Espere que el equipo realice la titulación, y al final de la determinación, aparece el valor del resultado en la pantalla y queda grabado en el sistema.

TABLA 1

<u>PESO DE LA MUESTRA</u>	<u>% DE AGUA ESPERADO</u>
5g	0.0 a 0.3
2 g	0.3 a 1.0
1 g	1.0 a 2.0

4. INTERFERENCIAS

- Un gran número de sustancias y algunas clases de compuestos asociados con reacciones de condensación u oxidación-reducción interfieren en la determinación de agua por Karl Fischer. En los crudos, las interferencias más comunes son los mercaptanos y los sulfuros. A niveles menores de 500 $\mu\text{g/g}$ [ppm] (como Azufre) la interferencia de estos compuestos es insignificante.

5. CALCULOS

5.1 Calcule la equivalencia de agua del reactivo Karl Fischer como sigue:

$$F = W/T$$

Donde:

F = equivalencia de agua del reactivo Karl Fischer, mg/mL

W = agua adicionada, mg.

T = reactivo requerido para titulación del agua adicionada, mL.

5.2 Calcule el contenido de agua de la muestra como sigue:

$$\text{Agua, \% masa} = CF/W(10)$$

Anexo H. INSPECTORATE LTDA COL. ASTM D1500 SOI for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)

PREPARATION OF SAMPLE

Liquid Samples:

1. For liquid petroleum products, such as lubricating oils, fill the sample container to a depth of 50 mm or more and observe the color.
2. When the sample is not clear, heat it 6°C (10°F) above its cloud point and observe the color at that temperature.
3. When the sample is darker than an 8 color, the analyst may stop and report the sample as darker than 8 (D8 ASTM Color), or mix 15 volumes of sample into 85 volumes of the solvent kerosene and observe the color of the mixture.

Clouded and Viscous Oils:

1. For petroleum waxes, including petrolatum, heat the sample just sufficiently enough to make it fluid and clear to perform the color measurement at that temperature without heating the wax excessively, because oxidation can occur, along with consequent discoloration of the sample
2. Heat the sample to a temperature of 11-17°C (20-30°F) above its congealing point, as determined in accordance with Test Method D 938, and observe the specimen color at this temperature in which the product remains liquid
3. When the sample is darker than an 8 color, the analyst may either stop and report the specimen as "D8 ASTM Color," or continue by mixing 15 volumes of the heated sample with 85 volumes of the solvent

4. kerosene, brought to the same temperature and observe the color of the mixture at that temperature.

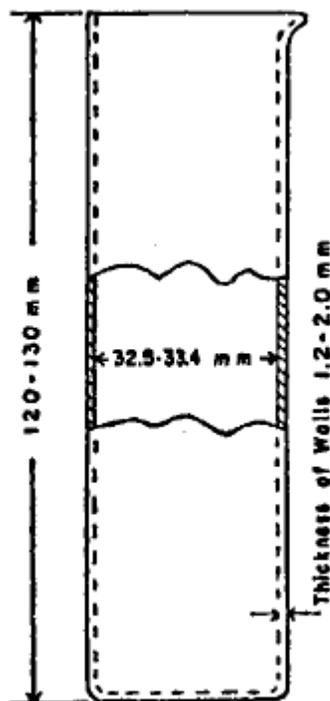


FIG. 1 Standard Glass Sample Jar

PROCEDURE

1. Place a sample container or containers, filled to a depth of at least 50 mm with distilled or deionized water in the compartment(s), of the colorimeter through which the standard glasses will be observed.
2. Place the sample, filled to the same 50mm depth, in the sample observation compartment. (When utilizing a three-field comparator the sample observation compartment will be the middle compartment.) Cover the container to exclude all exterior light.
3. Switch on the light source and compare the color of the sample with that of the standard glasses. When using a three-field comparator the sample must be bracketed by darker and lighter discs or by an exact match and a darker disc.

4. Determine, for two field comparators, which glass matches the color of the sample; or if an exact match is not possible, then use that glass which possesses the next darker color.

REPORT

1. Report as the color of the sample, the designation of the glass producing a matching color (for example; "7.5 ASTM Color.")
2. If the color of the sample is an intermediate between those of two standard glasses, report that the sample is less than the darker glass designation. As an example, report the designation of the darker glass preceded by the letter "L" (for example, "L7.5 ASTM Color") or with a "<" symbol (for example, "<7.5 ASTM Color"). Never report the color as being darker than a given standard except those that are darker than 8 (for example, "D8 ASTM Color" or ">8 ASTM Color.")
3. If the color of the sample is less than 0.5 glass color standard, report that the sample is less than the 0.5 glass color standard. As an example, report the designation as "L0.5 ASTM Color" or "<0.5 ASTM Color."
4. If the sample has been diluted in accordance with the specified kerosene solvent, report the color of the mixture followed by the abbreviation "Dil" (for example, "L7.5 Dil ASTM Color" or "<7.5 Dil ASTM Color"). For samples that are diluted as previously mentioned, it is permissible for the laboratory to annotate the report in any suitable manner, provided that the information clearly conveys to the data recipient that the sample analyzed was diluted.

Anexo I. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D1298 para gravedad API por el método del hidrómetro.

1. PROCEDIMIENTO

- 1.1. Registre las muestras en el formato "RECALM".
- 1.2. Para ensayos de referencia utilice los hidrómetros o termo hidrómetros de acuerdo a la Tabla # 1.

TABLA 1 Hidrómetros Recomendados

Unidades	Rango		Escala		Menisco
	Total	Cada unidad	Intervalo	Error	
Densidad, kg/m ³ a 15 °C	600 - 1100	20	0.2	± 0.2	+0.3
	600 - 1100	50	0.5	± 0.3	+0.7
	600 - 1100	50	1.0	± 0.6	+1.4
Densidad Relavita (Gravedad Especifica) 60/60 °F	0.600 - 1.100	0.020	0.0002	± 0.0002	+0.0003
	0.600 - 1.100	0.050	0.0005	± 0.0003	+0.0007
	0.600 - 1.100	0.050	0.001	± 0.0006	+0.0014
Densidad Relavita (Gravedad Especifica) 60/60 °F °API	0.650 - 1.100	0.050	0.0005	± 0.0005	
	-1 - +101	12	0.1	± 0.1	

- 1.3. Ajuste la temperatura de la muestra de acuerdo con la Tabla # 2. (Donde aplique, utilice baño de enfriamiento, baño de hielo u otro similar).

TABLA 2 Termómetros Recomendados

Escala	Rango	Intervalo de graduación	Error de escala
°C	-1 - +38	0.1	± 0.1
°C	-20 - +102	0.2	± 0.15
°F	-5 - +215	0.5	± 0.25

- 1.4. Transfiera la muestra al cilindro de ensayo (aproximadamente 500 mL) sin salpicar, para evitar la formación de burbujas de aire y para reducir la evaporación de los componentes más volátiles.
- 1.5. Remover cualquier burbuja de aire formada, tocándola con un pedazo de papel filtro limpio, antes de insertar el hidro / termohidrómetro.

- 1.6. Colocar el cilindro en posición vertical, en un lugar libre de corrientes de aire.
- 1.7. Tome precauciones para prevenir cambios apreciables en la temperatura de la muestra durante el tiempo que demora la prueba. Durante este período, la temperatura del medio circundante no debe cambiar más de 5°F (2°C).
- 1.8. Sumerja el hidrómetro en la muestra.
- 1.9. Agite con el termómetro hasta que la temperatura sea estable, registre hasta ± 0.25 ° F en el formato Hoja de trabajo gravedad API "HTAPI".
- 1.10. Permita un tiempo suficiente para que el hidrómetro se estabilice completamente y para que las burbujas de aire lleguen a la superficie. Esto es particularmente necesario en el caso de muestras muy viscosas.
- 1.11. Cuando el hidrómetro se haya estabilizado, presiónelo dentro del líquido cerca de dos divisiones de escala y libérela; mantenga seco el resto del vástago debido a que líquidos innecesarios sobre él cambian el peso efectivo del instrumento y altera la lectura obtenida. Registre hasta lo más próximo a 0.1 API, en el formato "HTAPI". En la lectura del hidrómetro, tenga en cuenta la formación del menisco para cada tipo de muestra así: Para productos transparentes: la lectura correcta es el punto en la escala del hidrómetro, en el cual la superficie del líquido la corta. Determine este punto colocando el ojo ligeramente por debajo del nivel del líquido y levántelo lentamente hasta la superficie de éste, primero se ve una elipse distorsionada que llega a formar una línea recta cortando la escala del hidrómetro.
- 1.12. Agite el líquido con el termómetro dentro de la probeta y registre la temperatura hasta ± 0.25 °F en el formato "HTAPI". Si esta temperatura no difiere por más de 1.0°F con respecto a la inicial continúe con el ensayo; en caso contrario repita la prueba desde 5.6.

- 1.13. Registre la temperatura promedio entre la inicial y final en el formato "HTAPI".
- 1.14. Para líquidos opacos aplique corrección de menisco de la tabla #3 ver anexos.
- 1.15. Aplique corrección por calibración del hidrómetro, (ver registro de calibración y formato "CORRECC").
- 1.16. Usar la tabla 5A, 5B, o 5D para obtener grados API corregido a 60/60°F.
- 1.17. Para convertir los datos obtenidos en grados API a otras unidades debe utilizar la Tabla 3, Tabla 21 o Tabla 5 de la Norma ASTM D-1250. Registre en el formato "LNLAB".

TABLA 3 Ejemplo PMT Números de la Tabla				
Material	Densidad a 15 °C kg/m ³	Densidad a 20 °C kg/m ³	Densidad Relativa a 60/60 °F	°API
Petroleo Crudo	53A	59A	23A	5A
Productos del Petroleo	53B	59B	23B	5B
Aceites Lubricantes	53D	59D	—	5D

Nota: Para el caso del combustóleo realice un calentamiento previo a la muestra de ensayo a una temperatura aproximada de 130°F, utilizando un baño de María o una estufa de calentamiento, comprobando la temperatura con un termómetro calibrado.

2. INTERFERENCIAS

- Burbujas de Aire
- Aumento de temperatura (>195°F) ocasiona disminución de volátiles.

3. CALCULOS

$$\text{Gravedad API} = (141.5 / \text{GRAV. ESP. 60/60°F}) - 131.5$$

Donde: Grav. Esp = Gravedad especifica.

Anexo J. INSPECTORATE LTDA COL. ASTM D2500 SOI for Cloud Point of Petroleum Products

PROCEDURE

1. Bring the sample to be tested to a temperature at least 14°C above the expected cloud point. Remove any moisture present by a method such as filtration through dry lint less filter paper until the oil is perfectly clear, but make such filtration at a temperature of at least 14°C above the approximate cloud point.
2. Pour the specimen into the test jar to the level mark.
3. Close the test jar with the cork carrying the test thermometer. Use the high cloud and pour thermometer if the expected cloud point is above – 36°C and the low cloud and pour thermometer if the expected cloud point is below –36°C.
4. Adjust the position of the cork and the thermometer so that the cork fits tightly, the thermometer and the jar are coaxial, and the thermometer bulb is resting on the bottom of the jar. Liquid column separation of thermometers occasionally occurs and may escape detection. To avoid this oversight, thermometers should be checked periodically and used only if their ice points are 0 ± 1 oC, when the thermometer is immersed to the immersion line in an ice bath, and when emergent column temperature does not differ significantly from 21oC. Alternatively, immerse the thermometer to a reading and correct for the resultant cooler stem temperature.
5. See that the disk, gasket, and the inside of the jacket are clean and dry. Place the disk in the bottom of the jacket. The disk and jacket shall have been placed in the cooling medium a minimum of 10 min, before the test jar is inserted. The use of a jacket cover while the empty jacket is cooling is permitted.

6. Place the gasket around the test jar, 25 mm from the bottom. Insert the test jar in the jacket. Never place a jar directly into the cooling medium.
7. Maintain the temperature of the cooling bath at $0 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$.
8. At each test thermometer reading that is a multiple of 1°C , remove the test jar from the jacket quickly but without disturbing the specimen, inspect for cloud, and replace in the jacket. This complete operation shall require not more than 3 s.
9. If the oil does not show a cloud when it has been cooled to 9°C , transfer the test jar to the next lower temperature bath (bath 2 in this case), in accordance with Table 1. Do not transfer the jacket.

TABLE 1 Bath and Sample Temperature Ranges

Bath	Bath Temperature Setting, $^{\circ}\text{C}$	Sample Temperature Range, $^{\circ}\text{C}$
1	0 ± 1.5	Start to 10
2	-18 ± 1.5	9 to -6
3	-33 ± 1.5	-6 to -24
4	-51 ± 1.5	-24 to -42
5	-69 ± 1.5	-42 to -60

10. Report the cloud point, to the nearest 1°C , at which any cloud is observed at the bottom of the test jar, which is confirmed by continued cooling. A wax cloud or haze is always noted first at the bottom of the test jar where the temperature is lowest. A slight haze throughout the entire sample, which slowly becomes more apparent as the temperature is lowered, is usually due to traces of water in the oil. Generally this water haze will not interfere with the determination of the wax cloud point. In most cases interference, filtration through dry lintless filter papers, such as described in Step 1, is sufficient. In the case of diesel fuels, however, if the haze is very dense, a fresh portion of the sample should be dried by shaking 100 mL with 5 grams of anhydrous sodium sulfate for at least 5 min and then filtering through

dry lintless filter paper. Given sufficient contact time, this procedure will remove or sufficiently reduce the water haze so that the wax cloud can be readily discerned. Drying and filtering should be done always at a temperature at least 14oC above the approximate cloud point but otherwise not in excess of 49oC.

REPORT

Report the temperature recorded as the Cloud Point, Test Method D 2500.
ASTM D2500 SOI for Cloud Point of Petroleum Products

Anexo K. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D4294 para azufre en petróleo y derivados por la energía dispersiva de rayos X

1. PROCEDIMIENTO

- 1.1 Registre las muestras en el formato "RECALM".
- 1.2 Encienda el analizador de azufre por medio del botón de encendido que se encuentra en la parte trasera de éste. Permita que se caliente por espacio de 30 min.
- 1.3 Mediante la tecla f1 (cond) y las flechas de desplazamientos selecciona los siguientes parámetros:
 - Tiempo de medición (measure times) 100 segundos
 - Número de repeticiones (repeat times) 3 veces.
11. Presione la tecla f4 (exit) para regresar al menú principal.
12. Mediante f2 (id#) ingrese al menú de identificación. Digite la identificación de cada muestra de acuerdo con la posición que se le asignará en el carrusel. Es importante agitar el recipiente que contiene el patrón o la muestra antes de depositarlo en el contenedor de muestra.
13. Llene la celda de muestra hasta la marca, coloque la ventana en la parte superior y luego asegúrela con la parte externa de la celda.
14. Mueva el dispositivo de cierre de la cámara de muestra hasta la posición de abierta (open). Coloque la celda en el porta muestra con la ventana hacia abajo.
15. Cierre la tapa de la cámara de muestra. Asegúrese que el dispositivo de cierre quede en posición cerrada (close).
16. Presione el botón de medida (meas).

17. Espere hasta que el equipo realice tres medidas y obtenga un promedio. Estos datos salen impresos en el papel dispuesto para tal fin.

18. Compruebe las lecturas de los patrones. Cuando un resultado se encuentre fuera de especificaciones, calibre nuevamente el equipo.
19. Registre en el formato "LNLAB" y "RAZUX".

2. CALCULOS

La concentración de azufre en la muestra es automáticamente calculado por el software de equipo con base en la curva de calibración actual.

Anexo L. INSPECTORATE LTDA COL. Instructivo Norma ASTM D664 para Acidez, equipo Mettler Toledo T50

PROCEDIMIENTO

1. Encienda el equipo con el botón de en frente y espere a que aparezca en la pantalla el “user name”.
2. Presione el icono al lado del “user name” y elija “Administrador”.
3. De clic en “Login”.
4. El equipo detecta los periféricos. Primero la bureta; de clic en “OK”. Luego el electrodo; de clic en “OK”. Aparece la pantalla principal.
5. Realice la purga de la bureta. Coloque el extremo de la manguera dosificadora dentro de la botella de KOH. Presione en la pantalla “Purga de KOH” y espere que termine el ciclo. De “OK” al finalizar y luego “Volver” o en la casita “Home”.
6. Calibre el electrodo. El electrodo debe permanecer siempre en un tubo de ensayo con electrolito de LiCl en Etanol. Retire el tapón de caucho del orificio por donde se dosifica el electrolito de LiCl en Etanol. El electrolito dentro del electrodo no debe estar por debajo de 1 cm desde el esmeril. Coloque el electrodo en el cabezal de titulación. Enjuague el electrodo con solvente, luego con agua, y sumérjalo en una solución buffer acuosa de pH 4 (40 ml). Presione “Calibración del electrodo”. Aparecen en el display que todo está preparado, presione “OK” y espere que agite por 30 seg a una velocidad de 30%. Aparece una gráfica midiendo el pH. Remueva el electrodo y enjuague con agua. Sumerja el electrodo en un buffer acuoso de pH 7. Lea el valor de los mV luego de agitar por 1/2

minuto. Calcule la diferencia de mV. Un buen sistema de electrodos tendrá una diferencia de al menos 162 mV (20 a 25°C). Si la diferencia es menor de 162 mV, levante la manga del electrodo y asegúrese que el electrolito fluye. Repita las medidas. Si la diferencia es aún menor de 162 mV, limpie o reemplace el electrodo. Antes de cada titulación, empape los electrodos en agua (pH 4.5 a 5.5) por lo menos 5 min. Enjuague el electrodo con 2-propanol inmediatamente antes de su uso, y después con el solvente de titulación. Cuando no esté en uso, sumerja la mitad inferior del electrodo de referencia en electrolito LiCl. Cuando se usa electrodo de vidrio, almacénelo en agua, la cual ha sido acidificada con HCl a pH de 4.5 a 5.5. No permita que los electrodos permanezcan inmersos en el solvente de titulación por ningún periodo apreciable de tiempo entre titulaciones.

7. Se da clic en "OK" dos veces. Vaya a la opción "Instalación", luego "Hardware", "Sensores" y buscamos el electrodo instalado en el equipo (DG116-Solvent) para mirar el resultado. De clic en "Guardar". Oprima el icono "Home".
8. Para realizar el blanco vaya a "Blank", aparece información del método, donde se puede modificar el número de muestras a leer-deben ser mínimo dos blancos. Coloque 60 ml de solvente. Enjuague el electrodo con solvente y colóquelo en el cabezal de titulación. Oprima "Iniciar".
9. Para mirar el valor del blanco vaya a "Instalación", "Valores", "Valor en blanco", "ASTM 664", "Valor".
10. Lectura de muestras. Pese de acuerdo a Tabla indicada en la Norma. Adicione solvente hasta la marca de 60 ml. Si tenemos un set de muestras proceda así: Oprima "Modelo de serie", "Acidez", "Número de muestras", "2" (si es por duplicado), "Muestras", coloque la identificación y el peso, "OK", "Guardar". Coloque la muestra previo lavado del electrodo

con solvente. De clic en “Iniciar” dos veces y luego en “OK”. La muestra agita por 120 seg e inicia la titulación. Apenas aparezca la gráfica, de clic en “Ejes”, “Vertical”, “E & dE/dv”.

11. Al finalizar, el equipo imprime el resultado. Si da error la impresora, de clic en el botón “//” de ella. De clic en OK en el analizador. Si es por duplicado, el equipo pide la segunda muestra. Al final del análisis por duplicado, el equipo imprime un resumen.
12. Cuando finalice las titulaciones de clic en “Dar de baja” para apagar el equipo.