

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**



**“EVALUACIÓN DEL BIODIESEL DE CANOLA UTILIZANDO EL
MÉTODO CONVENCIONAL DE TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA
HOMOGÉNEA Y EL MÉTODO DE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA”**

Presentada por:

MARÍA ELIZABETH FUENTES CAMPOS

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER SCIENTIAE EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Lima - Perú

2018

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“EVALUACIÓN DEL BIODIESEL DE CANOLA UTILIZANDO EL
MÉTODO CONVENCIONAL DE TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA
HOMOGÉNEA Y EL MÉTODO DE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE EN
CIENCIAS AMBIENTALES**

Presentada por:

MARÍA ELIZABETH FUENTES CAMPOS

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

**Mg.Sc. Víctor Miyashiro
PRESIDENTE**

**Ph. D. José Calle Maraví
PATROCINADOR**

**Mg. Sc. Juan Carlos Palma
MIEMBRO**

**Mg. Sc. Rosa Miglio Toledo
MIEMBRO**

DEDICATORIA

A mis padres

Por el incansable soporte en las diferentes etapas de mi vida, quienes con su paciencia y entusiasmo me han motivado para seguir desarrollándome profesionalmente.

A mis hermanas.

A Dianira, Luz, Marleny, y a Liliana quienes siempre con su alegría y compañía refuerzan cada día ese vínculo fraterno inquebrantable.

A mi familia.

A mi compañero Lawrence por su apoyo incondicional y a mi adorado hijo Francisco Aldo quien cada día alegra nuestro existir.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por brindarme fuerza y salud para realizar mis estudios.

A los docentes de la maestría de Ciencias Ambientales quienes compartieron sus experiencias y conocimientos.

A mi asesor Ph. D. José Luis Calle Maraví por darme la oportunidad de colaborar en el Laboratorio de Energías Renovables donde desperté el interés por el estudio de los biocombustibles y técnicas enfocadas al desarrollo y cuidado del medio ambiente.

Al Dr. Aldo Guzmán Duxtán docente de la UNMSM por permitirme acceder a su Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales (LQCNM) para desarrollar la parte experimental de mi investigación

Al Departamento Académico de Química de la UNALM por brindarme apoyo con los equipos necesarios para determinación de parámetros de calidad requeridos en la presente tesis.

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|--|------|
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| II. REVISIÓN DE LITERATURA | 3 |
| 2.1 BIODIESEL. | 3 |
| 2.2 REACCIÓN QUÍMICA DEL BIODIESEL. | 4 |
| 2.3 NORMATIVIDAD Y ESTANDARES DE CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL. | 6 |
| 2.4 PRINCIPALES ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA BIODIESEL. | 9 |
| 2.4.1 Índice de acidez. | 9 |
| 2.4.2 Contenido de agua. | 9 |
| 2.4.3 Glicerol total. | 9 |
| 2.4.4 Cenizas conradson. | 9 |
| 2.4.5 Punto Nube. | 10 |
| 2.4.6 Contenido de metilésteres. | 10 |
| 2.4.7 Poder calorífico. | 10 |
| 2.4.8 Viscosidad. | 11 |
| 2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINACIÓN DEL BIODIESEL. | 11 |
| 2.5.1 Cromatografía gaseosa (GC). | 11 |
| 2.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). | 13 |
| 2.5.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) | 14 |
| 2.6 VARIABLES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL. | 17 |
| 2.6.1 Materias primas. | 17 |
| 2.6.1.1 Canola. | 18 |
| 2.6.2 Alcoholes. | 20 |
| 2.6.3 Relación molar alcohol: aceite. | 20 |
| 2.6.4 Temperatura. | 21 |
| 2.6.5 Tipo de catalizador y concentración. | 21 |
| 2.6.6 Homogeneidad de las mezclas. | 21 |

| | |
|--|----|
| 2.7. PROCESOS DE PRODUCCION DE BIODIESEL. | 22 |
| 2.7.1. Método con agitación mecánica. | 23 |
| 2.7.1.1 Transesterificación con catalizador básico homogéneo. | 23 |
| 2.7.1.2. Transesterificación con catalizador ácido homogéneo. | 23 |
| 2.7.1.3. Transesterificación con catalizadores sólidos heterogéneos. | 24 |
| 2.7.1.4. Transesterificación con catalizadores enzimáticos. | 25 |
| 2.7.2. Método con alcohol supercrítico. | 26 |
| 2.7.3. Método con co-solventes. | 28 |
| 2.7.4. Método del uso de un reactor continuo gas- líquido. | 29 |
| 2.7.5. Método con líquidos iónicos. | 30 |
| 2.7.6. Método de irradiación con microondas. | 31 |
| 2.7.7. Método de irradiación ultrasónica. | 32 |
| 2.7.7.1. El proceso con ultrasonido. | 32 |
| 2.7.7.2. Componentes de un sistema ultrasónico y variables del proceso | 35 |
| 2.7.7.3. Ventajas y desventajas de usar un procesador ultrasónico en reacciones químicas. | 40 |
| 2.8. COSTOS DE PRODUCCION DE BIODIESEL. | 42 |
| 2.9. SUBPRODUCTO DE LA PRODUCCION DE BIODIESEL:GLICERINA | 46 |
| 2.9.1. Conversión química de la glicerina. | 48 |
| 2.9.2. Otras aplicaciones de la glicerina. | 48 |
| 2.10. FACTORES DE SOSTENIBILIDAD PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. | 49 |
| 2.10.1. Factor medioambiental (Environmental factor, E Factor). | 51 |
| 2.10.2. Economía del átomo (Atom economy, AE) y eficiencia del átomo. | 52 |
| 2.10.3. Intensidad de masa (Mass intensity, MI) y productividad de masa (Mass productivity, MP). | 52 |
| 2.10.4. Eficiencia de los materiales en la reacción (Reaction Mass Efficiency, RME). | 53 |
| 2.10.5. Utilización del átomo (Atom utilization, AU). | 53 |
| 2.10.6. Impacto al medioambiente por el uso de solventes y catalizadores (Solvent and Catalyst Environmental Impact Parameter, f). | 54 |

| | |
|--|----|
| 2.10.7 Factor Estequiométrico (Stoichiometric Factor, SF). | 54 |
| III. MATERIALES Y MÉTODOS | 55 |
| 3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN | 55 |
| 3.2. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS. | 55 |
| 3.2.1. Equipos. | 55 |
| 3.2.2. Materiales. | 56 |
| 3.2.3. Reactivos. | 56 |
| 3.3. METODOS DE ANALISIS PARA EL CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL. | 56 |
| 3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL. | 57 |
| 3.4.1. Método de producción de biodiesel con agitación mecánica(método convencional). | 57 |
| 3.4.2. Método de producción de biodiesel usando irradiación ultrasónica. | 58 |
| 3.5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANALISIS ESTADISTICO. | 59 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 61 |
| 4.1 ANALISIS GRAVIMETRICO DE LA CANTIDAD DE BIODIESEL PRODUCIDO Y SU RENDIMIENTO. | 61 |
| 4.1.1 Método con irradiación ultrasónica. | 61 |
| 4.1.2 Método con agitación mecánica (convencional). | 62 |
| 4.2 DETERMINACION CROMATOGRAFICA DEL BIODIESEL PRODUCIDO | 63 |
| 4.3 ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN. | 64 |
| 4.3.1 Efecto del tiempo de reacción.. | 64 |
| 4.3.2 Efecto de la relación molar de metanol y aceite. | 65 |
| 4.3.3 Efecto del catalizador. | 66 |
| 4.3.4 Efecto de la temperatura de reacción. | 66 |
| 4.4 DETECCIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS DEL BIODIESEL DE CANOLA. | 66 |
| 4.5 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL. | 69 |
| 4.6 ESTIMACIÓN DE LOS BENEFICIOS AMBIENTALES AL USAR EL MÉTODO DE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA. | 70 |

| | |
|--|----|
| 4.6.1. Determinación de las características del subproducto glicerina. | 70 |
| 4.6.2. Indicadores de la sostenibilidad del biodiesel producido por el método de agitación mecánica y el de irradiación ultrasónica. | 71 |
| V. CONCLUSIONES | 74 |
| VI. RECOMENDACIONES | 75 |
| VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 76 |
| VIII. ANEXOS | 87 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|--|------|
| TABLA 1: Promedio de emisiones de biodiesel (B100 y B20) comparadas al diésel convencional acorde a la Agencia de Protección Ambiental (EPA).. | 3 |
| TABLA 2: Normatividad sobre biocombustibles en el Perú. | 7 |
| TABLA 3: Estándares de control de calidad para biodiesel. | 8 |
| TABLA 4: Señales más importantes del FTIR para determinar metilésteres. | 16 |
| TABLA 5: Características de las principales semillas oleaginosas para biodiesel | 17 |
| TABLA 6: Contenido de ácidos grasos de varias materias primas para biodiesel. | 18 |
| TABLA 7: Constituyentes de canola y colza. | 19 |
| TABLA 8: Principales ácidos grasos presentes en el aceite de canola. | 19 |
| TABLA 9: Procesos para producción de biodiesel.. | 22 |
| TABLA 10: Fluidos supercríticos más comúnmente utilizados. | 26 |
| TABLA 11: Bandas de absorción en el espectro para una muestra de glicerina comercial | 47 |
| TABLA 12: Métodos de análisis de control de calidad del biodiesel de aceite de canola. | 57 |
| TABLA 13: Tratamientos de la muestra para diseño experimental. | 60 |
| TABLA 14: Datos experimentales de rendimiento de biodiesel y glicerina obtenidos con irradiación ultrasónica | 61 |
| TABLA 15: Datos experimentales de rendimiento de biodiesel y glicerina obtenidos con agitación mecánica (método convencional) | 62 |
| TABLA 16: Rendimiento de biodiesel obtenido mediante cromatografía gaseosa con detector FID | 64 |
| TABLA 17: Comparación de las principales bandas de absorción de espectro infrarrojo (cm^{-1}) para las muestras de aceite de canola y el biodiesel procesado. | 68 |
| TABLA 18: Parámetros de control de calidad obtenidos para el biodiesel de aceite de canola. | 70 |
| TABLA 19: Principales métricas de química verde en la producción de biodiesel con el método de irradiación ultrasónica y el método convencional | 72 |

| | | |
|-----------|--|----|
| TABLA 20: | Análisis de ANOVA para rendimiento. | 93 |
| TABLA 21: | Prueba de Tukey para rendimiento. | 93 |
| TABLA 22: | Análisis de ANOVA para índice de acidez. | 94 |
| TABLA 23: | Prueba de Tukey para índice de acidez. | 94 |
| TABLA 24: | Datos para la determinación de los factores de sostenibilidad en la producción de biodiesel. | 96 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| FIGURA 1: | Mecanismo de reacción de la transesterificación con catalizador básico | 4 |
| FIGURA 2: | Mecanismo de reacción de la transesterificación con catalizador ácido. | 5 |
| FIGURA 3: | Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizada por el metóxido | 5 |
| FIGURA 4: | Cinética de la reacción de transesterificación del biodiesel | 6 |
| FIGURA 5: | Componentes de un cromatógrafo de gases.. | 13 |
| FIGURA 6: | Componentes del detector FID.. | 13 |
| FIGURA 7: | Esquema general de un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier. | 15 |
| FIGURA 8: | Configuración esquemática de un interferómetro con cristal ATR. | 16 |
| FIGURA 9: | Producción Mundial de canola (2014-2015). | 20 |
| FIGURA 10: | Diagrama de flujo de la transesterificación enzimática de un triglicérido | 26 |
| FIGURA 11: | Diagrama de Flujo para la producción de biodiesel con metanol supercrítico.. | 28 |
| FIGURA 12: | Formación de biodiesel a partir de grasa animal tratado con un exceso de metanol y un líquido iónico ácido. | 30 |
| FIGURA 13: | Conducción iónica y polarización dipolar bajo condiciones de microondas. | 32 |
| FIGURA 14: | Configuración de un reactor sonoquímico | 33 |
| FIGURA 15: | Esquema del fenómeno de cavitación. | 35 |
| FIGURA 16: | Diagrama esquemático de un sistema sonoquímico. | 36 |
| FIGURA 17: | Sistema del proceso batch de producción de biodiesel con un reactor ultrasónico. | 40 |
| FIGURA 18: | Equipos para determinación de costos de producción de biodiesel. | 44 |
| FIGURA 19: | Diversos usos de la glicerina en el mercado. | 47 |
| FIGURA 20: | Esquema de las principales rutas sintéticas para la valorización de la glicerina. | 48 |
| FIGURA 21: | Diagrama de flujo del proceso convencional para la producción de biodiesel. | 58 |
| FIGURA 22: | Esquema del proceso de producción de biodiesel con ultrasonido | 59 |
| FIGURA 23: | Comparación del rendimiento del biodiesel con los dos métodos de producción. | 62 |

| | | |
|------------|---|----|
| FIGURA 24: | Cromatogramas de muestras de biodiesel obtenidos por el método convencional y el método de irradiación ultrasónica a 45 minutos | 63 |
| FIGURA 25: | Espectro IR para el aceite de canola, el biodiesel ultrasónico y biodiesel producido por método convencional. | 67 |
| FIGURA 26: | Comparación de los picos de absorbancia de grupos funcionales obtenidos por FTIR para aceite de canola, biodiesel ultrasónico (45 minutos) y biodiesel convencional | 69 |
| FIGURA 27: | Comparación del FTIR del subproducto glicerina. | 71 |
| FIGURA 28: | Comparación de los factores de sostenibilidad (métricas de química verde) del proceso de producción de biodiesel con los métodos ultrasónico y el método convencional | 72 |
| FIGURA 29: | Cromatógrafo de gases para determinación de metilésteres de aceite de canola. | 89 |
| FIGURA 30: | Procesador ultrasónico modelo GE600. | 98 |
| FIGURA 31: | Reacción de transesterificación ultrasónica en reactor Suslick. | 98 |
| FIGURA 32: | Conversión de aceite a biodiesel con irradiación ultrasónica a diferentes tiempos. | 98 |
| FIGURA 33: | Separación del biodiesel de la glicerina procesada con ultrasonido. | 98 |
| FIGURA 34: | Espectroscopio infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). | 99 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | | |
|----------|---|----|
| ANEXO 1: | METODOLOGÍAS PARA DETERMINAR PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD DE BIODIESEL. | 88 |
| ANEXO 2: | ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL | 93 |
| ANEXO 3: | DATOS PARA EL CÁLCULO DE FACTORES DE SOSTENIBILIDAD EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL | 96 |
| ANEXO 4: | FOTOS DEL EQUIPO Y PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL. | 98 |

RESUMEN

La presente investigación evalúa los procesos de producción de biodiesel con aceite de canola mediante los métodos de transesterificación básica homogénea en donde se utiliza como catalizador hidróxido de potasio KOH (0.9% m/m) procesado con metanol (20% v/v) ayudado por agitación mecánica y el método de irradiación ultrasónica directa. Se hizo reaccionar aceite de canola comercial a la temperatura de 65°C con metanol y catalizador de hidróxido de potasio por determinados tiempos de agitación: 15, 30, 45 y 60 minutos para el método con irradiación ultrasónica con frecuencia de 20 kHz y amplitud de 30 por ciento y para el método convencional se trabajó con 120 minutos de agitación mecánica. Se midieron parámetros de control de calidad para el biodiesel como el contenido de metilésteres que determinan el rendimiento de la reacción logrando obtener valores aceptables de 84% cuando se trabajó a 45 minutos de irradiación ultrasónica comparado con el 86.9% obtenido por el método convencional. También se identificaron cualitativamente los metilésteres producidos mediante espectroscopia infrarroja y cromatografía gaseosa. Finalmente se hizo uso de las métricas o factores de sostenibilidad de la química verde para demostrar que el proceso con irradiación ultrasónica genera mayores beneficios ambientales.

Palabras claves: Biodiesel, irradiación ultrasónica, metilésteres, espectroscopia infrarroja, cromatografía gaseosa, métricas, química verde.

ABSTRACT

The present investigation evaluates the production process of biodiesel of canola oil, by means of the homogenous basic transesterification method, where potassium hydroxide KOH (0.9% m / m) is used, and processed with methanol as a catalyst (20% v/v), aided by mechanical agitation, and the

direct ultrasonic irradiation method with the same proportions of methanol and catalyst. Commercial canola oil was used in the reaction at 65 ° C, this was mixed with methoxide (mixture of methanol and potassium hydroxide catalyst) with agitation times; for 15, 30, 45 and 60 minutes, for the ultrasonic agitation method, a frequency of 20 kHz and amplitude of 30 percent was used with a mechanical agitation time of 120 minutes and heat at 300 rpm. For both methods of biodiesel production, basic quality control parameters were used, such as methyl esters content that measured the yield of the reaction, where it was obtained acceptable values of 84% in its production when working at 45 minutes with ultrasonic irradiation, compared to 86.9% obtained by the conventional method. In addition, it was identified qualitative the methyl esters produced using infrared spectroscopy and gas chromatography. Finally, the metrics or sustainable factors in green chemistry were used to show that the process with ultrasonic irradiation generates major environmental benefits.

Keywords: Biodiesel, ultrasonic irradiation, methyl esters, infrared spectroscopy, gas chromatography, metrics, green chemistry.

I. INTRODUCCIÓN

La disminución de las reservas de petróleo y la volatilidad en los precios de éste combustible han hecho que los países busquen otras fuentes de energía las cuales además no sean contaminantes de tal manera que se minimicen los gases de efecto invernadero. Con el crecimiento de las economías, los sectores doméstico, industrial y agrícola han sido los que más han demandado combustibles ya sean en forma de electricidad, así como combustibles líquidos para transporte. Ante tal demanda se han elaborado planes con la matriz energética en cada país donde contemplan el uso de energía de biomasa (biocombustibles de azúcares fermentables, residuos agroindustriales, aceites vegetales), energía solar (paneles fotovoltaicos y termas solares), energía hidráulica (centrales hidroeléctricas), geotermia, energía eólica y energía nuclear.

Una fuente de energía que se está usando y por ello contemplando en la normatividad de muchos países para uso mezclado con diésel de petróleo, es el biodiésel, el cual se obtiene del procesamiento de los aceites vegetales con sustancias químicas como metanol y catalizadores.

A pesar de la ventaja principal del uso del biodiésel en la mitigación de gases de efecto invernadero su producción se ha visto obstaculizada por su mayor costo comparado al diésel de petróleo, debido principalmente a la poca disponibilidad de la materia prima y altos costos de su producción.

Las materias primas como aceites no comestibles obtenidos de semillas de piñón (*Jathropa curcas*) se consideran ser buenas fuentes para biodiésel, pero su uso se ve limitado por que no se ha logrado obtener un suministro continuo. Ante tales inconvenientes se han visto tres posibilidades para una mejora económica de la producción de biodiésel: la primera, el uso de aceites no comestibles de bajo costo como aceite de microalgas o grasas de animales con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL).

La segunda es el uso de técnicas de procesamiento eficientes con rendimientos altos y menores tiempos de reacción para la formación del metilester (reduciendo así el costo de reciclar y con aumento simultáneo del rendimiento); y la tercera posibilidad es la integración progresiva de los subproductos de la transesterificación como el glicerol como un producto de valor añadido.

La eficiencia de los procesos físicos, químicos o biológicos para la producción de biodiesel depende de la energía de introducción al sistema para lograr la conversión requerida. Numerosas técnicas han sido desarrolladas las cuales han logrado demostrar su eficiencia y efectividad al introducir la energía en un sistema mostrando además altos rendimientos, así como una cinética adecuada para la transformación deseada. Una de las técnicas es la irradiación ultrasónica o también denominada sonicación. El ultrasonido es esencialmente una onda longitudinal acústica con frecuencia igual o mayor a 20 kHz el cual supera el límite de rango del oído humano (Veljkovic V.B., 2012).

El uso de ultrasonido para intensificar la producción de biodiesel ha sido estudiado durante los últimos años poniéndose énfasis en la cinética de reacción y rendimiento de tal manera que sea pueda lograr su factibilidad a escala industrial (Preet & Parag, 2015). Es por tal motivo que se presenta esta tesis como una contribución para lograr que esta novedosa técnica se considere como una alternativa que va de acorde con los principios que señala la “Química Verde”.

La presente investigación tiene como objetivo principal evaluar el rendimiento de biodiesel producido mediante calentamiento con agitación mecánica y el método de agitación con ultrasonido (a diferentes tiempos). Como objetivos específicos se va a comparar la calidad del biodiesel obtenido mediante los diferentes métodos para determinar el método más eficiente de acorde a la normatividad internacional (para ello se hará uso de métodos analíticos de reconocimiento como cromatografía gaseosa y espectroscopia infrarroja) y finalmente analizar el proceso más eficiente y amigable con el medio ambiente aplicando los factores de sostenibilidad de química verde.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1 BIODIESEL

En los últimos años a nivel mundial el uso de energías renovables ha ido en aumento a raíz de la disminución de reservas fósiles y su efecto sobre el medio ambiente, ya que su combustión produce grandes cantidades de gases como el dióxido de carbono, considerado como uno de los gases de efecto invernadero (Cetinkaya & Karaosmanoglu, 2004). Se han visto otros combustibles provenientes de la biomasa como bioetanol de la caña de azúcar y biodiesel de semillas oleaginosas para ser utilizados como sustituyentes de la gasolina y del diésel de petróleo debido a las ventajas que ofrecen tales como: no generan CO₂ al combustionar, no contienen azufre en su composición, fácil tecnología para su producción, posee propiedades lubricantes, son biodegradables y no tóxicos.

Sin embargo, según el reporte de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) el contenido de emisiones de NO_x es más alto debido a que contiene nitrógeno proveniente de los aceites vegetales, pero este puede ser reducido cuando se usa en proporciones mezcladas con B-20 (Ver Tabla 1).

Tabla 1: Promedio de emisiones de biodiesel (B100 y B20) comparadas al diésel convencional acorde a la Agencia de Protección Ambiental (EPA)

| TIPO DE EMISIÓN | B100 | B20 |
|---|-------|----------|
| Regulado | | |
| Hidrocarburos totales sin quemar (HC) | -67% | -20% |
| Monóxido de carbono (CO) | -48% | -12% |
| Material Particulado (PM) | -47% | -12% |
| Óxidos de nitrógeno (NO _x) | -10% | +2 a -2% |
| No regulado | | |
| Sulfatos | -100% | -20% |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos(PAH) | -80% | -13% |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados (nPAH) | -90% | -50% |
| Potencial de destrucción de la capa de ozono por especies de HC | -50% | -10% |

Fuente: EPA, 2002

2.2 REACCIÓN QUÍMICA DEL BIODIESEL

El biodiesel denominado químicamente como metiléster es producto de la reacción de transesterificación de un ácido graso vegetal o animal con un alcohol (generalmente metanol en exceso) donde se intercambia el grupo alcoxi del triglicérido por un grupo hidroxilo del alcohol. Se suele utilizar catalizadores básicos como NaOH o KOH, ácidos como H₂SO₄ (catálisis homogénea), CaCO₃, ZnO, Ti(OR)₄ (catalizadores heterogéneos) o enzimas. El mecanismo de reacción de la transesterificación (Srivastava A.& Prasad R., 2000) es como se detalla en las Figuras 1 y 2.

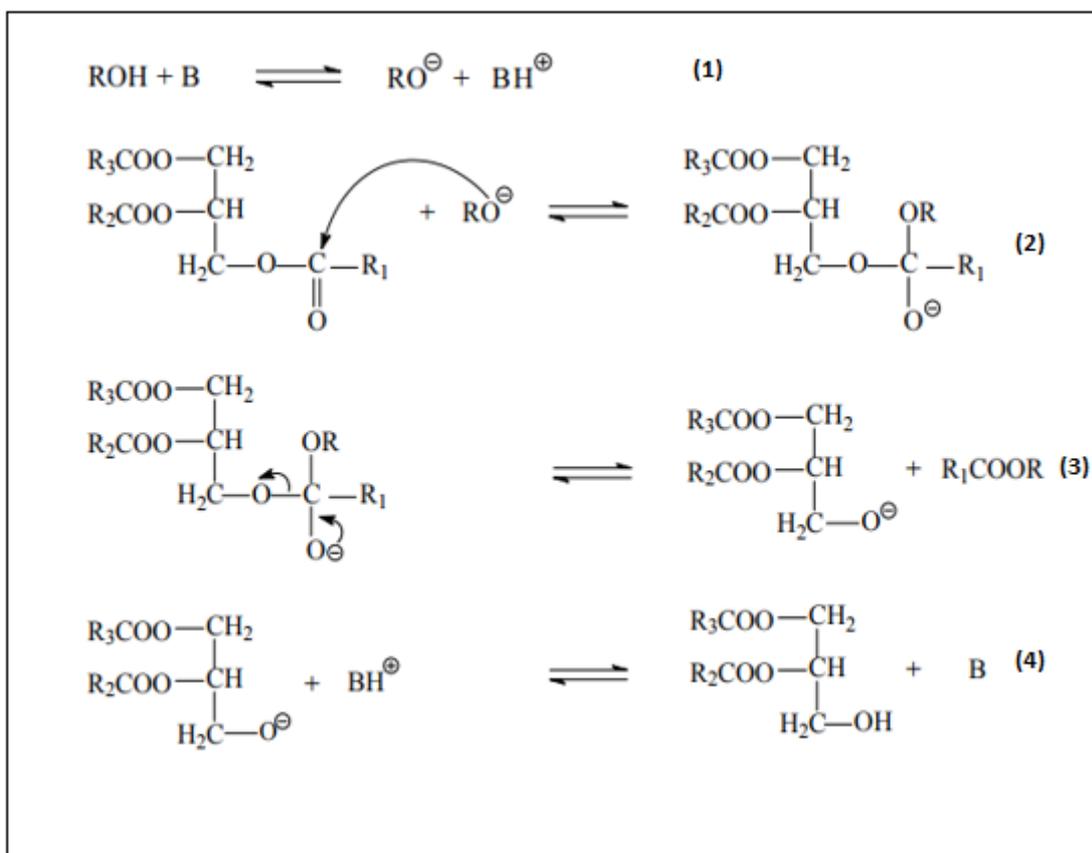


Figura 1: Mecanismo de reacción de la transesterificación con catalizador básico

Fuente: Srivastava A. & Prasad R., 2000

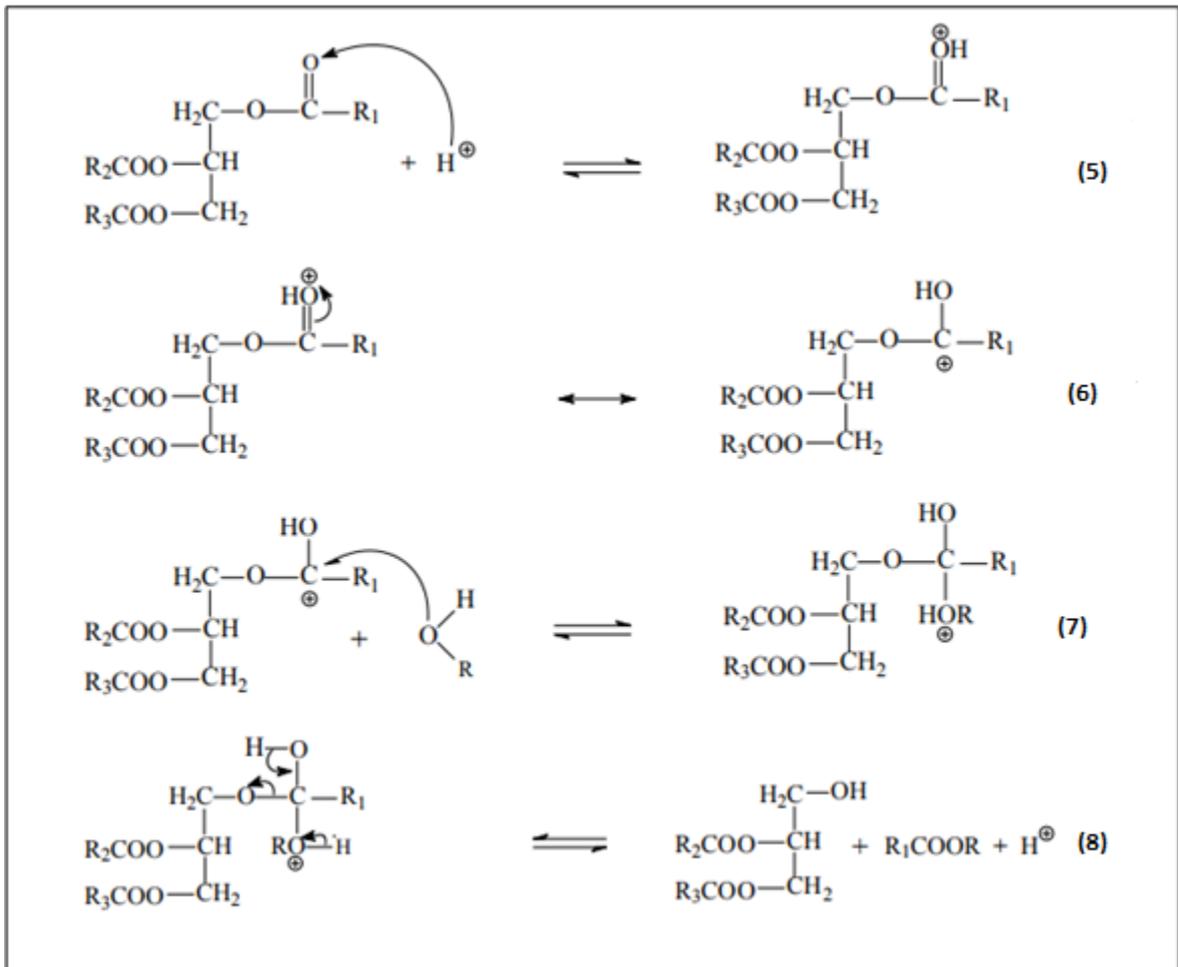


Figura 2: Mecanismo de reacción de la transesterificación con catalizador ácido

Fuente: Srivastava A.; Prasad R.2000

Estas reacciones muestran la conversión de un triglicérido en diglicérido. El mecanismo de reacción de un diglicérido y monoglicérido en monoglicérido y glicerol respectivamente siguen el mismo que del triglicérido. La reacción global neta da como resultado la reacción de la Figura 3, donde R, R₁, R₂ y R₃ son grupos alquilo.

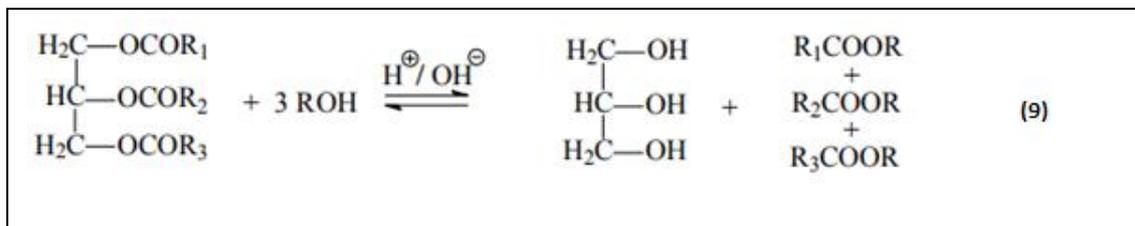


Figura. 3: Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por el metóxido

Fuente: Srivastava A. & Prasad R., 2000

Para la reacción con catalizador básico se puede notar que el triglicérido reacciona con el métoxido producido por la reacción del metanol y el catalizador hidróxido de potasio (Ecuación 1) el cual mediante un ataque nucleofílico desprotona al grupo carbonilo del triglicérido generando un intermedio tetraedral (Ecuación 2) del cual se formaran el alquil éster y el anión del diglicérido (Ecuación 3), este último desprotona al catalizador regenerando las especies activas (Ecuación 4) la cual es capaz de reaccionar con otra molécula de alcohol, iniciando otra vez el ciclo.

Uno de los primeros usos del metilester o biodiesel proveniente de los aceites vegetales se observó antes de la Segunda Guerra Mundial para hacer funcionar vehículos pesados en el Sur de África. El nombre de biodiesel se adaptó porque éste era usado en reemplazo del combustible diésel (Demirbas, 2002).

La reacción de transesterificación es una reacción reversible que se inicia con el aceite o triglicérido y un alcohol primario (comúnmente se usa el metanol y/o el etanol) mediante calentamiento para romper al triglicérido el cual se da en tres etapas (Ver Figura 4).

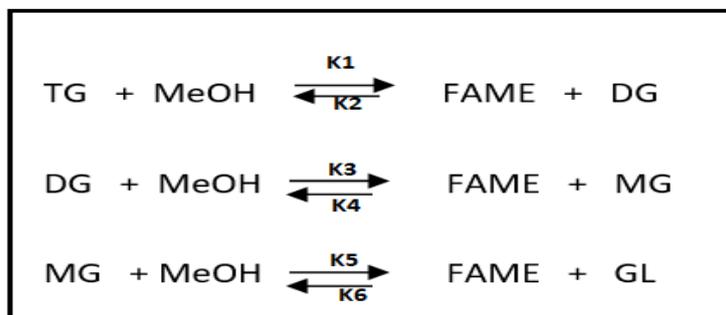


Figura 4: Cinética de la reacción de transesterificación del biodiesel

Fuente: Eze *et al.*, 2015

2.3 NORMATIVIDAD Y ESTANDARES DE CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL

Para la comercialización y penetración en el mercado de los biocombustibles es necesario que el biodiesel cuente con estándares de calidad y esté de acuerdo a la normatividad establecida para cada país. En el caso del Perú en el año del 2008 se promulgó la Ley 28054 de biocombustibles (Ver Tabla 2).

Tabla 2: Normatividad sobre biocombustibles en el Perú

| Normatividad | Propósito |
|--|---|
| Ley N° 28054: Ley de Promoción del Mercado de Biocombustibles (Agosto del 2003). | Diversificación de la matriz energética, mejora del ambiente, sustitución de hidrocarburos y lucha contra las drogas. |
| Decreto Supremo N° 013-2005-EM: Reglamento de la Ley de Promoción del Mercado de Biocombustibles (Marzo del 2005). | Establece competencias de los actores involucrados. |
| Directiva N° 004-2007: Lineamientos del Programa de Promoción del Uso de Biocombustibles – PROBIOCOM (Marzo del 2007). | Establece los lineamientos y grupos de trabajo para la aplicación de la Ley 28054. |
| Decreto Supremo N° 021–2007–EM: Reglamento para la Comercialización de Biocombustibles (Abril del 2007). | Señala los requisitos para la comercialización y distribución de biocombustibles y establece normas de calidad de los productos. |
| Resolución Ministerial N° 165-2008-MEM-DM (Abril del 2008). | Disposiciones relativas a la calidad y métodos de ensayo para medir las propiedades de los combustibles diésel B2, diésel B5 y diésel B20. |
| Decreto Supremo N° 064-2008-EM (Diciembre del 2008). | Modificación del Reglamento para la Comercialización de Biocombustibles. |
| Decreto Supremo N° 016-2008-AG (julio del 2008). | Declaración de interés nacional en la instalación de plantaciones de piñón e higuera como alternativa para promover la producción de biocombustibles en la selva. |
| Decreto Supremo N° 075-2009-PCM (noviembre del 2009). | Decreto Supremo que crea la Comisión Multisectorial de Bioenergía. |
| Decreto Supremo N° 091-2009-EM (Diciembre de 2009) | Modifica el Reglamento para la Comercialización de Biocombustibles |
| Decreto Supremo N° 024-2011-EM | Modifican el artículo 8° del Decreto Supremo N° 021-2007-EM. |

Fuente: Adaptado del Ministerio del Ambiente (MINAM)

Cada país al igual que su normatividad también posee estándares de control de calidad para el biodiesel. Con el incremento de estudios para la producción de biodiesel, la cinética química y reactividad, los estándares han sido revisados y los cambios significativos están vigentes. La Tabla 3 muestra los estándares de control de calidad para Estados Unidos (USA) y Unión Europea (EU) los cuales han sido adoptados para el caso de Perú.

Tabla 3. Estándares de control de calidad para biodiesel

| Propiedad o parámetro | Límites | | | |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Unidad | USA (ASTM D 6751 b) | EU (EN 14214) | PERU (NTP 321.125 2008) |
| Contenido de ésteres | % masa | - | 96,5 mín. | |
| Punto de inflamación | °C | 93 mín. | 120 mín. | 93 mín. |
| Temperatura de destilación Temperatura del 90% de recuperado equivalente a presión atmosférica. | °C | 360 | - | 360 |
| Punto nube | °C | - | Específico para cada ciudad | Específico para cada ciudad |
| Numero de cetano | - | 47 mín. | 51,0 mín. | 47 mín. |
| Corrosión a la lámina de cobre | 3h/50°C | 3 | 1 | 3 |
| Estabilidad oxidativa, 110°C | h | 3 mín. | 6,0 mín. | 3mín |
| Índice de acidez | mg KOH/g | 0,5 máx. | 0,5 máx. | 0,5 máx. |
| Índice de yodo | g I ₂ /100g | - | 120 máx. | - |
| Contenido de ácido linolénico | % masa | - | 12 máx. | - |
| Contenido de metanol | % masa | - | 0.2 máx. | 0.2 máx. |
| Contenido de monoglicéridos | % masa | - | 0,8 máx. | - |
| Contenido de diglicéridos | % masa | - | 0,2 máx. | - |
| Contenido de triglicéridos | % masa | - | 0,2 máx. | - |
| Glicerol libre | % masa | 0,02 máx. | 0,02 máx. | 0,02 máx. |
| Glicerol total | % masa | 0,24 máx. | 0,25 máx. | 0,24 máx. |
| Cenizas sulfatadas | % masa | 0,02 máx. | 0,02 máx. | 0,02 máx. |
| Metales del grupo I (Na+K) | mg/kg | 5 máx. | 5 máx. | 5 máx. |
| Metales del grupo I (Ca+Mg) | mg/kg | 5 máx. | 5 máx. | 5 máx. |
| Índice de refracción* | n _D at 20°C | 1,4559 | - | - |
| Agua y sedimentos | % volumen | 0,05 máx | 0,05 máx | 0,05 máx. |
| Viscosidad cinemática | mm ² /s | 1,9-6,0 | 3,5-5,0 | 1,9-6,0 |
| Fósforo | % masa | 0,001 máx. | 0,001 máx. | 0,001max. |

*Biodiesel de aceites usados

Fuente: Adaptado de Fuerza Especial de Biocombustibles de Brazil 2007 y Norma Técnica Peruana NTP 321.125-2008

2.4 PRINCIPALES ESTÁNDARES DE CALIDAD PARA BIODIESEL.

Para asegurar la calidad del biodiesel se han reglamentado el cumplimiento de diferentes estándares, entre ellos se detallan:

2.4.1 Índice de acidez.

Definida como la cantidad necesaria de hidróxido de potasio (mg KOH/g muestra de aceite) para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en una muestra de aceite o biodiesel. Altos índices de acidez en los aceites indican su condición: no refinado y/o residual y en el caso del biodiesel éste puede tener un efecto negativo en los motores ya que puede dañar o gastar las partes de naturaleza polimérica del motor.

2.4.2 Contenido de agua.

Es un factor importante en el control de calidad del biodiesel. El agua puede propiciar el crecimiento de bacterias, corrosión en los tanques de procesamiento, participar en la formación de emulsiones, hidrólisis y oxidación hidrolítica. Su contenido en biodiesel es limitado a valores de 0.05 por ciento en masa de acuerdo a las normas internacionales y por la Sociedad Americana de Ensayo y Materiales (ASTM).

2.4.3 Glicerol total.

Éste incluye al glicerol libre y al glicerol enlazado. El glicerol enlazado está en función de la cantidad residual de triglicéridos y glicéridos parciales que permanecen en el biodiesel producido. Cantidades de glicerol libre dependerán del proceso de producción de biodiesel y su purificación. Los valores altos de glicerol libre pueden entonces ser atribuidos a una inadecuada purificación y también a la hidrólisis parcial de los glicéridos tales como mono glicéridos (MG), di glicéridos (DG), etc. Glicerol enlazado se produce por factores como incompleta reacción de transesterificación y de la naturaleza de los aceites que contienen MG y DG como constituyentes. Altos niveles de glicerol total son fuentes de depósitos carbonosos en el motor resultado de una combustión incompleta.

2.4.4 Cenizas Conradson.

Es importante ya que indica la cantidad de impurezas como jabones, glicéridos que no han reaccionado, inadecuada transesterificación, ácidos grasos libres, restos de catalizador,

ácidos insaturados los cuales pueden provocar oxidación y deterioro de los motores debido al tiempo y condiciones inadecuadas de almacenamiento del biodiesel.

2.4.5 Punto nube.

Temperatura en la cual se empiezan a formar cristales en el biodiesel. Esta propiedad está relacionada cuando se trabajan en climas a bajas temperaturas. El punto nube es muy importante ya que el biodiesel que siempre está mezclado con diésel de petróleo tiene un alto impacto en las propiedades final de dicha mezcla. El punto nube está determinado por los ácidos grasos del metil éster (FAME) y los monoglicéridos saturados (SMGs) siendo mayor el valor del punto nube cuando los contenidos de éstos son más altos (Hamid, O. & Ashok, K., 2014).

2.4.6 Contenido de metilester.

Este es el principal parámetro que caracteriza al biodiesel. Los límites han sido establecidos por la Unión Europea, así como por la Sociedad Americana para prueba y materiales (ASTM). Ellos establecen que la mínima cantidad de metilesteres debe ser de 96.5 por ciento en masa. La cantidad de metilesteres está afectado por el grado en la reacción de transesterificación. Una alta concentración de mono, di, triglicéridos y e saponificable materia puede comprometer la cantidad de esteres producidos afectando al rendimiento. El tipo de éster producido depende de la materia prima usada y del alcohol, considerándose de uso más convencional al metanol pudiendo usarse otros alcoholes como etanol requiriéndose mayores cantidades molares de éste. El contenido puede ser obtenido mediante la norma europea 14103 del 2011.

2.4.7 Poder calorífico.

Representa la cantidad de energía transferida a una cámara de combustión e indica la disponibilidad de energía de un combustible (Demirbas, 2008). El alto valor calorífico es obtenido experimentalmente usando una bomba calorimétrica bajo condiciones definidas (ASTM D240). El valor calorífico del biodiesel es más alto (39-41 MJ/kg) comparado con otros combustibles líquidos, pero más bajo que el petróleo (46 MJ/kg), el diésel (43 MJ/kg) y el aceite (42 MJ/kg) pero más alto que el carbón (32-37 MJ/kg). El biodiesel tiene menos del 12 por ciento del valor calorífico que el diésel es por ello que se necesita mayor cantidad de biodiesel para poder igualar dicho valor.

2.4.8. Viscosidad.

Definida como la resistencia de un líquido a fluir. Este es un parámetro muy importante ya que alto valor de viscosidad trae como consecuencia taponamiento de los inyectores y fallas en sistema de bombeo acortando la vida del motor.

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINACIÓN DEL BIODIESEL

Los métodos analíticos para determinación del biodiesel son los siguientes:

2.5.1 Cromatografía gaseosa (GC).

La cromatografía gaseosa ha sido un método ampliamente usado por su precisión cuando se requiere separar los componentes químicos del biodiesel para posteriormente cuantificarlos. Sin embargo, la precisión de los análisis con GC puede estar influenciados por factores como la deriva de la línea base, señales superpuestas, etc.

El primer reporte del uso de cromatografía gaseosa capilar discutió la cuantificación de los ésteres, así como de los mono, di y triglicéridos (Freedman *et al.*, 1986) en donde las muestras fueron tratadas con N, O-bis (trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) para dar el correspondiente trimetilsilil (TMS) derivado de los grupos hidroxilo. Este tipo de derivatización ha sido llevado a cabo en muchas investigaciones para cuantificar biodiesel mejorando su determinación al acoplárselo un espectrómetro de masas. Mientras que en artículo original de Freedman se usó una columna capilar de sílice (100 por ciento dimetilpolisiloxano) otros investigadores usaron la misma columna, pero recubierta con una película de 5 por ciento de fenil metilpolisiloxano. Muestras de biodiesel procesadas con aceite de canola y etanol fueron analizadas con el cromatógrafo de gases equipado con un detector de flama de ionización FID y columnas empacadas (Cvengrosová *et al.*, 1997).

Muchos reportes utilizan el GC-FID a pesar de que el detector de espectrómetro de masas MSD podría eliminar cualquier ambigüedad acerca de la elución de los materiales desde que el espectro de masas es único para cada componente. Los costos de usar el MSD juega un papel muy importante cuando se requiere comercialmente adoptar un método sin embargo los beneficios de MSD compensas dichos costos.

Muchos métodos se han investigado para cuantificar biodiesel mediante GC desde mezclas con hidrocarburos por ejemplo usando un cartucho de sílica y ciclohexano/dietiléter teniendo en consideración por ejemplo el índice de saponificación para cuantificar las mezclas. Posteriores métodos usan una columna capilar para la cromatografía gaseosa y el detector de llama (FID) para determinar los metilésteres y ácidos grasos de 6 muestras de aceites (canola, maíz, algodón, sésamo, soya y maní). Subsecuentemente Li *et al.*, (2005) trabajaron un método rápido y simple mediante GC-FID para la determinación cualitativa y cuantitativa de metilésteres sin la necesidad de hacer la derivatización de la muestra, esto gracias al empleo de una columna capilar no polar (J&W INNOVAX) y de mucha resistencia a las altas temperaturas. Este método se comprobó ser muy preciso, pero requiere de muchos estándares internos como ésteres de los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico. Finalmente, Schober *et al.*, (2006) desarrollaron un método para cuantificar metilesteres de biodiesel el cual sirvió de base para la norma europea EN14103 la cual no incluye el éster del ácido heptadecanoico que se encuentra en las grasas de los animales. Así los autores mostraron que la cantidad de ésteres se incrementa en 2-7 por ciento en peso por el uso de esa metodología. Además, dicho método permite la determinación de ésteres de ácidos grasos de cadena corta (C8-C12), que se hallan en muestras de biodiesel de coco y aceite de palma. En estos casos el contenido en éster de dicho biodiesel difirió en menos 40 por ciento en peso. Los autores sugieren el uso de soluciones estándar frescas, ya que la estabilidad del heptadecanoato de metilo (patrón interno) influye en los valores del éster.

De acuerdo a la norma europea EN14103 se puede determinar el contenido de metilesteres en muestras que tengan carbonos desde C:14 - C:24 usando cromatografía gaseosa en una columna capilar de composición no polar usada como fase estacionaria, para ello es necesario contar con gas transportador de hidrógeno.

Al usar GC-FID las muestras deben ser capaz de vaporizarse sin descomponerse. Una columna ubicada en el horno del cromatógrafo de gases es el principal medio a través del cual después de la inyección pasa la muestra arrastrando sus componentes que viajan a diferentes velocidades, en el FID los componentes son quemados como resultado de la reacción del gas hidrógeno con el oxígeno, dichos componentes entonces son eluidos a través de la columna en forma de iones liberados que salen a diferentes tiempos de retención los cuales son registrados electrónicamente (Ver Figuras 5 y 6).

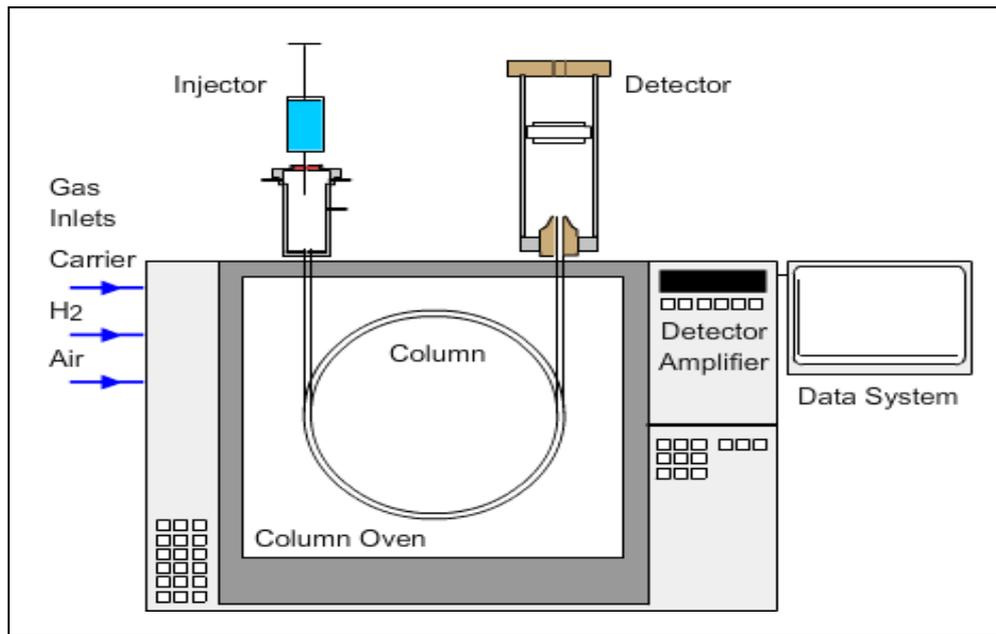


Figura 5: Componentes de un cromatógrafo de gases

Fuente: Li *et al.*, 2005

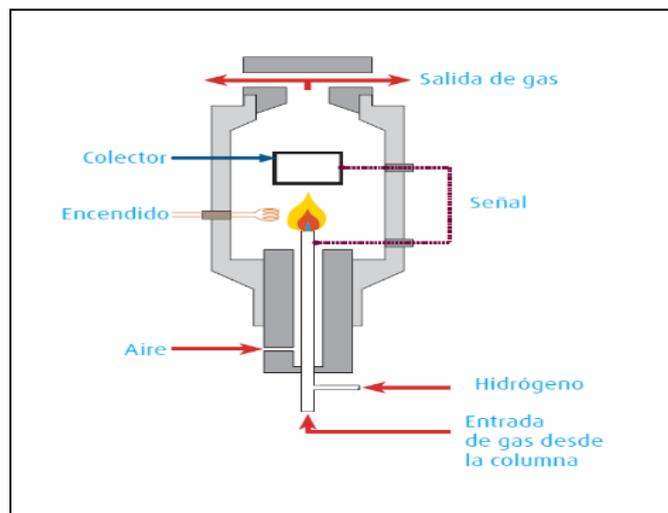


Figura 6: Componentes del detector FID

Fuente: Li *et al.*, 2005

2.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es un método de análisis usado para cuantificar específicos componentes de una mezcla. Una bomba es usada para empujar la fase móvil y la muestra a través de una columna a pequeña escala la cual dada la alta presión se está acoplada con partículas compactas que causan que cada componente pueda ser eluido por la columna a velocidades variadas. Los componentes separados entonces alcanzan un

detector el cual calcula el tiempo de retención de varios componentes de la muestra y por lo tanto la absorbancia de cada uno; por lo tanto, el porcentaje de los componentes puede ser calculado usando estos datos.

La ventaja general del HPLC como un método analítico radica en que éste permite un análisis de manera directa sin derivatización. El tiempo de análisis en HPLC se ve reducido porque el reactivo consumido en la derivatización es completamente eliminado. Autores como Traithning y Mittelbach (1990) reportaron el uso de un solvente isocrático (Cloroformo con 0,6 por ciento de etanol) para determinar, mono-di y triglicéridos, así como metilesteres como clases de compuestos. Otro método fue desarrollado por Di Nicola *et al.*, (2008) teniendo como estrategia para la optimización una fase reversa (NARP-HPLC) para analizar mezclas de biodiesel basado en el uso de una rápida y eficiente elución linear cromatográfica para analizar biodiesel y sus parámetros de calidad. El método consideró adecuadas como fases móviles a las mezclas de acetonitrilo/metanol 4:1 en volumen con elución isocrática para determinar metilésteres y a la mezcla hexano/isopropanol para la separación de acilglicerolos. Un procedimiento de fase reversa (RP-HPLC) con el detector universal (UV) a 210 nanómetros fue muy eficiente para la separación de los principales componentes durante la transesterificación enzimática de aceite de girasol con metanol y la identificación de los componentes fue realizado mediante ionización química a presión atmosférica y espectrometría de masas (APCI-MS) (Türkan, 2006). En la determinación de glicerol enlazado en el biodiesel (Foglia *et al.*, 2004) compararon la precisión estadística de los métodos del GC y del HPLC con diferentes materias primas y no encontraron diferencia estadística entre los dos métodos sin embargo concluyeron que el HPLC fue mejor debido que éste es aplicable a la mayoría de muestras de biodiesel.

2.5.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Es un instrumento analítico que determina los enlaces químicos y las estructuras moleculares en materiales orgánicos e inorgánicos. FTIR analiza de manera cuantitativa y cualitativa la cantidad de componentes presentes en una muestra y es única para cada uno de ellos. Hay diferentes tipos de vibración en las moléculas como tensión, flexión y oscilamiento. Las estructuras moleculares absorben la energía de la señal infrarroja y vibran a diferentes frecuencias debido al cambio de su momento dipolar eléctrico. Esta técnica usa la absorbancia y transmitancia de la estructura molecular para identificar la estructura química de diferentes materiales. La muestra puede ser un gas, un sólido o un líquido colocado en un

cristal infrarrojo. El haz del infrarrojo pasa a través de la muestra y es reflejado hacia el detector el cual está conectado a una computadora donde es convertido a un espectro infrarrojo.

En la espectroscopía FTIR se mide la señal de interferencia de un interferómetro de dos haces. El interferómetro Michelson es el corazón de todos los espectrómetros FTIR modernos. Consiste en un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil, como se muestra en la Figura 7.

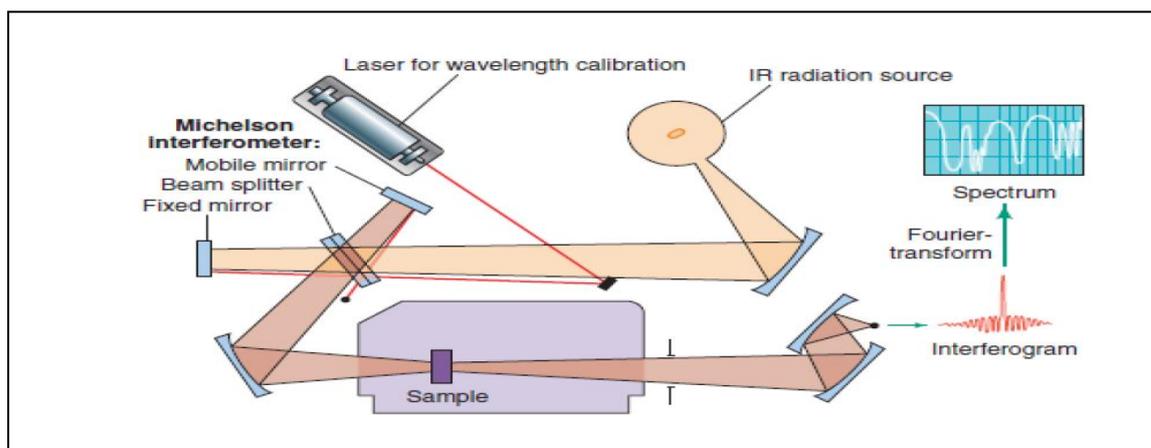


Figura 7: Esquema general de un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier

Fuente: Stuart, B., 2005

Para examinar muestras sólidas o líquidas sin ninguna preparación se utiliza una técnica conocida como reflectancia total atenuada (ATR). La luz del interferómetro Michelson incide sobre un cristal de ATR en ángulos por debajo de la reflexión crítica, sometidos a reflexión interna. Se crea una onda evanescente dentro de una capa delgada cerca de la superficie y es absorbida por las moléculas endógenas presentes. Al ajustar la posición del espejo en el interferómetro, se crea un interferograma. Después de la transformación de Fourier, se puede ver un espectro de absorbancia a partir de la muestra sólida o líquida. La Figura 8 muestra una configuración esquemática de un interferómetro con cristales de ATR.

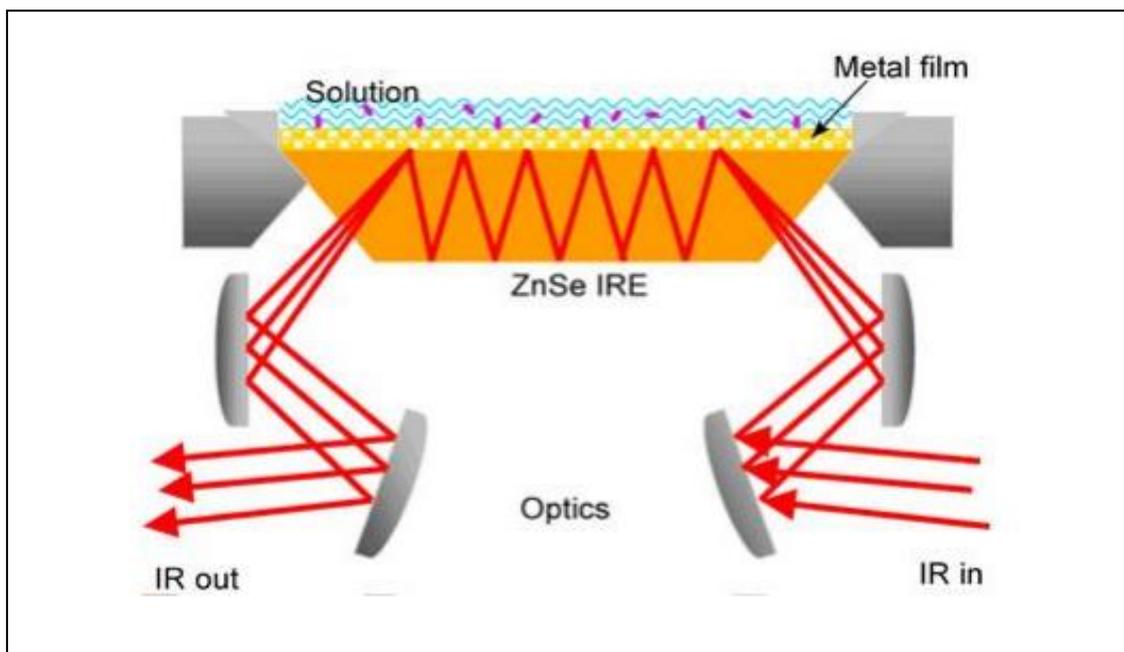


Figura 8: Configuración esquemática de un interferómetro con cristal ATR.

Fuente: Jong, S., 2014

Los grupos funcionales característicos del metilester que deberían ser detectados mediante FTIR y ATR se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Señales más importantes del FTIR para determinar metilésteres

| Absorbancia(cm^{-1}) | Grupos funcionales | Modo de vibración | Significado del espectro |
|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---|
| 1098 | Poliéter | | Oxidación de un poliéter |
| 3500 | O-H | Estiramiento | alcoholes |
| 3025 | =C-H (trans) | Extensión (md) | |
| 3007/3010 | =C-H (cis) Enlace doble- cis | Extensión | Proceso de oxidación de aceites vegetales |
| 970 | -HC=CH-(trans) Enlace doble- trans | extensión | |
| 2955 | -C-H(CH_3) | Extensión asimétrica | |
| 2926 | -C-H(CH_2) | Extensión asimétrica | |
| 2855 | -C-H(CH_2) | Extensión simétrica | |
| 1746 | -C=O | Extensión | |
| 1654/1658 | -C=C-(cis) | Extensión (md) | |
| 1465 | C-H(CH_2, CH_3) | Doblado ,tijeras | |
| 1418 | =C-H(cis) | Flexión balanceo | |
| 1377 | -C-H(CH_3) | Flexión simétrico | |
| 1238 | -C-O, - CH_2 - | Extensión flexión | |
| 1163 | -C-O, - CH_2 - | Extensión flexión | |
| 1033 | -C-O | Flexión | |

«CONTINUACIÓN»

| | | | |
|------|--|------------------------------|-----------------------------|
| 968 | -HC=CH-(trans) | Flexión fuera del plano | |
| 914 | -HC=CH-(trans) | Flexión fuera del plano (md) | |
| 723 | -(CH ₂) _n ,-HC=CH-(cis) | Balaceo de flexión | |
| 1743 | Grupo carbonilo | | Existencia de ácidos grasos |
| 1700 | Grupo carboxílico | | Hidrólisis de ácidos grasos |
| 3400 | Grupo amino Complejo hidroxilo | | |

Fuente: Adaptado de Field *et al.*, 2008.

2.6 VARIABLES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL

Los parámetros que afectan a la cinética de la reacción por el método convencional incluyen la materia prima, la cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar del alcohol al aceite, temperatura, el tiempo y la homogeneidad de las fases.

2.6.1 Materias primas.

Entre las materias primas se cuentan especies oleaginosas tales como las semillas de soya, canola, palma, y otras las cuales muestran variaciones en su contenido de aceite y su productividad al transformarlos en biodiesel (Ver Tabla 5).

Tabla 5: Características de las principales semillas oleaginosas para biodiesel

| Fuente | Contenido de aceite en base húmeda (%) | Rendimiento de aceite (L/ha. año) | Uso de suelo (m ² .año/kg biodiesel) | Productividad de biodiesel (kg biodiesel/ha.año) |
|--|--|-----------------------------------|---|--|
| Maíz (<i>Zea mays L.</i>) | 44 | 172 | 66 | 152 |
| Canola/Colza (<i>Brassica napus L.</i>) | 41 | 974 | 12 | 862 |
| Girasol (<i>Helianthus annus L.</i>) | 40 | 1070 | 11 | 946 |
| Palma aceitera (<i>Elaeis guineensis</i>) | 36 | 5366 | 2 | 4747 |
| Piñón (<i>Jatropha curcas L.</i>) | 28 | 741 | 15 | 656 |
| Soya (<i>Glycine max L.</i>) | 18 | 636 | 18 | 562 |

Fuente: Modificado de Mata *et al.*, 2010

También se puede producir biodiesel de otras fuentes como grasas animales y grasas recicladas prefiriendo materiales con alto contenido de grasa y baja cantidad en ácidos grasos libres (Ver Tabla 6).

Tabla 6: Contenido de ácidos grasos de varias materias primas para biodiesel

| Materia prima | % Ácidos grasos libres |
|------------------------------------|------------------------|
| Aceites vegetales refinados | < 0.05% |
| Aceites vegetales crudos | 0.3-0.7% |
| Residuos de grasas de restaurantes | 2-7% |
| Grasa animal | 5-30% |
| Grasas de trampas | 40-100% |

Fuente: Gerpen *et al.*, 2004.

2.6.1.1 Canola.

Canola es acrónimo de “*Canadian oil low acidity*”, desarrollada en los años noventa por genetistas canadienses quienes usando plantas tradicionales de colza de las variedades *Brassica napus* y *Brassica rapa* lograron disminuir las cantidades de ácido erúico y glucosinolatos en las semillas para de esta manera ser aptos para el consumo humano y animal. La planta también produce semillas con un bajo contenido de ácidos grasos saturados (7 por ciento o menos). El término canola entonces es estrictamente regulado internacionalmente para aquellas especies de colza que presentan 2 por ciento de ácido erúico y nivel de glucosinolatos en las semillas de 30 $\mu\text{moles/g}$ (Shahidi, 2005).

La canola es una crucífera de raíz pivotante y profunda, cuyo tallo mide cerca de 1.50 m; posee racimos de flores amarillas pequeñas con frutos siliculosos con vainas que contienen entre 20 a 25 granos según la variedad. Las semillas son esféricas de 2.0 a 2.5 cm de diámetro de color castaño rojizo a negro en su etapa de madurez. Presenta una resistencia a las heladas (por debajo de 5°C desde su germinación hasta su cosecha), por lo que es ideal para regiones que soportan temperaturas, en cuanto a los suelos prefiere aquellos cuyo pH este entre 5 a 5.7 (Shahidi, 2005).

El aceite de canola está compuesto principalmente por un triglicérido el cual es un éster formado de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos.

El análisis de canola muestra que el triglicérido constituye el 94.4 a 99 por ciento del contenido total de lípidos. La composición típica de la canola y la colza se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Constituyentes de canola y colza

| Componente | Canola | Colza |
|--------------------------|-------------|-------------|
| Triglicéridos (%) | 94.4 – 99.1 | 91.8 – 99.0 |
| Fosfolípidos (%) | Hasta 3.1 | Hasta 4.3 |
| Ácidos grasos libres (%) | 0.5 – 1.2 | 0.5 – 1.2 |
| Insaponificables (%) | 700 -1200 | 700 - 1000 |
| Tocoferoles (mg/kg) | 5 - 50 | 5 - 55 |
| Clorofila (mg/kg) | 3 - 25 | 5 - 35 |
| Azufre (mg/kg) | Menos de 2 | Menos de 2 |

Fuente: Modificado de Shahidi, 2005.

Se sabe además que los ácidos grasos que se encuentran presentes en la canola son ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y trazas de ácido erúcico (Ver Tabla 8).

Tabla 8: Principales ácidos grasos presentes en el aceite de canola

| Ácido graso | % | Ácido graso | % | Ácido graso | % |
|------------------------|-----|--------------------------|------|--------------------------|------|
| C10:0 | - | C16:1 Ácido palmitoleico | 0.2 | C18:2 Ácido linoleico | 20.1 |
| C12:0 | - | C18:1 Ácido oleico | 60.1 | C18:3 Ácido linolénico | 9.6 |
| C14:0 Ácido mirístico | 0.1 | C20:1 Ácido gadoleico | 1.4 | — | — |
| C16:0 Ácido palmítico | 3.5 | C22:1 Ácido erúcico | 0.2 | — | — |
| C18:0 Ácido esteárico | 1.5 | — | — | — | — |
| C20:0 Ácido araquídico | 0.6 | — | — | — | — |
| C22:0 Ácido behénico | 0.3 | — | — | — | — |
| Total saturados | 6.0 | Total de Monoinsaturados | 61.9 | Total de poliinsaturados | 29.7 |

Cx: y, x= número de carbonos, y = número de dobles enlaces

Fuente: Adaptado de Ackman, 1990

A nivel mundial se sabe que los tres mayores productores de canola son la Unión Europea, Canadá y China (Ver Figura 9) cuyos principales usos son en la alimentación y la industria incluyendo la producción de biodiesel.

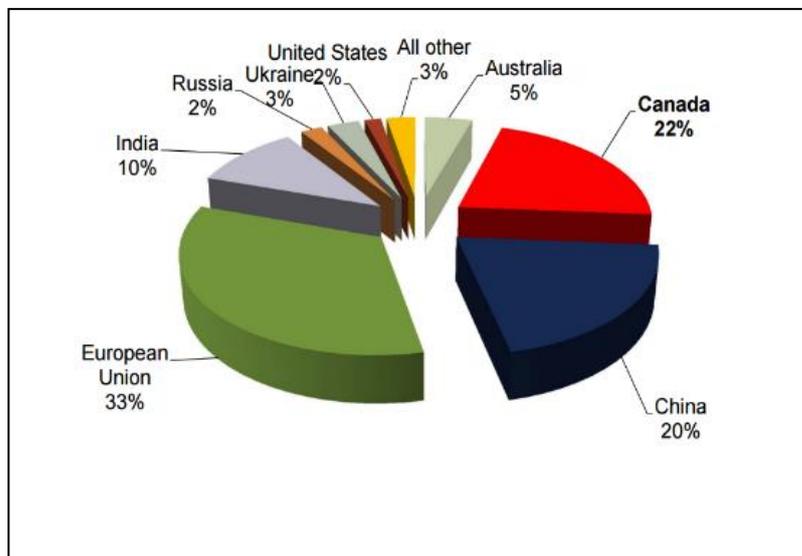


Figura 9: Producción Mundial de canola (2014-2015)

Fuente: USDA-FAS, 2015

2.6.2 Alcoholes.

Los alcoholes más usados para transesterificación son el metanol, etanol, propanol butanol y alcohol amílico pero los dos primeros son los más usados. El alcohol metílico proviene del gas natural y el etanol del etileno o de fuentes renovables como caña de azúcar, melaza, maíz etc.; sin embargo, el etanol es más higroscópico que el metanol por eso se considera que puede formar jabones con facilidad disminuyendo los rendimientos de biodiesel.

2.6.3 Relación molar alcohol: aceite.

La reacción de transesterificación es una reacción en equilibrio la cual requiere que 3 moles de alcohol reaccionen con cada mol de triglicérido para producir 3 moles de metilester y una mol de glicerol, para que dicho equilibrio se desplace a la derecha será necesario agregar más alcohol o en todo caso remover uno de los productos. Se observó que al usar una relación molar de alcohol a aceite de 6:1 se obtuvieron rendimientos de 82-98 por ciento en una hora. Se consideró además que el exceso de dicha relación molar impediría la separación de glicerol del biodiesel por lo que se consideró óptima esta relación molar.

2.6.4 Temperatura.

La velocidad de reacción está altamente influenciada por la temperatura, sin embargo, se puede completar la reacción a temperatura ambiente, pero a mayor tiempo. Se cree que la temperatura ideal para la reacción es cerca del punto de ebullición del alcohol (60-70°C) a presión atmosférica, para ello también es indispensable remover los ácidos grasos libres de los aceites refinados o transesterificados, estos pretratamientos no son necesarios si se trabajan a altas presiones y altas temperaturas (9000 kPa y 240°C). El máximo rendimiento ocurrirá cuando se trabaja a 60-80°C. Las altas temperaturas también pueden dar lugar a la formación de los jabones consumiendo de esta manera al catalizador y afectando la reacción.

2.6.5 Tipo de catalizador y concentración.

Los catalizadores básicos de NaOH y KOH han resultado ser los más óptimos ya sean por sus costos y su velocidad de transesterificación es 400 veces más rápida comparados con los catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico que además causa daños en los reactores. La concentración de los catalizadores alcalinos fluctúa entre 0.5-1 por ciento en peso mostrando rendimientos del 94-99 por ciento de biodiesel. Una mayor cantidad de catalizador no aumenta el rendimiento lo que si hace es aumentar el costo por ello no es recomendable. Se han ido investigando el uso de catalizadores enzimáticos como las lipasas que son capaces de catalizar la alcoholólisis de los triglicéridos tanto en sistemas en fase no acuosa como acuosa.

2.6.6 Homogeneidad de las mezclas.

La mezcla es muy importante en la transesterificación ya que se sabe que el catalizador y el alcohol son inmiscibles con el triglicérido haciendo difícil la transferencia de masa, continua agitación provocará que se forme más glicerina la cual impedirá la separación del metilester, peor sucede cuando se trabaja a altas temperaturas y presiones ya que se producen jabones los cuales resultan ser peligroso la alta temperatura y agitación no ayudará ya que se pueden formar jabones haciendo además difícil la separación de los productos al eliminar catalizador lo cual resulta peligroso. Uno de los métodos estudiados para lograr una mezcla uniforme es aquel que usa un sistema de ultrasonido de baja frecuencia (Georgogianni *et al.*, 2007).

2.7 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

La producción industrial de biodiesel ha utilizado el método convencional de transesterificación usando como catalizadores ácidos o bases dependiendo de la calidad de la materia prima a utilizar. Hoy en día se han adoptado nuevos métodos que permiten mejorar el rendimiento de la producción de biodiesel mostrando ventajas adicionales como ahorro de energía y calidad del producto. En la Tabla 9 se presentan algunos métodos con sus ventajas y desventajas.

Tabla 9: Procesos para producción de biodiesel

| Método de producción de biodiesel | Ventajas | Desventajas |
|--|---|--|
| Transesterificación con catalizador básico (NaOH o KOH) | <ul style="list-style-type: none"> - Factible. - Trabaja a temperatura y presión ambiente. - Tiempos de reacción cortos con triglicéridos. - Baja relación de metanol con triglicérido 6:1. | <ul style="list-style-type: none"> - Inhibido por la presencia de ácidos grasos libres. - Requiere materias primas refinadas. - Neutralización del catalizador. |
| Transesterificación con catalizador ácido (H ₂ SO ₄) | <ul style="list-style-type: none"> - Factible. - Trabaja a temperatura y presión ambiente. - Tiempos de reacción cortos con ácidos grasos libres. - Efectivo pretratamiento para materias primas con ácidos grasos libres. | <ul style="list-style-type: none"> - Inhibido por la presencia de agua. - Proporciones metanol-aceite: 40/1. - Baja reacción con triglicéridos. - Neutralización del catalizador. - Se requieren materiales resistentes a la corrosión. |
| Transesterificación con catalizador enzimático | <ul style="list-style-type: none"> - Bajas temperaturas y bajas presiones. - Adecuado para triglicéridos y ácidos grasos libres. - Se obtiene productos puros y no subproductos. - Recuperación simple del producto. - Bajas proporciones metanol-aceite: 4/1. | <ul style="list-style-type: none"> - Largo tiempo de reacción. - Enzimas costosas. - Inactivación de la enzima por presencia de agua. |
| Hidroprocesamiento | <ul style="list-style-type: none"> - Factible. - Adecuado para triglicéridos y ácidos grasos libres. | <ul style="list-style-type: none"> - Altas temperaturas. - Moderadas a altas presiones. - Pretratamiento y postratamiento (isomerización). - Peligrosa regeneración del catalizador. - Subproductos. |
| Tratamiento con metanol crítico | <ul style="list-style-type: none"> - Adecuado para triglicéridos y ácidos grasos libres. - No se requiere catalizador. - No es inhibido por la presencia de agua. - Separación simple del producto. - Tiempo de reacción cortos. | <ul style="list-style-type: none"> - Altas temperaturas y altas presión sin co-solvente. - Proporciones altas de metanol-aceite (40/1). |

Fuente: Schulte, 2007.

2.7.1 Método con agitación mecánica.

La transesterificación de un triglicérido con alcohol generalmente se lleva a cabo en un reactor. El triglicérido se calienta previamente y después es mezclado con el etanol hasta una temperatura deseada y con agitación mecánica. El rendimiento de los metilésteres de los ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Ester “FAME”) depende de variables como: tipo y cantidad de catalizador, relación molar de triglicérido y alcohol, temperatura de reacción, intensidad de la mezcla, etc. El método de agitación mecánica es muy popular en la producción de biodiesel y es muy adecuado cuando se usa catalizadores homogéneos y heterogéneos.

2.7.1.1 Transesterificación con catalizador básico homogéneo.

Es un proceso catalítico que consta de una sola etapa, en donde el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio sirven como catalizadores para la transesterificación. Este método resulta ser el más económico y se trabaja a bajas temperaturas y presión del ambiente generando un rendimiento de 98 por ciento si es que la materia prima posee un bajo contenido de agua (menor a 5 por ciento) y ácidos grasos libres (menor a 1 por ciento), de lo contrario el resultado es la formación de jabones los cuales reducen la eficiencia del catalizador, aumento de la viscosidad haciendo difícil la separación de la glicerina en el proceso. Otros inconvenientes de la transesterificación básica es que se necesita mucha energía en el proceso, la recuperación de la glicerina es difícil así como remover el catalizador del producto y tratar el agua de lavado para su disposición final (Thanh *et al.*, 2012).

2.7.1.2. Transesterificación con catalizador ácido homogéneo.

Éste método es adecuado cuando se trabaja con materias primas que contienen altas cantidades de ácidos grasos libres (AGL) tales como los que se obtienen de aceites usados en frituras, para lo cual se usa un ácido inorgánico fuerte tales como el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o el ácido fosfórico siendo mostrando la ventaja de que no producen jabones durante la reacción de transesterificación a comparación de los catalizadores básicos. Sin embargo, los catalizadores ácidos son muy sensibles ante la presencia de agua en la materia prima por ejemplo cantidades de 0.1 por ciento de agua en la reacción afecta el rendimiento de los metilésteres, siendo la reacción completamente inhibida si posee 5 por ciento de agua. Las desventajas del uso de catalizadores ácidos son que estos requieren altas temperaturas y

largos tiempos de reacción lo cual causa una indeseable corrosión de los equipos, además para lograr una alta conversión de los triglicéridos se requiere un exceso de metanol, por ejemplo, la relación molar de metanol a aceite es de 12 a 1. En la práctica el proceso de transesterificación ácida es adaptado como una etapa de pretratamiento cuando es necesario convertir AGL a ésteres seguido por una transesterificación con catalizadores básicos para transformar el triglicérido a metiléster. Generalmente la transesterificación ácida es llevada a cabo bajo las siguientes condiciones: relación molar metanol/aceite es 12:1, altas temperaturas de reacción 80 - 100°C y uso de ácido fuerte como ácido sulfúrico H₂SO₄ (Suslick, K., 1989). Patil *et al.* (2009) desarrollaron un proceso para la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* en dos etapas logrando un rendimiento de 95 por ciento de acuerdo a las siguientes condiciones: en la primera esterificación la relación molar de metanol/aceite fue de 6:1, H₂SO₄ al 0.5 por ciento en peso, temperatura de reacción 40 ± 5°C para la primera etapa y en la segunda etapa de transesterificación básica la relación molar de metanol/ aceite de 9:1, KOH al 2 por ciento en peso y la temperatura de reacción de 60 °C.

2.7.1.3 Transesterificación con catalizadores sólidos heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos (sólidos) tienen la ventaja de su fácil separación del medio de reacción y su reutilización, considerándose como catalizadores “verdes”. El procedimiento no requiere ni recuperación de catalizador ni etapas de tratamiento acuosas: las etapas de purificación de los productos son entonces mucho más simplificadas y se obtienen rendimientos muy altos de ésteres metílicos, cercanos al valor teórico. La glicerina se produce directamente con altos niveles de pureza (al menos 98 por ciento) y está exenta de cualquier contaminante salino (Vijay K. Patel. *et al.*, 2010). En general, son mucho más tolerantes al agua y a los AGL en la materia prima. Además, el uso de catalizadores heterogéneos no conduce a la formación de jabón, y los catalizadores ácidos sólidos tienen la capacidad de reemplazar ácidos fuertes líquidos, eliminando problemas de corrosión y la amenaza ambiental que representan mejorando así la sostenibilidad del proceso de producción del biodiesel (Cao *et al.*, 2005).

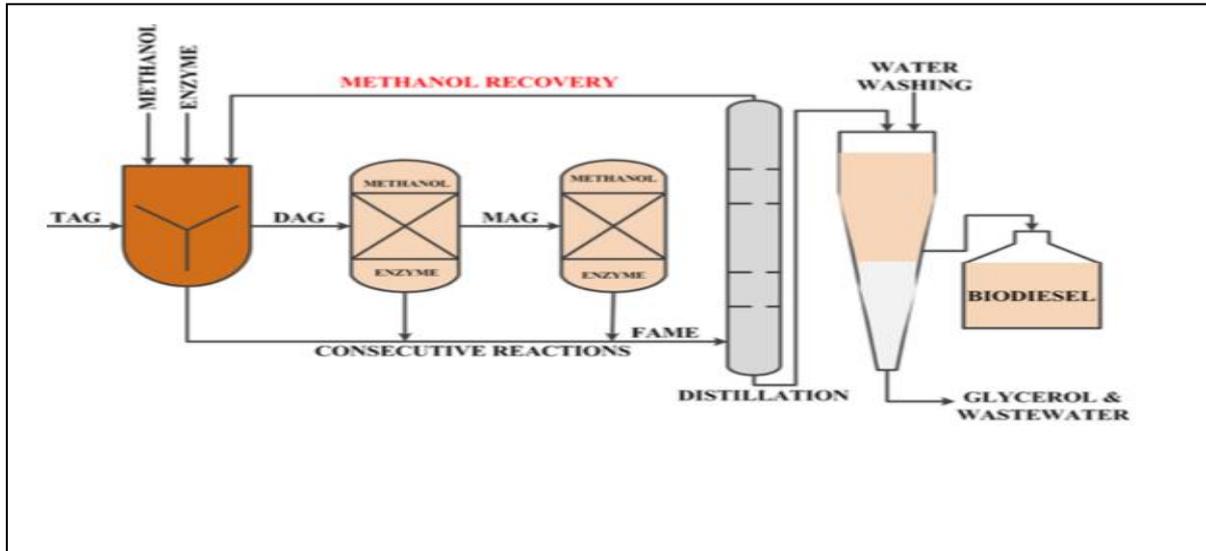
Sin embargo, la transesterificación catalizada heterogéneamente requiere generalmente condiciones de operación más severas (temperaturas y presiones relativamente elevadas) y el rendimiento de catalizadores heterogéneos es generalmente más bajo que el de los catalizadores homogéneos comúnmente utilizados. Además, uno de los principales

problemas con catalizadores heterogéneos es su desactivación con el tiempo debido a muchos fenómenos posibles, como envenenamiento, coquización, sinterización y lixiviación (Sivasamy *et al.*, 2009). El problema del envenenamiento es particularmente evidente cuando el proceso implica aceites usados. Más general y espectacular es la lixiviación del catalizador, que no sólo puede aumentar el costo operativo como resultado de la sustitución del catalizador, sino que también conduce a la contaminación del producto. Mientras que la purificación de los sustratos de reacción, la optimización de los parámetros del proceso y la inclusión de etapas de regeneración del catalizador pueden minimizar la desactivación de catalizadores heterogéneos, los fenómenos de lixiviación pueden minimizarse sólo alterando la formulación del catalizador (Sivasamy *et al.*, 2009). En general, el uso de catalizadores sólidos para producir biodiesel requiere una mejor comprensión de los factores que rigen su reactividad.

2.7.1.4 Transesterificación con catalizadores enzimáticos.

Utilizan enzimas para la transesterificación cuando se trabajan principalmente con residuos de grasas animales el cual podría resolver muchos problemas asociados con las propiedades fisicoquímicas de estos residuos siendo este proceso más amigable con el medio ambiente que el proceso con catalizadores químicos (Akoh *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2007). La ventaja del uso de catalizadores enzimáticos incluye la fácil recuperación de la enzima, su reutilización, la estabilidad térmica de las enzimas bajo suaves condiciones de reacción (pH, temperatura y presión), menor cantidad de subproductos y la fácil separación del metiléster de la glicerina.

Lipasas de diferentes microorganismos como *Mucor miehei*, *Candida rugosa*, *Penicillium camembertii*, *Penicillium roqueforti*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Candida lipolytica*, *Candida Antarctica*, y *Bacillus subtilis* han sido utilizado de manera efectiva en la transesterificación de aceites que contenían alta cantidad de AGL. Los altos costos de las enzimas y el riesgo de su contaminación comparados con los catalizadores químicos son las principales desventajas de este proceso, para remediar estos problemas se ha encontrado técnicas como inmovilización de la enzima (Nielsen *et al.*, 2008). En la Figura 10 se muestra el proceso de transesterificación enzimática.



TAG= Triacilglicerol, DAG= Diacilglicerol, MAG= Monoacilglicerol y FAME= Metilester de ácidos grasos

Figura 10: Diagrama de flujo de la transesterificación enzimática de un triglicérido

Fuente: Adewale, 2015

2.7.2 Método con alcohol supercrítico.

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier sustancia (compuesto, mezcla o elemento) que trabaja por encima de su presión crítica (PC) y su temperatura crítica (TC), donde no se distinguen las fases líquida y gaseosa. Los FSCs pueden penetrarse a través de un sólido como un gas y disolver materiales como líquidos. Las propiedades de FSCs pueden clasificarse como intermedias entre un gas y un líquido. La Tabla 11 muestra las propiedades de los FSCs más usados.

Tabla 10: Fluidos supercríticos más comúnmente utilizados

| Fluido | Tc (°C) | Pc (MPa) | Densidad (g/l) |
|---|---------|----------|----------------|
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 31.3 | 7.29 | 469 |
| Metanol (CH ₄ O) | 239.6 | 8.09 | 272 |
| Etanol (C ₂ H ₆ O) | 240.9 | 6.14 | 276 |
| Acetona (C ₃ H ₆ O) | 235.1 | 4.70 | 278 |
| Agua (H ₂ O) | 374.3 | 22.12 | 348 |
| Metano (CH ₄) | -82.6 | 4.60 | 162 |
| Fluoroformo (CHF ₃) | 26.2 | 4.85 | 516 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 32.3 | 4.88 | 203 |

Fuente: Adaptado de Vásquez Da Silva, 2010.

Este método de transesterificación utiliza metanol supercrítico a altas presiones (cerca de 80 atm) y altas temperaturas (300-400°C) en un reactor continuo. Bajo condición supercrítica la mezcla de reacción llega a verse como una sola fase debido a la reducción de la constante dieléctrica del metanol el cual hace que se transforme en un solvente no polar, de ésta manera la reacción de transesterificación se lleva a cabo de forma rápida y espontánea (Leung & Guo, 2006). El principio del uso de metanol supercrítico en biodiesel se basa en el hecho de que la reacción de transesterificación se desarrolla a altas temperaturas y presiones por encima del valor crítico del metanol, en este estado el metanol muestra propiedades intermedias de fase gas o líquido. El metanol supercrítico tiene más elevadas propiedades como solvente que los gases y mejores propiedades de transporte que los líquidos. Comparada con el proceso catalítico, éste método tiene tres ventajas principales: primero, el proceso es amigable con el medio ambiente ya que no es necesario el uso de catalizadores por lo tanto el proceso de separación de catalizador y jabones no se lleva a cabo; segundo, la reacción supercrítica transcurre en un corto tiempo por ejemplo en 2 a 4 minutos comparado con el método catalítico, y la conversión a metilésteres es muy alta y la tercera, ni los AGL ni el contenido de agua influyen en la reacción a condiciones supercríticas, los AGL son convertidos a metilésteres en lugar de observarse la formación de jabones. Por lo tanto, este método puede ser aplicado a una amplia variedad de materias primas (Atabani *et al.*, 2012). Sin embargo, las desventajas del método supercrítico radican en las condiciones de altas presiones y altas temperaturas requeridas y la alta relación molar de metanol a aceite (42:1) haciendo que el costo de producción se eleve (Shahid & Younis, 2011). Para llevar a cabo la transesterificación en condiciones supercríticas a bajas temperaturas, Demirbas (2007) trabajó haciendo la reacción de aceite de girasol con metanol y catalizador de CaO (3 por ciento en peso) logrando que la reacción se complete en 6 minutos con una relación molar de metanol a aceite de 41:1 a 252°C. En la Figura 11 se muestra el diagrama de flujo para la producción de biodiesel con metanol supercrítico.

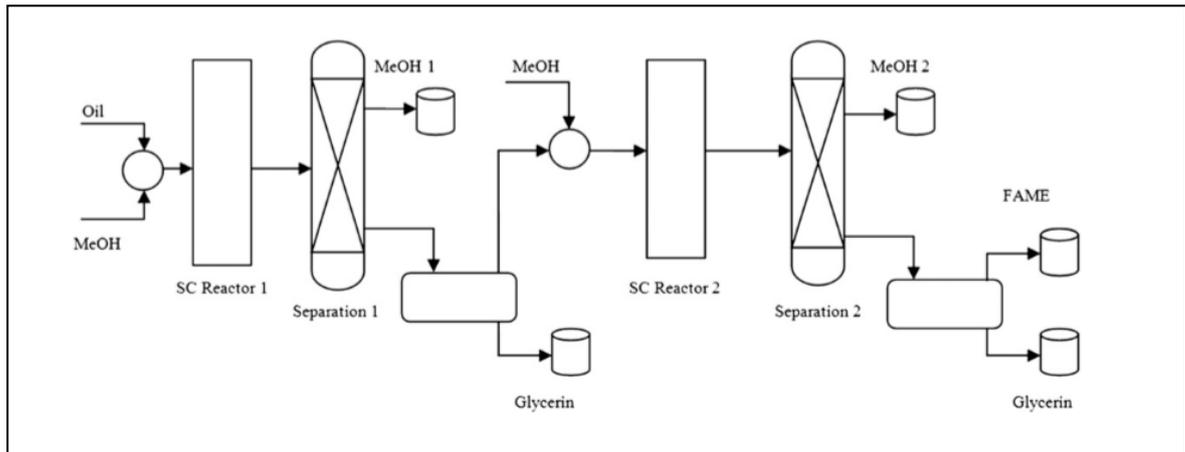


Figura 11: Diagrama de flujo para la producción de biodiesel con metanol supercrítico

Fuente: Marchetti, *et al.* 2008

2.7.3 Método con co-solventes.

En la reacción de transesterificación el metanol y el aceite son inmiscibles creando un sistema heterogéneo en el cual se forman dos fases dando como resultado que la velocidad de la reacción y el rendimiento sean bajos. Para resolver este problema cuando se procede con el método convencional de agitación mecánica (en donde la reacción es llevada a cabo a la temperatura del punto de ebullición del metanol para incrementar la transferencia de masa entre el metanol y aceite) se ha sugerido la adición de solventes como acetona, 2-propanol, tetrahydrofurano (THF), dietil éter o 1,4-dioxano en la mezcla de reacción para incrementar la disolución de metanol en aceite observándose un sistema de reacción homogéneo. La reacción entonces puede ser acelerada a través de la reacción molécula-molécula y se logra completar en un menor tiempo con un incremento en el rendimiento de metilésteres (Peña *et al.*, 2009).

Tetrahydrofurano (THF) fue el primer solvente y la relación molar de metanol –aceite fue de 6:1; se adicionó 1.25 volúmenes de THF a la mezcla metanol-aceite produciéndose una sola fase observándose un proceso de transesterificación rápido. Además, se eligió el THF debido a que su punto de ebullición (67°C) es solo mayor al del metanol en dos grados, por lo tanto, el exceso de metanol y THF pueden ser co-destilados y reciclados (Maeda *et al.*, 2010). La transesterificación de aceite de soya con metanol y THF se llevó a cabo a diferentes concentraciones de catalizador NaOH 1.1, 1.3, 1.4 y 2.0 por ciento en peso mostrando rendimientos aceptables de metilésteres de 82.5, 85, 87 y 96 por ciento respectivamente para un tiempo de reacción de un minuto.

Recientemente, Maeda, *et al.* (2010) presentaron la transesterificación de aceites vegetales con metanol en presencia de catalizador KOH usando diferentes solventes como acetona, THF, acetonitrilo, dietil éter, isopropanol, etc. Los solventes mostraron los siguientes nuevos resultados: primero, la formación de metilésteres es completada aun cuando se utiliza pequeñas cantidades de metanol añadido al aceite (4 moles metanol a 1 mol de aceite), catalizador KOH (0.1–0.5 por ciento en peso con respecto al aceite) a temperatura ambiente; segundo, la formación de jabones es insignificante debido al poco uso de catalizador en la reacción; y tercero, la velocidad de separación del metiléster de la glicerina es 10 veces más rápida comprada con el método convencional de agitación mecánica. En el caso de la acetona, la cual no disuelve a la glicerina; la separación de los metilésteres fue también muy rápida debido a la baja viscosidad de la solución metiléster- acetona, así como la gran diferencia de densidades de esta solución. Sorprendentemente la formación de metilésteres no tardó en el método de co-solvente aun cuando se trabaja en presencia de 5 por ciento en peso de agua.

El método de co-solventes podría ser reconocido como una nueva tecnología verde para la producción de biomasa renovable debido a la mínima energía consumida y a la poca generación de residuos.

2.7.4 Método del uso de un reactor continuo gas- líquido.

Un nuevo método de transesterificación en un reactor continuo se ha desarrollado el cual consiste en la atomización de aceite o grasa calientes los cuales se introducen en una cámara de reacción lleno de vapor metanol y catalizador los cuales fluyen en contracorriente. El proceso de atomización aumenta el área de contacto entre el aceite y metanol produciendo unas pequeñísimas gotas de 100 a 200 μm de tamaño de tal manera que además se incrementa la transferencia de masa y calor los cuales son fundamentales para una lograr una reacción rápida. Además, el proceso permite el uso de un exceso muy alto de metanol, ya que a diferencia del proceso por lotes el vapor de metanol puede ser reciclado de vuelta al reactor sin requerir un costoso proceso de separación y energía intensiva. Se ha investigado la transesterificación del aceite de soya con este método para lo cual se determinaron condiciones óptimas de catalizador NaOH 5-7 g L^{-1} de metanol; flujo de metanol 17.2 L h^{-1} ; flujo de aceite 10 L h^{-1} ; y temperaturas 100 - 120°C. En estas condiciones, la conversión de triglicéridos puede lograrse en un 94-96 por ciento en peso (Behzadi & Farid, 2009).

2.7.5 Método con líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas compuestas de aniones y cationes que son líquidos a temperatura ambiente. Los cationes son los responsables de las propiedades físicas de los líquidos iónicos (tales como punto de fusión, viscosidad y densidad) mientras que los aniones controlan estas propiedades químicas y la reactividad (Earle, 2009). Su principal ventaja es que mientras ellos son sintetizados pueden modificarse y adecuarse a las condiciones de reacción requeridas.

Otra gran ventaja de los líquidos iónicos específicamente para catalizar la transesterificación en la producción de biodiesel es la formación de un sistema bifásico al final de la reacción. Este sistema bifásico ocurre porque el líquido iónico insoluble en la fase orgánica permanece en la fase acuosa junto con el alcohol, el catalizador usado y el glicerol producido en la reacción (Gamba, 2008), esto hace que sea más fácil la separación de los productos ya que la fase superior contiene poca cantidad de metanol el cual puede evacuarse aplicando vacío de tal manera que se obtiene biodiesel puro. La fase inferior que contiene metanol, glicerol y el líquido iónico puede lavarse tres o cuatro veces con agua para separar el glicerol con alta pureza o puede obtenerse por simple destilación quedando sólo el líquido iónico puro el cual puede ser nuevamente usado en una reacción (Ver Figura 12).

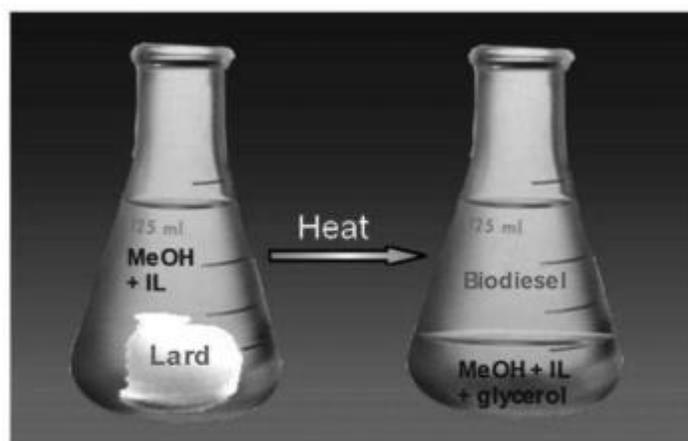


Figura 12: Formación de biodiesel a partir de grasa animal tratada con un exceso de metanol y un líquido iónico ácido

Fuente: Earle, 2009

Entre los diferentes tipos de líquidos iónicos para la catálisis de la reacción de transesterificación del biodiesel el más usado y estudiado es aquel que está compuesto por el catión 1-n-butil-3-metilimidazolio (Andreani & Rocha, 2012).

Muy pocas investigaciones se han desarrollado para investigar las condiciones óptimas de los líquidos iónicos en la producción de biodiesel. Guo *et al.* (2014) en su investigación para descubrir tales condiciones óptimas para la transesterificación de aceite de soja catalizada por líquido iónico con metanol mediante el uso de ultrasonido (24 kHz, 80W) descubrieron que a 60°C bajo irradiación ultrasónica y una relación molar de 14:1 de metanol a aceite se puede lograr un rendimiento de biodiesel superior al 96 por ciento en tan solo 20 minutos en comparación con 5 horas o más utilizando el método convencional. Llegaron a la conclusión de que éste método resultó ser eficiente ya que ahorra tiempo en la producción de biodiesel.

También mencionaron que el líquido iónico tiene una buena reutilización y puede separarse fácilmente del biodiesel mediante decantación simple.

2.7.6 Método de irradiación con microondas.

La irradiación con microondas es una radiación electromagnética con frecuencia en el rango de 0.3-300 GHz y se encuentra entre las ondas infrarrojas y las ondas de radio con longitud de 0.1- 1m. Los hornos microondas comerciales aprobadas para uso doméstico operan a una frecuencia de 2.45 GHz para evitar interferencias con las frecuencias de las telecomunicaciones y teléfonos celulares. Las bandas típicas aprobadas para aplicaciones industriales son 915 y 2450 MHz. Muchos de los experimentos químicos reportados con microondas son llevados a cabo a 2450 MHz (que corresponden a 12.24 cm) ya que esta frecuencia ha sido aprobada mundialmente y está disponible actualmente en equipos de microondas químicos. Una razón es que cerca de esta frecuencia la energía de absorción de las microondas hacia soluciones acuosas es máxima. La interacción de materiales dieléctricos con las microondas conduce a lo que generalmente se describe como calentamiento dieléctrico debido a la polarización de la sustancia. (Gabriel *et al.*, 1998). Hay muchos mecanismos responsables de éste efecto como el electrónico, iónico, molecular (dipolo) y la polarización interfacial (espacio-carga) los cuales causan un supercalentamiento de los materiales de reacción. Si una molécula posee un momento dipolar, cuando es expuesto a la radiación de las microondas el dipolo trata de alinearse con el campo eléctrico aplicado. Desde que el campo eléctrico está oscilando, el dipolo constantemente trata de realinearse para seguir el movimiento. A 2.45 GHz las moléculas tienen tiempo para alinearse con el campo eléctrico, pero no siguen de forma exacta el campo oscilatorio. Esta continua reorientación de las moléculas produce calentamiento como resultado de las fricciones. Si una molécula está cargada, el campo eléctrico del que está

compuesto la irradiación por microondas mueve los iones hacia delante y hacia atrás a través de la muestra mientras estén colisionando. La energía (como resultado de la interacción de las moléculas) tiene una rápida velocidad y suceden en tiempos cortos los cuales no permiten a las moléculas relajarse registrándose una temperatura de reacción mucho mayor que la esperada difícil de ser registrada con exactitud. (Gude *et al.*, 2013).

En la reacción para producir biodiesel generalmente se utiliza el metanol el cual al poseer una alta polaridad es capaz de absorber la irradiación de las microondas y éste al mezclarse con el aceite y catalizador puede mejorar la mezcla de reacción debido a la polarización de los dipolos y a la conducción iónica (Ver Figura 13).

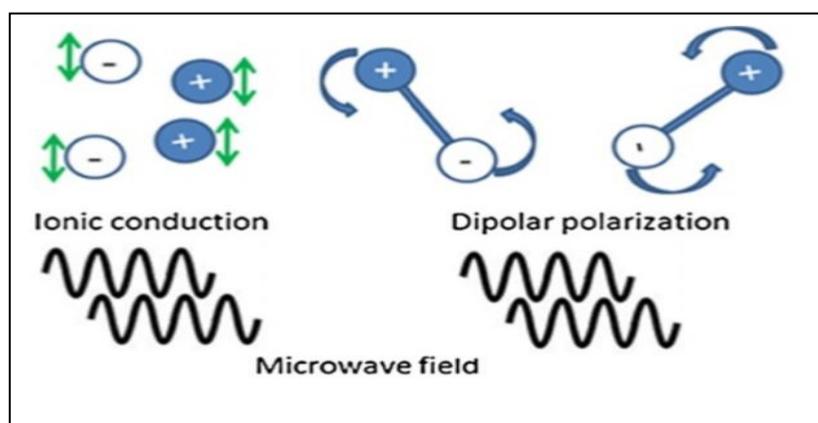


Figura 13: Conducción iónica y polarización dipolar bajo condiciones de microondas
Fuente: Gude *et al.*, 2013

2.7.7 Método de irradiación ultrasónica.

La sonicación o irradiación ultrasónica es otro de los métodos que ha sido estudiada durante los últimos años para producción de biodiesel en donde se usan las ondas de ultrasonido para mejorar lograr altos rendimientos y ahorro de energía. Esta técnica es considerada como parte de las tecnologías de la denominada “Química Verde” concepto desarrollado en 1990 en los Estados Unidos el cual se señala que se deben generar productos, pero de una manera eficiente y sostenible con el medio ambiente (Anastas *et al.*, 2009).

2.7.7.1 El proceso con ultrasonido.

La aplicación de ultrasonido ha suscitado atención a nivel mundial en recientes años debido a su utilidad en el tratamiento de aguas contaminadas, así como en remediación de suelos. Los contaminantes orgánicos persistentes en aguas contaminadas se han visto que han sido

degradados con mayor facilidad al aplicar ondas ultrasónicas para degradar estos compuestos en otros menos tóxicos. (Nandwani *et al.*, 2015)

Ultrasonido son ondas de sonido que pueden ser transmitidas a través de cualquier sustancia elástica durante la cual el campo de sonido es aplicado en un medio dado (gas o líquido), originando colisiones moleculares debido al cambio de presión de sus alrededores. En un espacio dimensional las interacciones moleculares pueden ser entendidas como una continua colisión entre dos moléculas adyacentes que simulan a unas "bolas de billar" golpeándose unas con otras en una línea. Las moléculas retornarán a su posición de reposo original después de haber sido desplazados por el avance de las ondas, el fenómeno que causa tales efectos se denomina cavitación ultrasónica donde se observa la formación, crecimiento y el colapso implosivo de burbujas (se eleva la temperatura y presiones en un corto tiempo) en el líquido irradiado con ultrasonido (Suslick, 1989). El colapso de las burbujas producidas por cavitación da lugar a microcorrientes acústicas o a la formación de pequeños remolinos los cuales aumentan la transferencia de masa y calor en el líquido y causan una gradiente de velocidad que resulta en tensiones de cizallamiento. El ultrasonido puede ser producido a través de diferentes maneras siendo el más popular el uso de una sonda ultrasónica (el cual no se utiliza para limpieza de materiales como si lo hace el baño ultrasónico) el cual genera disrupción celular, emulsificación y homogenización de materia biológica producto de fenómeno de cavitación. La Figura 14 muestra los diferentes instrumentos capaces de generar ondas ultrasónicas.

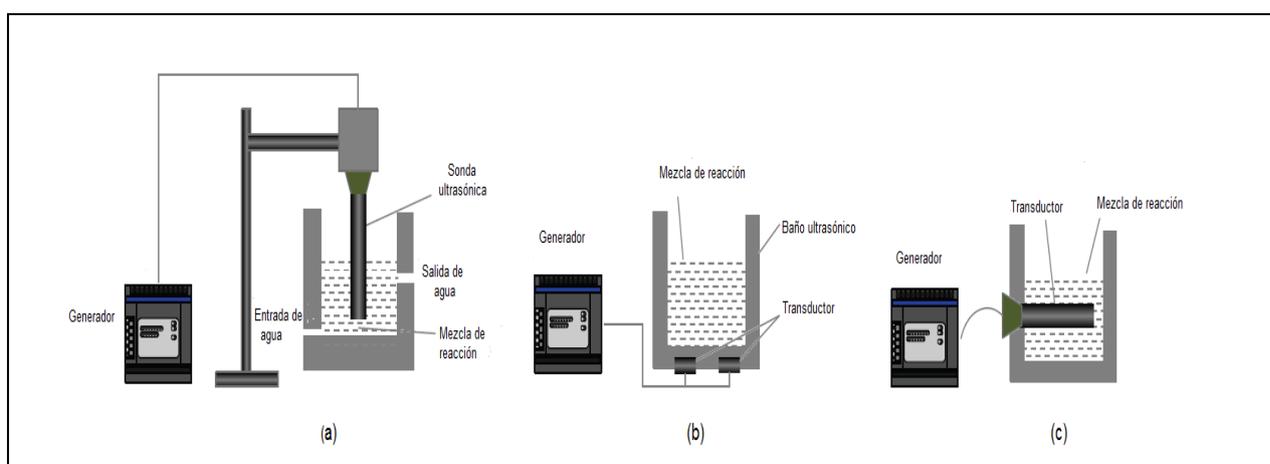


Figura 14: Configuración de un reactor sonoquímico
(a) Sonda ultrasónica, (b) Baño ultrasónico y (c) Sonda Ultrasónica longitudinal
Fuente: Csoka *et al.* 2011

La palabra cavitación tiene su origen en la palabra latina “cavus” que significa “hueco” en castellano, éste término fue acuñado por primera vez por R.E. Froude. Entonces la cavitación es la formación de un “hueco” en un líquido, fenómeno observado cuando a dicho líquido se le irradia con ondas ultrasónicas de baja frecuencia lo que da lugar a la formación, crecimiento e implosión de burbujas lo que conlleva a un calentamiento intenso y elevación de la presión en el medio en un corto tiempo (aproximadamente a 5000 °C y 50 MPa). El crecimiento de las burbujas en el medio puede ocurrir a través de los siguientes mecanismos: con una alta intensidad de baja frecuencia ultrasónica (20 kHz) en donde la cavitación en el núcleo puede crecer rápidamente por efectos inerciales y esto se logra con una sonda ultrasónica y con baja intensidad de alta frecuencia (> 50 kHz) en la cual la cavitación también puede provocar el crecimiento de las burbujas, pero muy lentamente, este proceso es llamado difusión rectificada, esto sucede porque el área de la superficie para cavitación es ligeramente más grande durante la expansión que la compresión (Shchukin *et al.*, 2011), otro mecanismo si se requiere trabajar con frecuencia alta es mediante el uso de un transductor por ejemplo los baños ultrasónicos que son adecuados para ello y mayormente se han utilizado para limpieza de metales.

La generación de las burbujas en un sistema de reacción heterogéneo líquido-líquido que trabaja con ondas ultrasónicas produce dos efectos: físico, como es la emulsificación donde las microturbulencias generadas por el movimiento radial de las burbujas crean una mezcla íntima de los inmiscibles reactantes y el efecto químico en el cual la reacción química sería acelerado por los radicales H•, OH• que son producidos durante el colapso transitorio de las burbujas. Es así como el área interfacial entre los reactantes es el que provoca que la velocidad de reacción sea rápida (Salamatina *et. al*, 2013).

La activación cavitacional en sistemas heterogéneos principalmente se produce por efectos mecánicos. La cavitación puede ser clasificada como cavitación temporal y cavitación estable dependiendo del conjunto de parámetros operativos y la constitución del medio líquido. La cavitación temporal se debe generalmente a cavitaciones llenas de gas o vapor producidas por una intensidad ultrasónica mayor de 10 W/cm². Las burbujas formadas por la cavitación estable contienen gas a intensidad ultrasónica de 1-3 W/cm² (Chang, 2015). El cambio dinámico de las burbujas de acorde con las ondas ultrasónicas se muestra en la Figura 15.

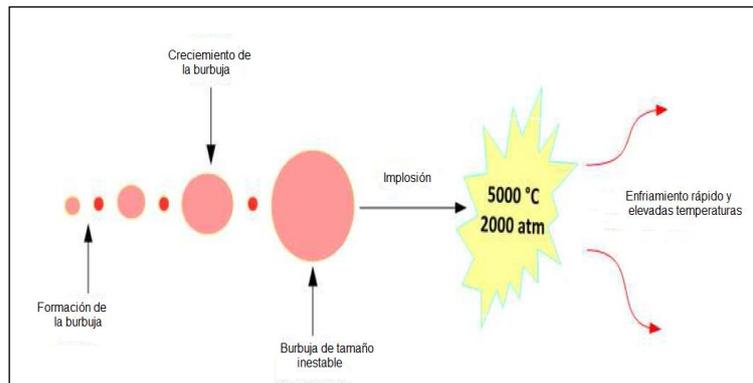


Figura15: Esquema del fenómeno de cavitación

Fuente: Saéz- Bastante, 2015

2.7.7.2. Componentes de un sistema ultrasónico y variables del proceso.

Un sistema ultrasónico está constituido por tres componentes: Generador, el convertidor o transductor y la sonda. El generador transforma una línea de voltaje estándar (50 o 60 Hz) a energía eléctrica de alta frecuencia. Posteriormente este voltaje es aplicado a un transductor electromecánico que convierte la energía eléctrica en vibraciones mecánicas las cuales pueden incrementar su amplitud (si se requiere utilizando un amplificador o *booster*). El último componente del sistema es la sonda, el cual tiene una variedad de tamaños y formas los cuales dependen de sus aplicaciones. La amplitud pico a pico puede estimarse multiplicando los cuatro factores de la pila ultrasónica, es decir, el porcentaje de amplitud del controlador y la amplitud nominal del convertidor con la ganancia del amplificador o *booster* (Ver Figura 16).

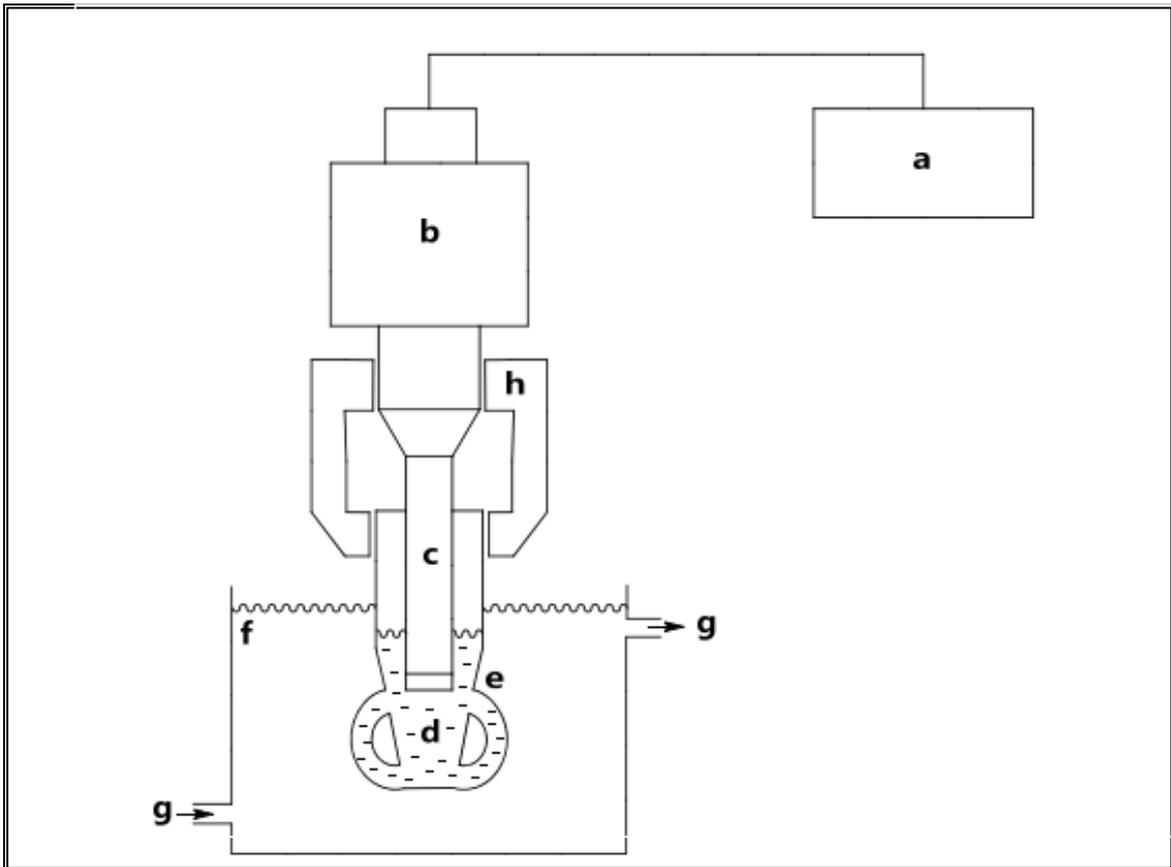


Figura 16: Diagrama esquemático de un sistema sonoquímico

(a) Generador/amplificador ultrasónico; (b) Transductor piezoeléctrico; (c) Sonda/micro-tip; (d) Muestra líquida; (e) Celda de enfriamiento/recipiente para la muestra; (f) Baño de enfriamiento; (g) Conexiones a la termocupla; (h) Soporte del equipo.

Fuente: Li, 2014

El proceso de sonicación depende principalmente de las siguientes variables:

- ❖ **Frecuencia.** El incremento de la frecuencia ultrasónica puede aportar gran energía y una mayor distribución de la intensidad del sonido la cual conduce a una reacción con transferencia de masa en el sistema, pero se ha visto que la cavitación es más difícil de inducir cuando se trabaja a altas frecuencias esto debido a que la cantidad de tiempo disponible en la mitad del ciclo de la rarefacción es pequeña y hay menos tiempo para el crecimiento de la burbuja. Por consiguiente, la pared de la burbuja del núcleo gaseoso por ejemplo tiene que ser expandido rápidamente en el menor tiempo disponible. Esto significa que la amplitud de una onda ultrasónica necesita ser más alta por ejemplo altas intensidades acústicas y presiones deben usarse. Como ejemplo se ha encontrado que se necesita diez veces más energía para inducir una cavitación en agua a 400 kHz que a 10 kHz de frecuencia (Mason, 1989).

❖ **Energía de sonicación y amplitud.** El proceso de sonicación está fuertemente influenciado por el nivel de energía, así como su intensidad que afecta directamente al fenómeno de cavitación. Sin embargo, a cualquier nivel de energía y prolongando tiempo de reacción no mejora la liberación de componentes en una matriz sólida como por ejemplo al determinar el contenido de azúcares de una determinada biomasa. La excesiva sonicación puede hacer que un proceso sea costoso y pueda dar lugar a la formación de subproductos. La energía de sonicación influye en el número de burbujas de cavitación producidas, su ciclo de vida y en la presión de implosión. En un tratamiento de sonicación la energía de sonicación y el tiempo de procesamiento son inversamente proporcionales. Por lo tanto, aumentar la energía de sonicación podría acortar el periodo de irradiación requerido para un determinado proceso. El proceso de sonicación también puede verse afectado negativamente a altos niveles de energía de sonicación ya que se pueden formar un gran número de burbujas cerca de la punta del transductor las cuales impedirán la transferencia de energía hacia el medio líquido.

Con respecto a la amplitud la cual se refiere a las ondas de sonido y se define como la distancia entre picos adyacentes de dichas ondas, un incremento de la amplitud de sonicación ha sido asociada con la mejora en el rendimiento de azúcares de frutos de aceite de palma, pero contradictorios efectos han sido reportados. A baja amplitud ultrasónica se han generado también rendimientos altos de proteínas y azúcares por unidad de energía comparados con la sonicación a alta amplitud (Muhammad, *et. al*, 2013).

❖ **Tiempo de sonicación.** El tiempo de sonicación afecta directamente a un ciclo de producción. El incremento en el rendimiento de una reacción logra darse en los primeros minutos para que al avanzar el tiempo éste disminuya o logre ser estable. La concentración del producto logra aumentarse a medida que incrementa el tiempo de reacción llegando un momento en el cual se favorecerá la reacción inversa en reacciones reversibles como en la transesterificación.

Es posible que al irradiar ondas ultrasónicas en el proceso de transesterificación el tiempo de reacción puede disminuir debido al efecto de la cavitación donde se observa aumento de temperatura y características de alta frecuencia de oscilación. El tiempo de reacción y el rendimiento no llegan a ser proporcionales sin

embargo la tendencia llega a ser estable después del incremento primero y luego la disminución del tiempo (Zhao, *et. al.*, 2017).

Debido a que los tiempos resultan ser menores en procesos sonoquímicos hay un ahorro de energía. Saéz-Bastante (2015) midió la demanda de energía consumida para procesos de producción de biodiesel convencional y usando ultrasonido dando como resultados que la energía requerida por una sonda ultrasónica dio como promedio 75 watts, mucho menor que una agitación con calentamiento propia del método convencional en el cual fue necesario 105 watts. Tomando en cuenta el tiempo de reacción de sonicación este es significativamente bajo comparado con la transesterificación convencional.

- ❖ **Temperatura de reacción.** Las reacciones asistidas por ultrasonido exhiben la ventaja que no requieren calentamiento externo ya que las vibraciones con una frecuencia producen calentamiento aumentando así también la energía ultrasónica. La energía es continuamente transmitida a la mezcla de reacción; por lo tanto, esta mezcla irá incrementando su temperatura. En general la dinámica de la irradiación ultrasónica aparentemente no se ve afectada por cambios de temperatura entre 20-60°C, en cambio altas temperaturas puede ser contraproducente. El colapso de las burbujas cavitacionales o implosión durante la fase de compresión de la sonicación puede ser muy rápidas debido al incremento de la temperatura de operación asociado a la generación de choque de las ondas que son las responsables de sus efectos. Un incremento de temperatura reduce la solubilidad de los gases en el líquido (Muhammad *et. al*, 2012).
- ❖ **Ciclo de trabajo.** Es otro parámetro importante en la operación con ultrasonido, ya que afecta en los costos del proceso, así como en el rendimiento. El ciclo de trabajo es definido como la fracción de tiempo durante el cual está en funcionamiento el ultrasonido. Un ciclo de trabajo de 10 por ciento por ejemplo corresponde a la radiación ultrasónica de 1 segundo seguido por el resto de tiempo 9 segundos (sin irradiación ultrasónica), esto es recomendable en procesos biológicos cuando se trabaja con enzimas a las cuales se les quiere reducir su posible desactivación debido a la continua irradiación.

Para transesterificación se ha investigado que se puede trabajar con ciclos de trabajo entre 40-70 por ciento (más altos ciclos de trabajo no se usan debido a

problemas que puedan ocasionar al equipo y que son recomendaciones dadas por el fabricante) pero con 60 por ciento se logra obtener el mayor rendimiento, ciclos de 70 por ciento no mostraron incremento en rendimiento. También se comprobó que la irradiación en modo continuo puede causar erosión de la punta, así como producir alta energía en la operación comparado al modo pulsado (Preeti & Gogate, 2015).

Se ha reportado que la irradiación ultrasónica en modos pulsado y continuo a una particular intensidad tiene rendimientos similares (Pan, *et. al.*, 2011). Por lo tanto, se estableció que el modo *ON/OFF* debe tener una adecuada duración dependiendo de la aplicación y el rendimiento esperado. Un innecesario incremento de tiempo en el modo *ON* puede resultar en el sobrecalentamiento del equipo y un innecesario gasto de la energía eléctrica que afectarán los costos de la operación.

- ❖ **Naturaleza del medio líquido.** El metanol y etanol son los principales solventes usados en ultrasonido para transesterificación de aceites, sin embargo, se ha reportado el uso de otros solventes de cadena corta (C_3 - C_4). La reactividad de los alcoholes decrece con el incremento del número de carbonos de su molécula. Alcoholes más ácidos reaccionan más rápido con catalizador básico para formar alcóxidos, mientras que los alcoholes secundarios y terciarios reaccionan lentamente debido al impedimento estérico de sus moléculas. Colucci, *et al.* (2005) reportó que el metanol y etanol producen biodiesel con mayor rendimiento (99 por ciento) comparado al 1 butanol (92 por ciento) y 2 propanol (25 por ciento). También Hanh *et. al.* (2009) reportaron más alta conversión de la trioleína con metanol y etanol que con alcoholes superiores (C_3 – C_{10}) y poca conversión con alcoholes secundarios (C_3 - C_8).

De otro lado el incremento de la longitud de la cadena incrementa la miscibilidad entre aceite y alcohol mejorando la velocidad de la reacción, pero dificultando la separación de las fases cuando se forman los esteres metílicos.

La irradiación ultrasónica ha permitido hacer investigaciones en diferentes campos tanto de naturaleza física como emulsificación, desgasificación, cristalización, limpieza de superficies metálicas, disrupción celular, aglomeración, unión de partículas, extracción entre otros, y de naturaleza química considerado como energía limpia por tener la habilidad de acelerar reacciones químicas, disminuyendo de esta manera el uso de solventes y

catalizadores, por ejemplo, en biorefinerías competitivas, degradación de contaminantes en aguas residuales, preparación de nanopartículas, degradación de polímeros y más (Luo *et al.*, 2014).

Muchos investigadores creen que el efecto físico del ultrasonido en la formación de una fina emulsión de líquidos inmiscibles como metanol y aceite (para la producción de biodiesel) es el responsable de la aceleración de la reacción de transesterificación (Veljkovic *et al.*, 2012). Un modelo de sistema para producción de biodiesel se muestra en la Figura 17.

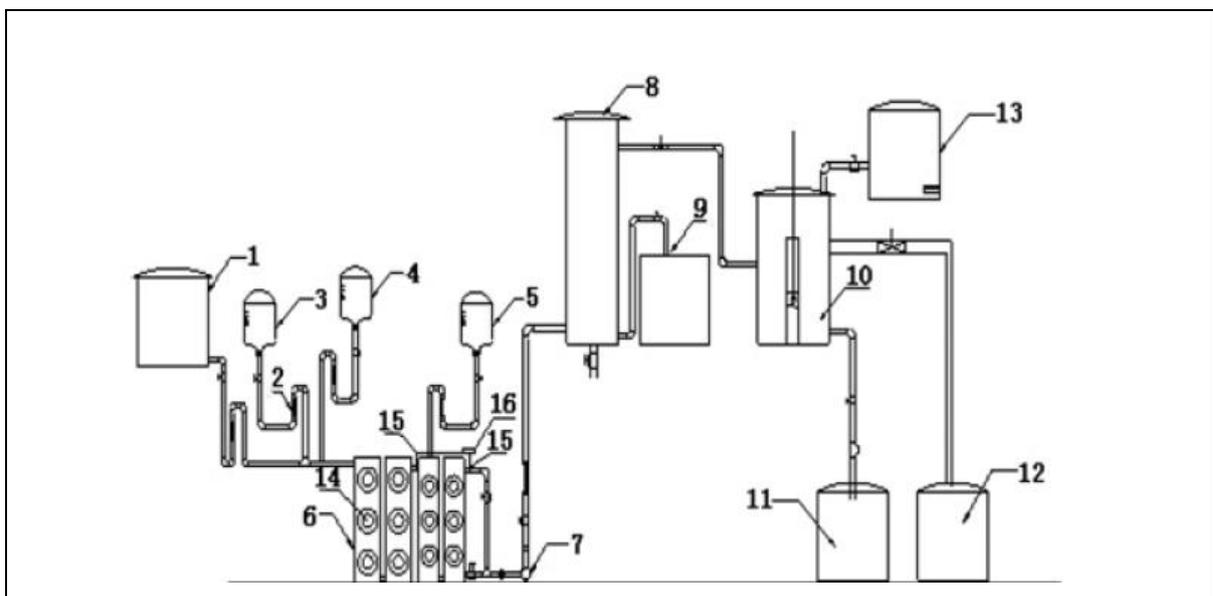


Figura 17: Sistema del proceso batch de producción de biodiesel con un reactor ultrasónico

Fuente: Zou, HS. & Chai, J. (2017)

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Aceite | 9. Tanque de glicerina cruda |
| 2. Flujómetro | 10. Tanque de lavado. |
| 3. Tanque de metanol | 11. Tanque con agua residual |
| 4. Catalizador: Ácido sulfúrico | 12. Tanque de Biodiesel crudo |
| 5. Tanque de solución de metóxido | 13. Tanque de agua caliente |
| 6. Reactores ultrasónicos | 14. Transductor |
| 7. Bomba para aceite | 15. Electrodo de pH |
| 8. Tanque de decantación de glicerina | 16. Registrador |

2.7.7.3. Ventajas y desventajas de usar un procesador ultrasónico en reacciones químicas.

Ventajas:

- ❖ La energía ultrasónica liberada por la sonda está directamente relacionada a la magnitud de vibración de su punta o tip y ésta puede ser rápidamente controlada por la potencia de entrada del transductor de tal manera que se sabe la cantidad de energía del sistema. Una máxima potencia puede ser lograda (W/cm^2).

- ❖ La transmisión ultrasónica de la punta hacia la sonda opera a una moderada potencia suficiente para mezclar los materiales a reaccionar.
- ❖ Modernos procesadores ultrasónicos tienen facilidad para generar pulsaciones los cuales se pueden programar durante fracciones de segundos dando así tiempo para que la muestra se pueda enfriar durante éstas pulsaciones ultrasónicas.
- ❖ Con estos sistemas la sonda puede ser programado para lograr un óptimo funcionamiento. Esto es muy importante para la reproductibilidad de los resultados. Existen actualmente modernos equipos que normalmente cuenta con un regulador automático de frecuencia.

Desventajas:

- ❖ Como todos los equipos que operan con transductores piezoeléctricos su óptimo desempeño es obtenido a frecuencias fijas. Para muchas sondas comerciales la frecuencia es de 20 kHz y se cree que es posible que alcancen mayores frecuencias (40 o 80 kHz), la disipación de la potencia a estas frecuencias puede ser reducida. Para el funcionamiento correcto a diferentes frecuencias es necesario adquirir sistemas con amplificador para requerimientos individuales.
- ❖ En los baños ultrasónicos no hay un preciso control de la temperatura a menos que se tomen las precauciones como el uso de reactores diseñados para el ultrasonido con enfriamiento de agua donde la temperatura se puede monitorear.
- ❖ Debido a la alta intensidad de irradiación cerca a la punta es posible que se produzcan radicales libres que pueden interferir con el normal curso de la reacción.
- ❖ La cavitación es la fuente de la activación química pero también suele ser la fuente de un problema común que es la erosión de la sonda y la punta.
- ❖ Si la sonda se usara para hacer reacciones con reflujos, con atmósfera inerte o presiones por arriba o debajo de las ambientales entonces es necesario que se cuenten con sellos especiales.
- ❖ Estos sistemas son generalmente adecuados para reacciones batch a pequeña escala, sin embargo, mayores volúmenes pueden ser tratados usando muchas sondas.

2.8 COSTOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Los precios de los aceites vegetales son generalmente altos, así como los costos de producción de biodiesel debido a que se necesitan producir grandes volúmenes y para ello se requiere materia prima como aceites vegetales que son comestibles en su mayoría generando problemas en su abastecimiento y competencia con las industrias como la alimentaria. Algunos países como es el caso de Perú se ha visto en la necesidad de importar biodiesel de países como Argentina para de esta manera cumplir con la normatividad vigente.

Una alternativa a los aceites vegetales es el uso de aceite vegetal ya usado en restaurantes, centros de comida rápida y en los mismos hogares. Se han llevado muchos estudios de la factibilidad del uso de aceite vegetal reciclado para la producción de biodiesel con rendimientos aceptables teniendo en consideración en su producción la etapa de pretratamiento y la dosificación de catalizador y metanol. Pal y Kachhwaha (2013) lograron un alto rendimiento de biodiesel de 89.8 por ciento a partir de aceite vegetal reciclado y metanol (relación molar 1:6) con una determinada cantidad de catalizador de hidróxido de potasio (KOH).

Otro factor crucial que determina los costos de producción es el método de producción siendo el método convencional de agitación mecánica el que se completa en por lo menos 2 horas para lograr producir biodiesel con rendimientos aceptables.

Otra de las técnicas es el de la sonicación la cual usa una baja frecuencia de irradiación ultrasónica para crear burbujas en la mezcla de reacción propiciando que la reacción se lleve a cabo de manera más rápida ya que hay un incremento de la interacción entre los reactantes (Mason, 1999). Las burbujas producidas por cavitación poseen altas temperaturas y presión las cuales ayudan a acelerar la reacción (Gogate & Kabadi, 2008; Gogate, 2007). Esta técnica reduce significativamente el tiempo de conversión de biodiesel favoreciendo la transferencia de masa. Sin embargo, esta técnica es costosa comparado al método convencional de agitación mecánica debido a los costos de los equipos.

Existen muchos estudios que se están llevando en curso en diferentes lugares para simplificar y economizar el método de producción de biodiesel con ultrasonido tales como aquellos que se llevan a cabo en el diseño de reactores sonoquímicos para lograr mayores rendimientos y menor tiempo de reacción (Gole & Gogate, 2011; Maddikeri, Pandit & Gogate, 2012).

Para un análisis económico se han realizado muchos trabajos en la producción de biodiesel con aceites vegetales puros más existen pocos estudios donde se haya tomado en consideración a los aceites vegetales reciclados, por ejemplo Lopes, Neto, Mendes & Pereira (2013) investigaron la factibilidad económica de la producción de biodiesel con macauba (*Acrocomia aculeata*) en Brasil a diferentes combinaciones de catalizador KOH y metanol comparado con un catalizador enzimático, ellos reportaron siete escenarios para determinar la rentabilidad de los precios de venta sin embargo estos precios y otros parámetros variaron en cada caso. En otro trabajo Lopes, Steidle Neto & Martins (2011) llevaron a cabo una simulación de la producción de biodiesel con diferentes materias primas para ello desarrollaron un software denominado SIMB-E con el cual determinaron la viabilidad del proceso considerando índices económicos como valor presente neto (VPN), relación costo-beneficio, tiempo de retorno de capital y la tasa interna de retorno (TIR). Zhang *et al.* (2003) también hicieron un análisis económico de la producción de biodiesel a partir de aceite reciclado con el método de agitación mecánica y lo compararon con el aceite vegetal puro de canola considerando el uso de catalizadores ácido, básico y catalizador enzimático para la transesterificación y sobre esta base realizaron un análisis de sensibilidad para identificar los factores que son más importantes para la comercialización de biodiesel y determinaron que el proceso con aceite vegetal reciclado era más factible económicamente debido al menor costo de fabricación, la alta tasa interna de retorno (TIR) y el bajo precio de equilibrio. Hussain *et.al* (2016) hicieron un estudio económico de la factibilidad de producción de biodiesel para las naciones de los Emiratos Árabes Unidos, grandes productores de petróleo. Para su estudio utilizaron como materia prima aceite vegetal reciclado de hogares y restaurantes procesados con metanol (relación molar aceite/metanol 6:1) y catalizador básico (NaOH al 1 por ciento en peso) y compararon el método convencional y el de sonicación bajo siete escenarios donde se consideraban factores como incentivos a la materia prima (en este caso al aceite reciclado), métodos de producción como el convencional y el ultrasónico, subsidios, consumo de energía, rendimiento de la producción y escala de producción, entre los cuales se mostró la mejor opción técnico -económico capaz de ayudar en la toma de

decisión del mejor proceso de producción. En cada escenario se calculó el precio de venta mínimo en el cual el proyecto quebraría para un periodo de tres años.

Los autores encontraron que las principales diferencias entre los escenarios radican en el precio del aceite y el método de transesterificación. En cada caso se calcularon y analizaron el precio de venta, la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN). El VAN fue calculado para un tiempo de vida del proyecto de 15 años.

Para las condiciones experimentales de los métodos de producción el método convencional de producción de biodiesel se trabajó con un reactor tipo batch (lotes) de 150 galones de capacidad con un mezclador estático. Este reactor fue capaz de producir 150 galones con las cantidades de metanol y catalizador señalados anteriormente en un tiempo de 16 horas. Para la transesterificación por sonicación el equipo fue del tipo flujo de celda con Hielscher UP500HDT que trabaja con una potencia nominal de 500 W y 20 kHz de frecuencia y cuya velocidad de flujo de procesamiento es de 2L/min (Ver Figura 18).

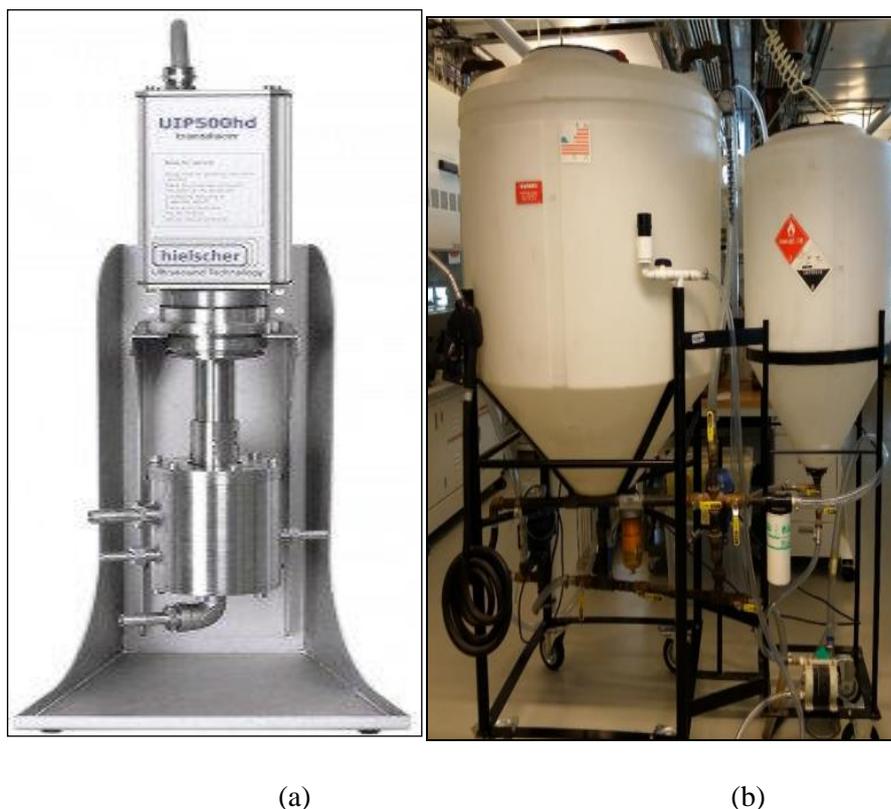


Figura 18: Equipos para determinación de costos de producción de biodiesel
(a) Procesador ultrasónico Hielscher UIP500HDP y (b) reactor batch para el método convencional
Fuente: Hussain *et al.* (2016)

En todos los escenarios se observó que no hay ganancias en el primer año de operación debido a los gastos de capital incurridos, los beneficios comienzan el segundo año y el proyecto supera la inversión de capital en el tercer año después de que hay un beneficio completo. Los gastos de capital y operación fueron los más altos para el escenario donde se procesa con ultrasonido debido al costo del equipo y los costos asociados a la electricidad. Se incurrió en el menor gasto de capital y costo en los escenarios cuando además se toma en cuenta el subsidio.

En términos de precio de venta, el requisito de precio de venta más alto fue para los escenarios con el método convencional comparado con el método ultrasónico que a pesar de mayores gastos (capital y operación) su precio de venta requerido fue menor debido al aumento en el volumen de su producción. Esto demuestra que a pesar de que la sonicación es una opción cara el volumen de su producción adicional y su tamaño compacto en cuanto a una superficie más pequeña lo hace económicamente más beneficioso que el método convencional. La capacidad de sonicación para reducir el tiempo del proceso también es un beneficio importante lo que aumenta el volumen neto de producción y admite la comercialización a gran escala (Manickam, Arigela & Gogate, 2014). En todos los escenarios, la exclusión del precio del aceite vegetal reciclado dio lugar a precios de venta más bajos ya que gran parte de los costos de operación se debió a la adquisición de la materia prima; por lo tanto, el costo de ésta se podría tomar como costo cero ya que es un producto de desecho del que la gente se quiere deshacer. En caso de los restaurantes se determinó que estos podrían ser recompensados una vez que el proyecto se establezca y se empiece a obtener ganancias suficientes.

Referente al precio de venta del biodiesel más cercano al precio de diésel se compararon los escenarios y resultó que el escenario donde se procesó con ultrasonido y con subsidio obtuvo un precio de venta similar al diésel lo que demuestra que a medida que la escala de producción aumenta el precio de venta será menor.

Por otro lado, se determinaron los valores del VAN y TIR para el proyecto. Teniendo en consideración una tasa de interés del 4 por ciento se notó que el VAN del escenario donde se procesó con el método convencional y con incentivo a la materia prima era mayor que los otros escenarios debido al mayor precio de venta de biodiesel el cual permite obtener mayores ingresos anuales al proyecto. El escenario del proceso con sonicación fue el que

obtuvo un VAN más cercano al escenario del método convencional pese a tener menores precio de venta de biodiesel, pero un VAN más alto debido a los bajos gastos de operación. Se pudo notar que a pesar que los gastos de capital del escenario de sonicación son más altos que el escenario del método convencional debido a la adquisición de los equipos su valor de VAN es menor pero aún siguen siendo competitivos ya que la sonicación brinda beneficios adicionales como la reducción del tiempo de producción del biodiesel.

En general el proyecto es más deseable cuando se obtiene una mayor tasa interna de retorno (TIR) la cual se nota que no difieren en mucho en todos los escenarios; sin embargo, el escenario con el método convencional mostró un mayor valor de TIR indicando ser el más rentable pero la restricción surge en el precio de venta del biodiesel que es aproximadamente tres veces el precio de diésel de petróleo.

Otro de los elementos cruciales en el estudio económico son los subsidios y el subsidio más alto fue requerido para el escenario del método convencional debido a los altos precios de venta de biodiesel, así como a los altos gastos de capital y operación.

El subsidio más bajo fue del escenario con sonicación y a mayor escala de producción por el bajo precio de venta haciendo que este método sea altamente favorable con respecto a los otros escenarios.

Finalmente los autores (Hussain *et al.*, 2016) también señalan que al ser evidente el estudio económico y al optimizar los procesos aun es necesaria la ayuda con subsidios por parte del gobierno quien también se beneficiará ya que puede obtener ganancias, usar este biocombustible en el parque automotor cuando los precios con el diésel de petróleo sea comparables reduciendo de esta manera los gases del efecto invernadero y contribuyendo al tratamiento de los residuos como son los aceites vegetales los cuales se desechan en los sistemas de drenaje dificultando su disposición final.

2.9 SUBPRODUCTO DE LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL: GLICERINA

La glicerina o glicerol es un subproducto generado de la reacción de transesterificación para obtener el biodiesel, se encuentra emulsificado con jabones, metanol, ácidos grasos libres y agua. El metanol puede ser recuperado mediante un sistema de destilación, los jabones servirán como base para la industria farmacéutica.

Al analizar mediante FTIR una muestra de glicerina comercial se debe detectar los picos característicos de absorción que representan a sus grupos funcionales (Ver Tabla 11).

Tabla 11. Bandas de absorción en el espectro para una muestra de glicerina comercial

| Numero de ondas cm^{-1} | Grupo funcional característico |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 920 | O-H |
| 1100 | C-O (alcohol 1°) |
| 1450 | C-O(alcohol 2°) |
| 1400-1460 | C-O-H |
| 1650 | H-O-H |
| 2100 | C-O |
| 2880-2930 | C-H |
| 3350 | O-H |

Fuente: Kongjao, 2010

La glicerina cruda obtenida dependerá de la materia prima utilizada y el proceso llevado a cabo, la cual debe ser purificada (por encima del 60 por ciento en peso de contenido de glicerol) para ser utilizada en industrias que no sean la farmacéuticas ni alimentaria debido a regulaciones tanto en USA como en la Unión Europea. Su valorización radica que su producción a bajo costo proviene de la industria del biodiesel más aún si se aplican métodos de producción más eficientes donde se obtenga mayor calidad de glicerina los cuales pueden compararse con la glicerina proveniente de la industria de jabones, producción de ácidos grasos libres y glicerina sintética las cuales tienen múltiples aplicaciones en el mercado (Ver Figura 19).

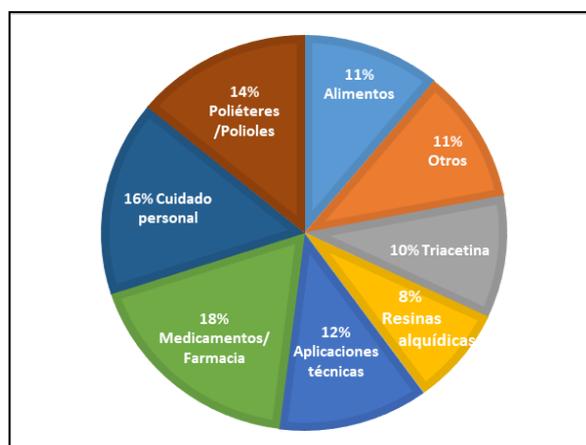


Figura 19: Diversos usos de la glicerina en el mercado
Fuente: Lin *et al.*, 2013

2.9.1 Conversión química de la glicerina.

Hoy en día un área muy interesante para investigación es la conversión de glicerina en productos con alto valor ya sea mediante conversión química o bioquímica (utilizando diferentes microorganismos).

A partir del año 2004 fecha en que el Departamento de Energía (“DOE” por sus siglas en Inglés) de los Estados unidos publicó por primera vez la lista de “Los top 10 de sustancias químicas de interés con alto valor económico” la glicerina se ha mantenido como uno de los que destaca ya que debido a que posee tres grupos hidroxilos y reactividad, hay una gama de productos a obtener por ejemplo oxidaciones, generación de hidrógeno, procesos catalizados con ácidos (eterificaciones, esterificaciones), deshidrataciones y oligomerizaciones pueden ser diseñados para obtener productos de interés para las industrias de polímeros, agroquímicos, farmacéutica entre otros (Ver Figura 20).

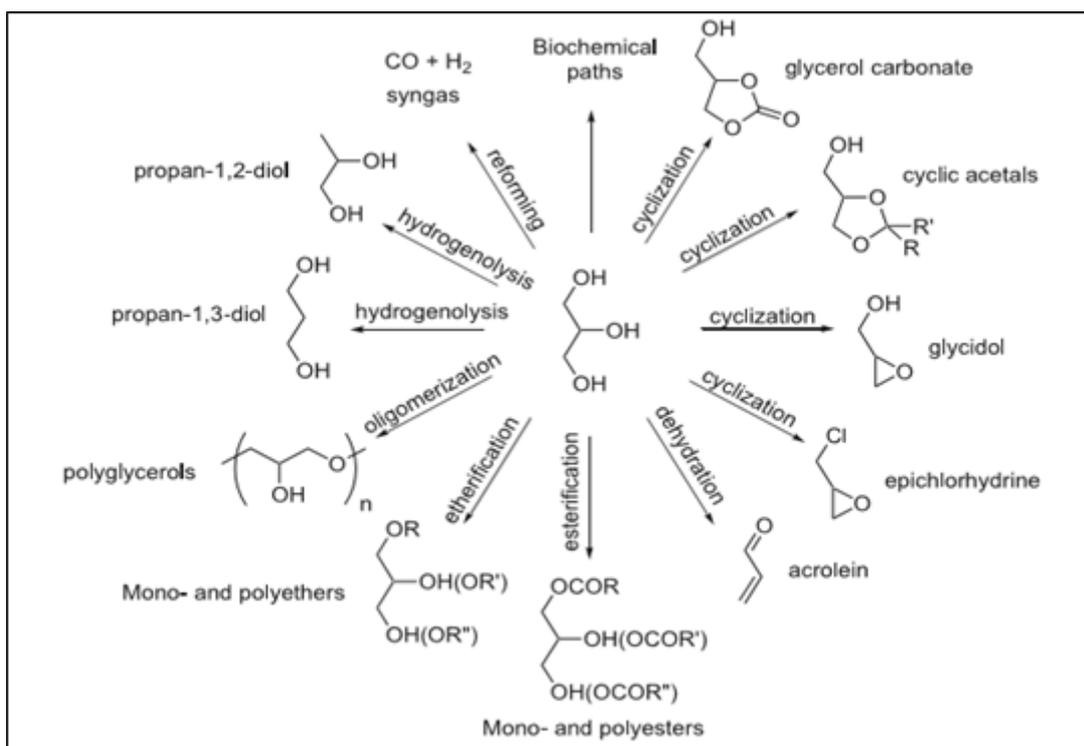


Figura 20: Esquema de las principales rutas sintéticas para la valorización de la glicerina

Fuente: Len & Luque, 2014

2.9.2 Otras aplicaciones de la glicerina.

La glicerina además de los usos ya señalados está siendo hoy en día usada para el control de polvo en ciudades afectadas por el material particulado (PM) producto de la geografía de la

zona y las actividades antropogénicas. Para ser considerado como buen agente dispersante necesita tener máximo 3 por ciento de metanol si proviene de la producción de biodiesel (por encima de estos valores glicerina-metanol puede ser considerado tóxico e inflamable), y su uso puede ser solo o en forma de disolución acuosa, pero para que sea ambientalmente aceptado como dispersante de polvo se deben hacer estudios de ésta y sus componentes para así lograr reducir los costos de producción de biodiesel por el valor añadido de este subproducto. A pesar de las limitaciones de glicerina como dispersante hoy en día se ven muchas aplicaciones de la glicerina como su uso como co-substrato para digestión anaerobia, en combustión en máquinas que generan calor y energía, como aditivo en cementos o como co-substrato para biorreactores de fermentación.

También la glicerina está siendo investigada para usarla como un solvente para catálisis, síntesis orgánica, síntesis inorgánica y en la química de materiales, siendo considerado como un solvente sostenible por la “Química Verde” debido a las propiedades que presenta como baja toxicidad, alto punto de ebullición y buena biodegradabilidad. Una de las ventajas del uso de la glicerina como solvente se debe a que las reacciones químicas pueden ser llevadas a altas temperaturas comparadas con aquellas donde se usan solventes con bajos puntos de ebullición, por lo tanto, se espera la aceleración de las reacciones o el progreso de diferentes rutas sintéticas. Como una de las desventajas que ha de tomarse en cuenta de la glicerina es la reactividad química de los grupos hidroxilos. Como una simple idea, el glicerol puede ser usado en lugar de alcoholes convencionales como metanol, etanol, etilenglicol, etc. Sin embargo, no solo se debería usar la glicerina como una alternativa a solventes convencionales de alcoholes también se toma en cuenta la efectividad para mejorar la velocidad de las reacciones, su selectividad y rendimiento de productos (Thanh *et al.*, 2012).

2.10 FACTORES DE SOSTENIBILIDAD PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

En recientes años conjuntamente con la investigación de nuevas técnicas en la industria de biocombustibles, se han venido desarrollando esfuerzos para lograr la producción de biodiesel de una manera amigable con el medio ambiente y que asegure su sostenibilidad, para lograr cumplir con este objetivo se han adoptado principios señalados por la “Química Verde” y la “Ingeniería Verde”. Estos dos conjuntos de principios están orientados principalmente al diseño y optimización de reacciones químicas con respecto a los materiales, energía, reducción de residuos y la viabilidad económica. Estos principios

también se centran en el uso de sustancias menos tóxicas y peligrosas de tal manera que se pueda trabajar de manera segura.

Estos principios se aplican comúnmente para evaluar rendimientos de reacciones individuales, procesos químicos y diseño de rutas químicas en diferentes disciplinas de la Ingeniería Química, y en Química y Procesos.

El concepto de “Química Verde” fue introducido por primera vez por Anastas y Warner quienes señalaron doce principios que controlarían los procesos químicos los cuales se señalan a continuación (Anastas *et al.*, 2009):

- **Prevención:** Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos después de que estos se hayan formado.
- **Economía del átomo:** Métodos de síntesis deberían ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales a usarse en el proceso para obtener el producto final.
- **Reducción en la síntesis de sustancias químicas peligrosas:** Como sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y producir sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
- **Desarrollar productos seguros:** Los productos químicos deberían ser diseñados para lograr su función deseada y al mismo tiempo minimizar su toxicidad.
- **Eliminar o hacer seguros los disolventes u otros auxiliares de reacción:** El uso de sustancias auxiliares (como solventes, agentes de separación, etc.) deberían ser innecesarios como sea posible y además deben ser inocuos cuando se usen.
- **Minimizar / optimizar el uso de energía:** Los requerimientos de energía para los procesos químicos deberían ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos y deben ser minimizados. De ser posible los métodos sintéticos deben ser llevados a cabo a temperatura y presión ambiente.
- **Usar materias primas renovables:** Una materia prima debe ser renovable en lugar de agotarse siempre que sea viable desde el punto de vista técnico y económico.
- **Evitar derivados innecesarios:** Innecesaria derivatización (uso de grupos de bloqueo, protectores / desprotectores, modificación temporal de proceso físicos y

químicos) deben ser minimizados o evitados en lo posible ya que dichos pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar residuos.

- **Potenciar el uso de catalizadores:** Se emplearán catalizadores lo más selectivos posibles, reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.
- **Desarrollar productos degradables y eficientes a corto plazo:** Los productos químicos deberán diseñarse de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
- **Monitoreo en tiempo real para prevenir la contaminación:** Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir en tiempo real monitorear y controlar los procesos antes de que se puedan formar sustancias peligrosas.
- **Desarrollar procesos intrínsecamente seguros:** Sustancias y las formas de las sustancias a usarse en procesos químicos deben ser elegidas cuidadosamente para minimizar el riesgo potencial de accidentes químicos incluyendo fugas, derrames, explosiones e incendios.

En concordancia con la química verde y sus doce principios que permiten evaluar que tan “verde” es un proceso comparado con otro, hoy en día se hace uso de las “ métricas de química verde” o también denominados factores de sostenibilidad que son relaciones que miden de forma inmediata la sostenibilidad de cualquier proceso químico.

Entre estas unidades métricas o factores destacan la Economía del átomo (Atom Economy AE) y el Factor E referidos principalmente a la generación de residuos. Existen otras métricas como la eficiencia del átomo, intensidad de masa, productividad de la masa, Eficiencia de la reacción-masa, Utilización del átomo y factor estequiométrico (Martínez-Guerra & Gude, 2017).

2.10.1 Factor medioambiental (Environmental factor, E Factor).

Es el factor más frecuentemente usado para medir la aceptabilidad de un proceso químico y su potencia impacto en el medio ambiente. El término fue introducido por primera vez por Roger Sheldon y expresa la relación que existe entre la cantidad de residuo generado y el producto obtenido (Ecuación 1) excluyendo en dicha relación la cantidad de agua ya que éste dará como resultado altos valores de E Factor lo cual no es adecuado al comparar los procesos. Altos valores de E factor significa un exceso de residuo producido lo cual tendrá

consecuencias negativas en el medio ambiente, en cambio un ideal E Factor es aquel cuyo valor sea igual a cero, lo cual significa que no se ha generado residuos durante el proceso.

$$E\text{-factor} = \frac{\text{Total de residuo producido (Kg)}}{\text{Producto obtenido (Kg)}} \quad (1)$$

2.10.2 Economía del átomo (Atom economy, AE) y eficiencia del átomo.

Este concepto fue introducido por primera vez por Barry M. Trost de la Universidad de Stanford en 1991, quien señala que AE es una medida de la sostenibilidad del medio ambiente minimizando la cantidad de residuos teóricos generado en un proceso el cual depende de los pesos moleculares de reactivos y del producto final (Ecuación 2). Esta medición al tomar en cuenta sólo las relaciones estequiométricas en una reacción se ve limitada ya que no considera el rendimiento del producto deseado. La economía del átomo ideal para una transformación química es aquella donde los átomos reactivos se encuentran en el producto deseado (Ecuación 3), siendo su valor ideal 1.



$$AE = \frac{\text{Peso Molecular del producto C} \times 100}{\text{Peso molecular de A} + \text{Peso molecular de B}} \quad (3)$$

De forma similar, la eficiencia del átomo (Ecuación 4) es el producto de la economía del átomo y los porcentajes obtenidos de la reacción. La economía del átomo proporciona la eficiencia real y la utilización de los átomos para producir productos útiles.

$$\text{Eficiencia del átomo} = AE \times \% \text{rendimiento de la reacción} \quad (4)$$

2.10.3 Intensidad de masa (Mass intensity, MI) y productividad de masa (Mass productivity, MP).

También conocida como intensidad de masa del proceso o procesos mass intensity (PMI). El concepto de Intensidad de Masa (MI) fue propuesta por Constable *et al.* (2001). Se define como la masa total usada en un proceso (el cual incluye reactivos, solventes y catalizadores) dividida entre la masa del producto deseado (Ecuación 5). La ideal MI es 1 (kg/kg) con un E-factor igual a cero y es el factor preferido cuando se determina la eficiencia en síntesis farmacéutica.

La Ecuación 6 es usada para calcular la productividad de masa (MP) la cual depende solamente de MI.

$$MI = \frac{\text{Total de masa usada en el proceso (Kg)}}{\text{Masa del producto final (Kg)}} \quad (5)$$

$$MP = \frac{1 \times 100}{MI} \quad (6)$$

2.10.4. Eficiencia de los materiales en la reacción (Reaction Mass Efficiency, RME).

Este factor permite una rápida identificación de las mejores y peores reacciones que influyen en todo el proceso o síntesis industrial. RME tiene en cuenta rendimientos, estequiometría y economía del átomo AE y además se relaciona de forma inversa con E Factor. De acuerdo a Jimenez-Gonzalez *et al.* (2014) PM y RME son etapas intermedias indispensables para estimar el impacto en el ciclo de vida y la huella de carbono. Para estimar RME existen muchas ecuaciones, pero si se requiere por ejemplo determinar este factor para una reacción de transesterificación de aceites donde se involucran dos reactantes A y B para obtener los productos C y D (Ecuación 7) entonces la ecuación de RME sería la siguiente (Ecuación 8) la cual también se puede expresar en función del E Factor (Ecuación 9).



$$RME = \frac{\text{Masa de productos(C+D) (Kg)}}{\text{Masa de A (Kg) + Masa de B (Kg)}} \quad (8)$$

$$RME = \frac{1}{1 + E \text{ factor}} \quad (9)$$

2.10.5 Utilización del átomo (Atom utilization, AU).

AU provee una evaluación simple y rápida de la reacción en términos de residuos producidos, sin embargo, los solventes son excluidos de estos cálculos (Sheldon, 2000).

$$AU\% = \frac{\text{Masa del producto final}}{\text{Masa total de todas las sustancias producidas}} \quad (10)$$

Masa total de todas las sustancias producidas

2.10.6 Impacto al medioambiente por el uso de solventes y catalizadores (Solvent and Catalyst Environmental Impact Parameter, f).

Este parámetro tiene un valor de cero si todos los materiales usados en el proceso son reciclados, recuperados o eliminados, de otro lado su valor será mayor de cero.

$$f = \frac{\sum \text{masa de los reactantes, solventes de post-reacción y materiales} + \text{masa de catalizador usado (Kg)}}{\text{Masa de producto final (Kg)}} \quad (11)$$

2.10.7 Factor Estequiométrico (Stoichiometric Factor, SF).

Este factor es muy útil para aquellas reacciones que se llevan cabo bajo condiciones no estequiométricas con uno o más reactivos en exceso (Ecuación 12). De acuerdo con Andraos (2007), un valor de SF igual a la unidad significa que la reacción está en condiciones estequiométricas siendo su valor mayor cuando no lo está.

$$SF = 1 + \frac{(AE) \sum \text{Masa de reactivo en exceso}}{\sum \text{Masa de reactantes estequiométricos}} \quad (12)$$

III. MATERIALES Y METODOS

3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

La investigación se realizó en el Laboratorio del Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) del Departamento Académico de Química de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), así como en el Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Mayor de San Marcos (UNMSM).

3.2 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.

Para la producción de biodiesel se utilizó como materia prima el aceite de canola refinado comercial marca Wesson Canola Oil producido por ConAgra Foods, USA, metanol (grado HPLC, 99%) de sigma Aldrich, catalizador de hidróxido de potasio KOH en pellets de Sigma Aldrich.

El proceso de producción de biodiesel se realizó de dos maneras: usando una plancha de calentamiento con agitación para el método convencional y el uso de un sistema de ultrasonido de la marca Fisher, que trabaja a 30 por ciento de amplitud, 40 por ciento de ciclo de trabajo con 20 kHz de frecuencia y 600 W.

La evaluación de la calidad del biodiesel producido se realizó de acuerdo a normas estandarizadas así mismo se hizo uso de equipos modernos como un cromatógrafo de gases marca SHIMATZU 2010 y el espectrofotómetro infrarrojo FTIR Nicolet is10.

3.2.1 Equipos.

- Planchas de agitación con calentamiento Marca Thermoscientific.
- Balanza analítica de precisión SARTORIUS.
- Equipo de ultrasonido de 20 KHz de 600 W modelo GE600 con punta ultrasónica CV17.

- Cromatógrafo de gases Shimadzu equipado con una columna capilar Wax y un detector de ionización de flama (FID).
- Espectrofotómetro Infrarrojo ThermoFisher Scientific Nicolet is10.
- Bomba calorimétrica Parr Modelo 1341.

3.2.2 Materiales.

- Reactor Suslick.
- Matraces de vidrio.
- Termómetros.
- Peras de decantación.
- Vasos precipitados.

3.2.3 Reactivos.

- Metanol grado reactivo SIGMA ALDRICH.
- Hidróxido de potasio en pellets (grado analítico) SIGMA ALDRICH.
- Estándar analítico de heptadecanoato de metilo - SIGMA ALDRICH.
- Fame mix para determinación de metilester C12-C24 –SUPELCO.

3.3 METODOS DE ANALISIS PARA EL CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL.

Se determinaron cuantitativamente parámetros de control de calidad del biodiesel como índice de acidez, capacidad calorífica, índice de refracción, contenido de metilésteres.

También se logró determinar de manera cualitativa los grupos funcionales presentes en el biodiesel mediante un Espectrofotómetro Infrarrojo Thermo Fisher Scientific Nicolet is10 con Transformada de Fourier (FTIR) equipado con espejo de diamante y accesorio ATR. Los espectros fueron adquiridos a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y escaneado 16 veces con una resolución espectral de 2 cm^{-1} por muestra analizada. El rango de la región de análisis fue de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (para ello se colocó una gota de muestra del biodiesel en el espejo para su lectura después se limpió con acetona)

Los diferentes ensayos realizados se resumen en la Tabla 12

Tabla 12. Métodos de análisis de control de calidad del biodiesel de aceite de canola

| Parámetro | Método de análisis | Laboratorio |
|--|---|--|
| Índice de acidez | AOCS official Method Cd 3d-63 (1987) | Dpto. Académico de Química-UNALM |
| Índice de refracción | ASTM D 6751 b | Laboratorio de Química Cuántica y nuevos materiales (LQCNM) UNMSM |
| Contenido de éster y metilesteres del ácido linolénico | -Cromatografía gaseosa de acuerdo al estándar método EN 14103(2003) -Determinación mediante espectroscopia Infrarroja | CIQTOBIA -UNALM |
| Capacidad calorífica | Método de ASTM 240-87: Standard método para calor de combustión de un combustible hidrocarburo líquido por bomba calorimétrica Parr modelo 1341 | CIQTOBIA -UNALM |

3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los métodos que se aplicaron fueron los siguientes:

3.4.1 Método de producción de biodiesel con agitación mecánica (Método convencional).

El proceso de producción se realizó utilizando aceite de canola como materia prima (20 g), se colocó en un matraz el cual se sometió a calentamiento (hasta 40°C) para luego proceder a agregar el metóxido (mezcla de catalizador hidróxido de potasio al 0.9 en porcentaje en peso y metanol al 20 por ciento en volumen con respecto a la cantidad de aceite) y luego se sometió a agitación constante de 300 rpm por un tiempo de 120 minutos manteniendo la temperatura de reacción de 65°C para lo cual se usó una plancha de agitación con calentamiento. Después de concluir el tiempo de reacción se procedió a la separación de las dos fases formadas (biodiesel crudo en la parte superior y glicerina en el fondo del recipiente) ayudado por una pera de decantación la cual estuvo en reposo durante 48 horas para separar el biodiesel crudo de la glicerina para continuar con la purificación del biodiesel (lavado con 30 por ciento en volumen de agua destilada). Finalmente se eliminó la humedad mediante calentamiento y se recuperó el metanol en exceso. El proceso se muestra en la Figura 21.

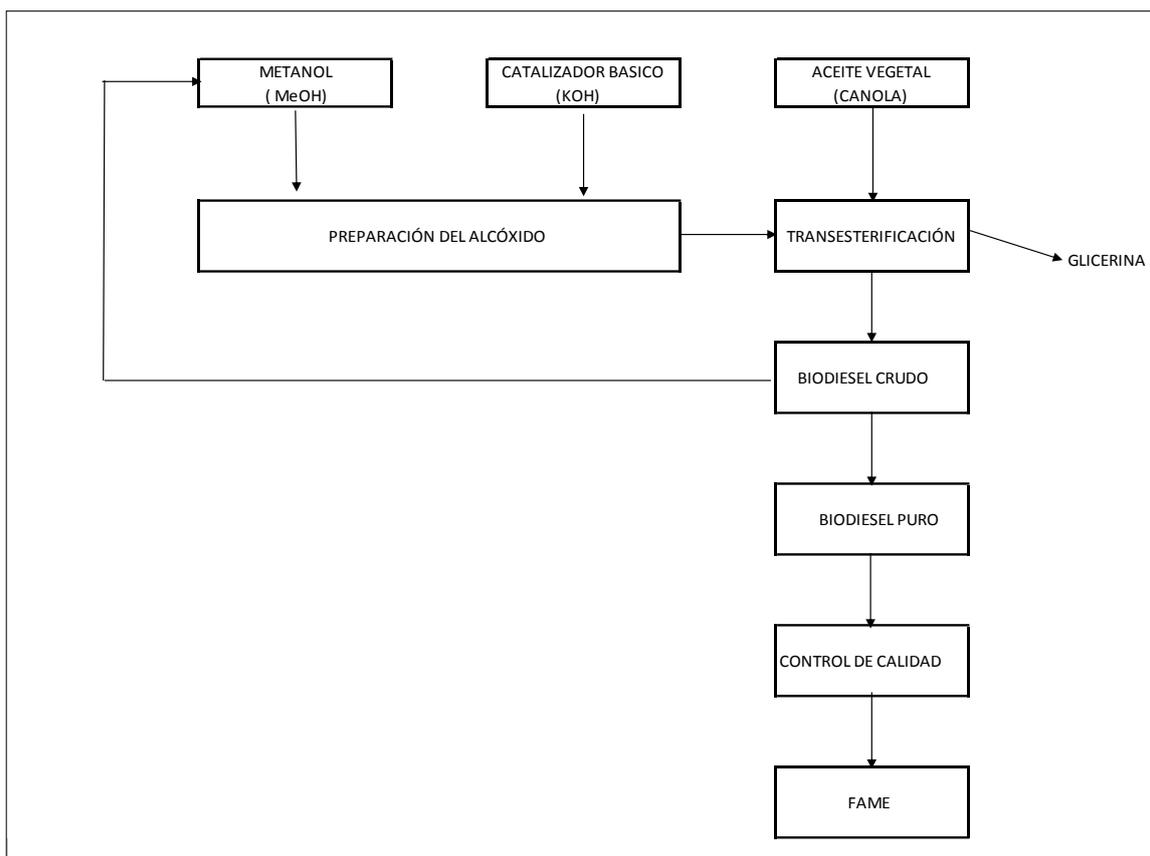


Figura 21: Diagrama de flujo del proceso convencional para la producción de biodiesel

3.4.2 Método de producción de biodiesel usando agitación ultrasónica.

Se procedió del mismo modo que en el proceso convencional, con las mismas cantidades de materia prima, metanol y catalizador; ayudado con la agitación mediante el procesador ultrasónico GE 600 que trabaja a 30 por ciento de amplitud y 20 kHz de frecuencia y evaluando tiempos de reacción de 15, 30, 45 y 60 minutos.

Después de controlar los tiempos de reacción se procedió a la separación de la fase de metiléster y glicerina formados, para ello se hizo uso de una pera de decantación dejando reposar 48 horas. Para la purificación del biodiesel crudo se procedió a eliminar los jabones y el metanol haciendo un lavado con agua destilada (se adicionó un 30 por ciento en peso con referente al biodiesel crudo). En la etapa final se retiró la humedad del biodiesel por simple calentamiento hasta 120°C y se determinaron algunos parámetros de control de calidad como el rendimiento de la reacción (tanto gravimétricamente como mediante el uso del cromatógrafo de gases), adicionalmente se detectaron los grupos orgánicos característicos del metiléster presente mediante el uso del espectroscopio infrarrojo (Ver Figura 22).

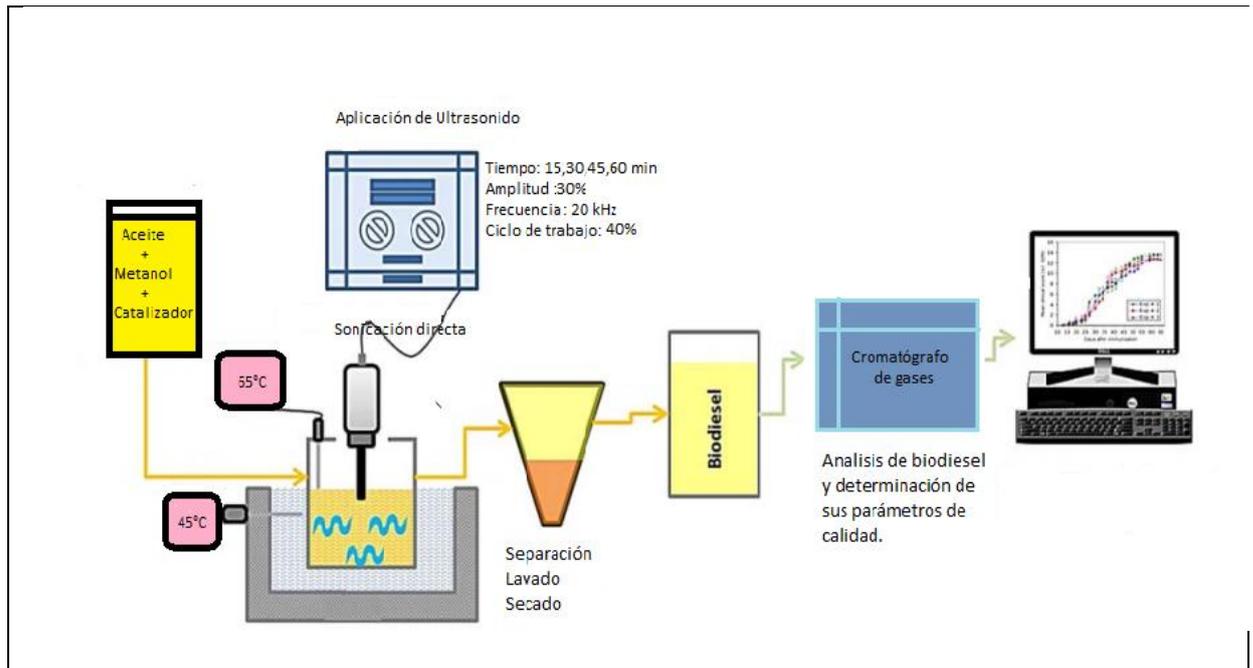


Figura 22: Esquema del proceso de producción de biodiesel con ultrasonido
Fuente: Adaptado de: Georgene & Veera

3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANALISIS ESTADISTICO.

El diseño de la investigación comparó dos métodos de producción de biodiesel con diferentes tiempos de reacción; se realizaron tres repeticiones de cada parámetro de tal manera que se evaluó el rendimiento de biodiesel por el contenido de metiléster producido según la norma UNE-EN 14103. Los procesos de producción de biodiesel a nivel de laboratorio se llevaron a cabo por triplicado obteniéndose datos de contenido de metilésteres e índice de acidez expresados estos valores como promedios y sus respectivas desviaciones estándar. El diseño fue un diseño completo al azar (DCA) (Ver Tabla 13) y se analizaron los datos de varianza y el test de Tukey (significado de diferencia de $p < 0,05$).

Se plantearon dos hipótesis:

Hipótesis Nula: El promedio de los rendimientos es igual en los 5 métodos de tratamiento, con 95 por ciento de confiabilidad

Hipótesis Alterna: Por lo menos un tratamiento del promedio de rendimiento es distinto, con 95 por ciento de confiabilidad.

Tabla 13: Tratamientos de la muestra para diseño experimental

| Método de Agitación | Tratamientos | Tiempo del proceso (min) | Rendimiento del biodiesel % |
|----------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Mecánica | T1-1 | 120 | R1-1 |
| | T1-2 | 120 | R1-2 |
| | T1-3 | 120 | R1-3 |
| Ultrasónica | T2-1 | 15 | R2-1 |
| | T2-2 | 15 | R2-2 |
| | T2-3 | 15 | R2-3 |
| | T3-1 | 30 | R3-1 |
| | T3-2 | 30 | R3-2 |
| | T3-3 | 30 | R3-3 |
| | T4-1 | 45 | R4-1 |
| | T4-2 | 45 | R4-2 |
| | T4-3 | 45 | R4-3 |
| | T5-1 | 60 | R5-1 |
| | T5-2 | 60 | R5-2 |
| | T5-3 | 60 | R5-3 |

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ANÁLISIS GRAVIMETRICO DE LA CANTIDAD DE BIODIESEL PRODUCIDO Y SU RENDIMIENTO

Se logró determinar gravimétricamente la cantidad no solo de metiléster (biodiesel) sino que además se tuvo en cuenta la cantidad de glicerina como subproducto de valor adicional producidos mediante los dos métodos.

4.1.1 Método con irradiación ultrasónica.

Los datos obtenidos de los diferentes tratamientos para la transesterificación con ultrasonido se muestran en la Tabla 14.

Tabla14: Datos experimentales del rendimiento de biodiesel y glicerina obtenidos con irradiación ultrasónica

| Observaciones | Tratamientos | Aceite (g) | Glicerina producida(g) | Biodiesel puro(g) | Rendimiento de biodiesel % |
|---------------|--------------|------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 1 | METHOD15 | 20 | 2.05 | 14.88 | 74.42 |
| 2 | METHOD15 | 20 | 2.32 | 15.65 | 78.24 |
| 3 | METHOD15 | 20 | 2.34 | 12.95 | 64.73 |
| PROM | | | 2.24 | 14.49 | 72.46 |
| 1 | METHOD30 | 20 | 3.41 | 14.58 | 72.90 |
| 2 | METHOD30 | 20 | 3.39 | 15.82 | 79.10 |
| 3 | METHOD30 | 20 | 3.88 | 14.42 | 72.10 |
| PROM | | | 3.56 | 14.94 | 74.70 |
| 1 | METHOD45 | 20 | 3.90 | 15.97 | 79.85 |
| 2 | METHOD45 | 20 | 2.88 | 17.08 | 85.40 |
| 3 | METHOD45 | 20 | 2.22 | 17.46 | 87.32 |
| PROM | | | 3.00 | 16.84 | 84.19 |
| 1 | METHOD60 | 20 | 3.55 | 11.46 | 57.32 |
| 2 | METHOD60 | 20 | 4.12 | 11.76 | 58.82 |
| 3 | METHOD60 | 20 | 4.80 | 11.16 | 55.80 |
| PROM | | | 4.16 | 11.46 | 57.31 |

4.1.2 Método con agitación mecánica (convencional)

El método convencional con tiempo de reacción de 120 minutos y agitación mecánica produjo la cantidad de metilésteres que se muestran en la Tabla 15.

Tabla15: Datos experimentales del rendimiento de biodiesel y glicerina obtenidos con agitación mecánica (método convencional)

| Observaciones | Tratamientos | Aceite (g) | Glicerina producida(g) | Biodiesel puro(g) | Rendimiento de biodiesel % |
|---------------|--------------|------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 1 | METHOD120 | 20 | 2.60 | 17.16 | 85.80 |
| 2 | METHOD120 | 20 | 2.20 | 17.52 | 87.60 |
| 3 | METHOD120 | 20 | 2.40 | 17.46 | 87.30 |
| PROM | | | 2.40 | 17.38 | 86.90 |

La comparación del rendimiento de biodiesel o metiléster producido por los métodos se observa en la Figura 23.

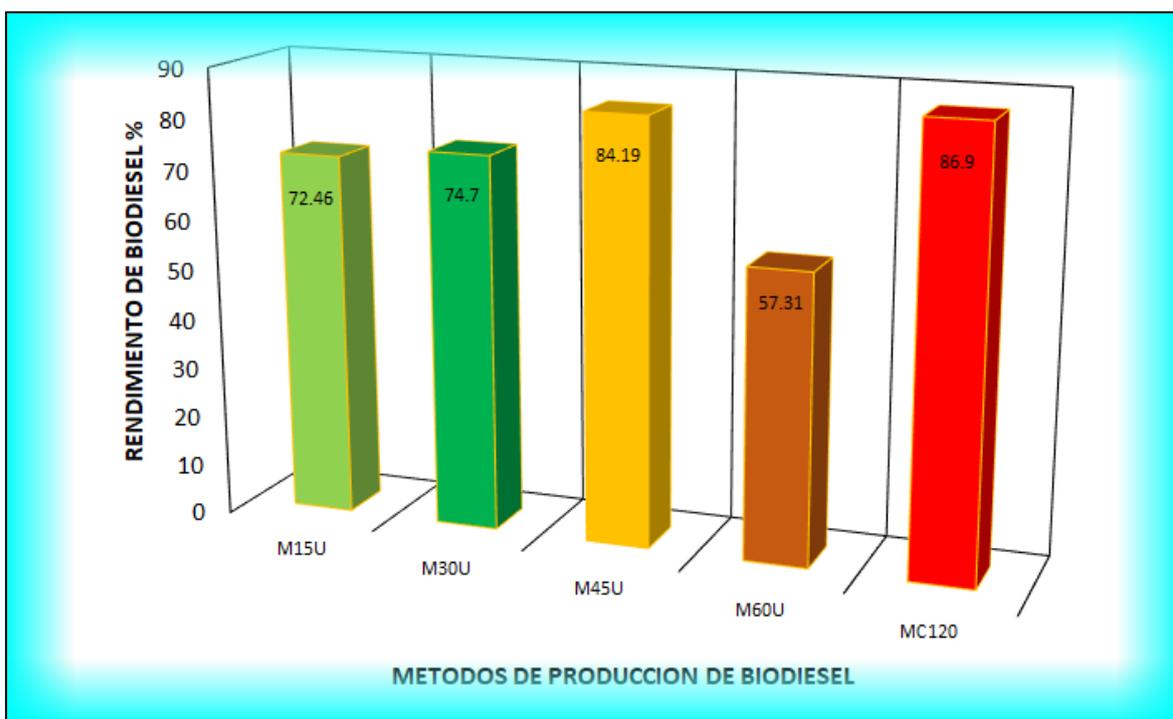


Figura 23: Comparación del rendimiento del biodiesel con los dos métodos de producción

En la Figura 23 se puede notar que los más altos rendimientos se logran con los métodos de agitación ultrasónica a 45 minutos (M45U) y con el método convencional a 120 minutos (MC120). El incremento en el rendimiento en la agitación con ultrasonido se debe a que en los primeros minutos se están formando las pequeñas burbujas que permitirán la reacción

del metanol con aceite debido al fenómeno de cavitación, pero durante los siguientes minutos se consideran cambios por el incremento del rendimiento y la explicación es que la sonicación inserta continuamente energía a una velocidad más lenta lo que da como resultado un porcentaje de conversión más estable. De otro lado el método convencional proporciona energía, pero de forma lenta y además no logra obtener un rendimiento más allá del 86.9 por ciento.

4.2 DETERMINACION CROMATOGRAFICA DEL BIODIESEL PRODUCIDO.

Además de la determinación gravimétrica se realizó la cuantificación de biodiesel mediante cromatografía gaseosa. Se hizo la determinación por triplicado usando estándares de esteres de ácidos grasos y patrón de heptadecanoato de metilo para las muestras del método convencional y el de aquel tratamiento que usando agitación ultrasónica resultó tener el mayor rendimiento de biodiesel (método a 45 minutos) de tal manera que se muestran los picos característicos del biodiesel comparado con los estándares (Ver Figura 24)

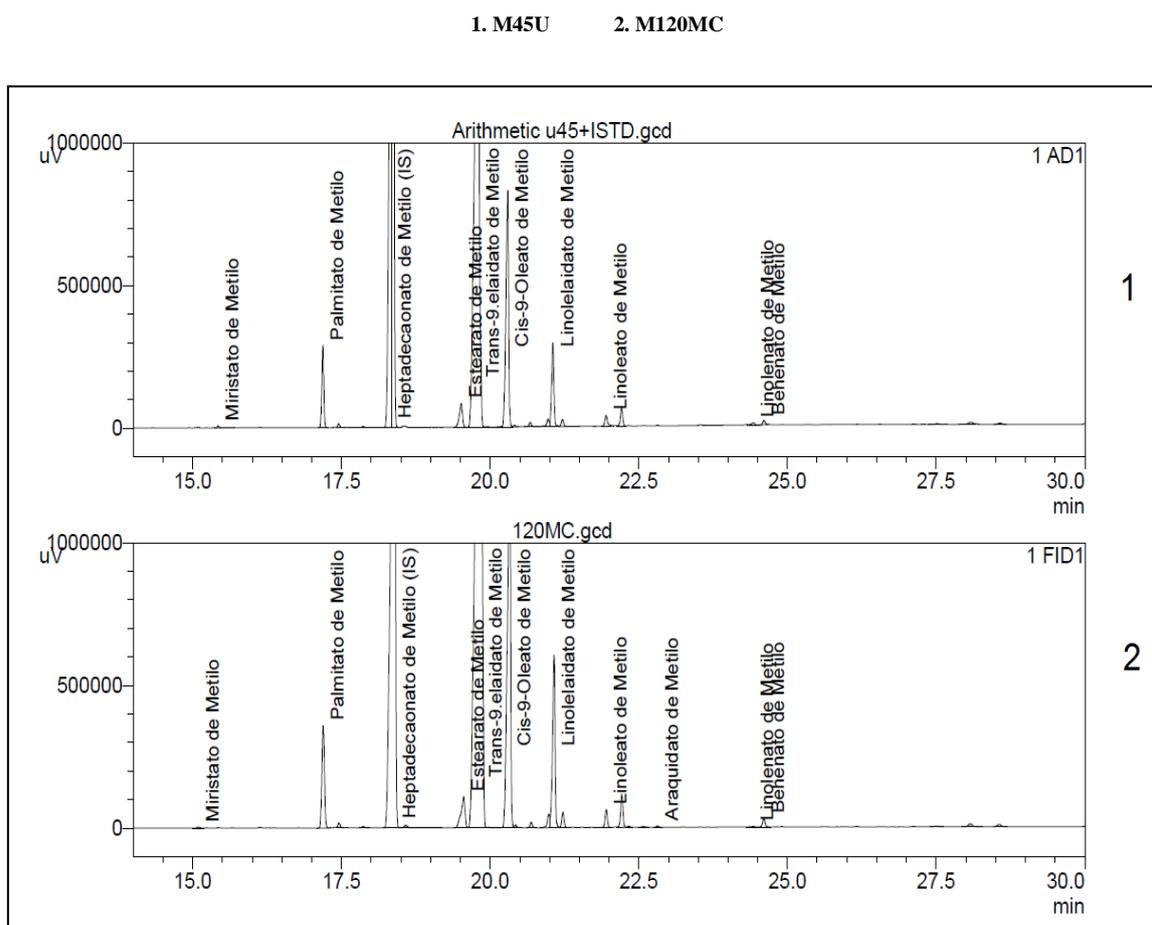


Figura 24: Cromatogramas de muestras de biodiesel obtenido por el método convencional y el método de irradiación ultrasónica a 45 minutos.

Para la determinación cuantitativa del rendimiento de biodiesel se determinó el rendimiento del método de irradiación ultrasónico a 45 minutos con la metodología señalada por la norma de la Unión Europea EN 14103-2011. (Ver Tabla 16).

Tabla 16. Rendimiento de biodiesel obtenido mediante cromatografía gaseosa con detector FID

| Método de procesamiento | Nombre de la muestra | Tiempo de retención (min) | Área ($\mu V*s$) | Ácido linolénico (%m/m) | Rendimiento biodiesel % |
|---|----------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| Con agitación ultrasónica de 45 minutos | 45U +ISTD.gcd | 24.425 | 30400 | 2.830 | 88.35749 |

Al determinar el contenido de biodiesel de acuerdo a la norma UNE-EN 14103-2011, se puede notar que el rendimiento de biodiesel obtenido con ultrasonido resultó mayor al valor obtenido gravimétricamente con el mismo método y también mayor al del método convencional. El contenido de ácido linolénico está en el rango que contempla la metodología (1-15% m/m). Los datos de cada componente del biodiesel obtenido se presentan detalladamente en el Anexo 1.

4.3 ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN.

El principal parámetro de reacción considerado en esta investigación es el tiempo de reacción siendo los demás parámetros también importantes para hacer un análisis conjunto como factores de sostenibilidad de la Química Verde.

4.3.1. Efecto del tiempo de reacción.

Tomando en cuenta el tiempo de reacción de sonicación para la formación de los metilésteres del aceite de canola, el rendimiento a 45 minutos de sonicación calculado gravimétricamente resultó ser de 84.19 por ciento y en el cromatógrafo de gases mediante la norma EN14103 mostró un valor de 88.35 por ciento. Comparado con la transesterificación convencional (120 minutos) se obtuvieron rendimientos de 86.90 por ciento y mediante cromatografía gaseosa 70.12 por ciento. Estos valores de rendimiento están de acuerdo con la investigación de Vyas *et al.* (2011) quienes trabajaron con aceite de *Jatropha* y mostraron que durante el tiempo de reacción de 10 a 45 minutos con irradiación ultrasónica la conversión de

metilésteres se incrementaba a medida que aumentaba la temperatura, para luego permanecer constante; lo cual representaba a la conversión en equilibrio obteniendo rendimientos de biodiesel de 93.5 por ciento.

La eficiencia de la reacción en el tiempo es atribuida al fenómeno de cavitación y al hecho que las gotas de emulsión producida con la radiación ultrasónica incrementan la superficie de contacto entre el aceite y el alcohol mejorando la transferencia de masa, acelerando la reacción y logrando una mayor eficiencia del proceso.

También al usar el ultrasonido se demostró que hay un ahorro de energía. Saéz-Bastante (2015) midió la demanda de energía consumida para transesterificación con el método convencional y el de agitación ultrasónica dando como resultados que hay mayor demanda en el primer método (promedio de 105 W) comparado con la energía demandada por la sonda del procesador ultrasónico (75 W).

4.3.2 Efecto de la relación molar de metanol y aceite.

La reacción de transesterificación es una reacción reversible donde estequiometricamente 3 moles de metanol reaccionan con 1 mol de aceite, para favorecer la formación de los productos (biodiesel y glicerina) se trabajó según el principio de Le Chatelier aumentando la cantidad de metanol (20 por ciento en volumen o relación molar metanol/aceite 6:1). Diversos autores han investigado diferentes relaciones molares de metanol / aceite y han coincidido que esta relación se debe aumentar de 3:1 a 6: 1 ya que es con esta última con la cual se logra un mayor rendimiento de la reacción. Si se aumenta la relación a 8:1 o 9:1 se ha visto una disminución en el rendimiento, debido a que el exceso de metanol puede favorecer la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y una ligera recombinación de ésteres y glicerol a monoglicéridos, ya que sus concentraciones continúan incrementando en el transcurso de la reacción (Fillières, Benjelloun-Mlayah & Delmas, 1995). Además, el grupo polar del hidroxilo del metanol en exceso puede actuar como un emulsificador, de tal manera que aumenta la solubilidad del glicerol en la fase del éster dificultando su separación, disminuyendo el rendimiento y aumentando los costos de recuperación y reacción. (Choedkiatsakul *et al.*2014).

4.3.3 Efecto del catalizador.

El catalizador hidróxido de potasio KOH afecta en la conversión del metilester, se ve que hay una conversión de aceites a biodiesel. La cantidad de catalizador usado en este trabajo (0.9 por ciento en peso con respecto al aceite) permite obtener rendimientos aceptables ya que se ha observado que estudios previos que la cantidad de catalizador varía entre 0.5 a 1.5 por ciento en masa con relación a la cantidad de aceite procesado, mayores porcentajes afectan el rendimiento del biodiesel debido a la formación de jabones (Kumar *et al.*, 2010) y su dificultad al separar las fases de biodiesel crudo (Krisnangkura & Simamaharnnop, 1992). Además, hay un ahorro al utilizar solo el 0.9 por ciento en masa de catalizador.

4.3.4 Efecto de la temperatura de reacción.

El proceso de agitación ultrasónica muestra una ventaja que es la de no requerir energía externa para lograr la reacción de transesterificación.

No se ha estudiado el efecto de diferentes temperaturas ya que ambos procesos usan la temperatura del punto de ebullición del solvente metanol manteniendo constante la temperatura (65°C), ayudado por el enfriamiento con un baño de hielo ya que se sabe que el proceso mismo de sonicación eleva la temperatura pudiendo disminuir el rendimiento de la reacción debido a la pérdida de actividad del catalizador y a la generación de otras especies como son los radicales libres (Worapun *et al.*, 2012).

4.4 DETECCIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS DEL BIODIESEL DE CANOLA.

Se confirmó la total transesterificación mediante la detección de los grupos orgánicos característicos en metilésteres mostrando sus diferentes picos de transmitancia (Ver Figura 25).

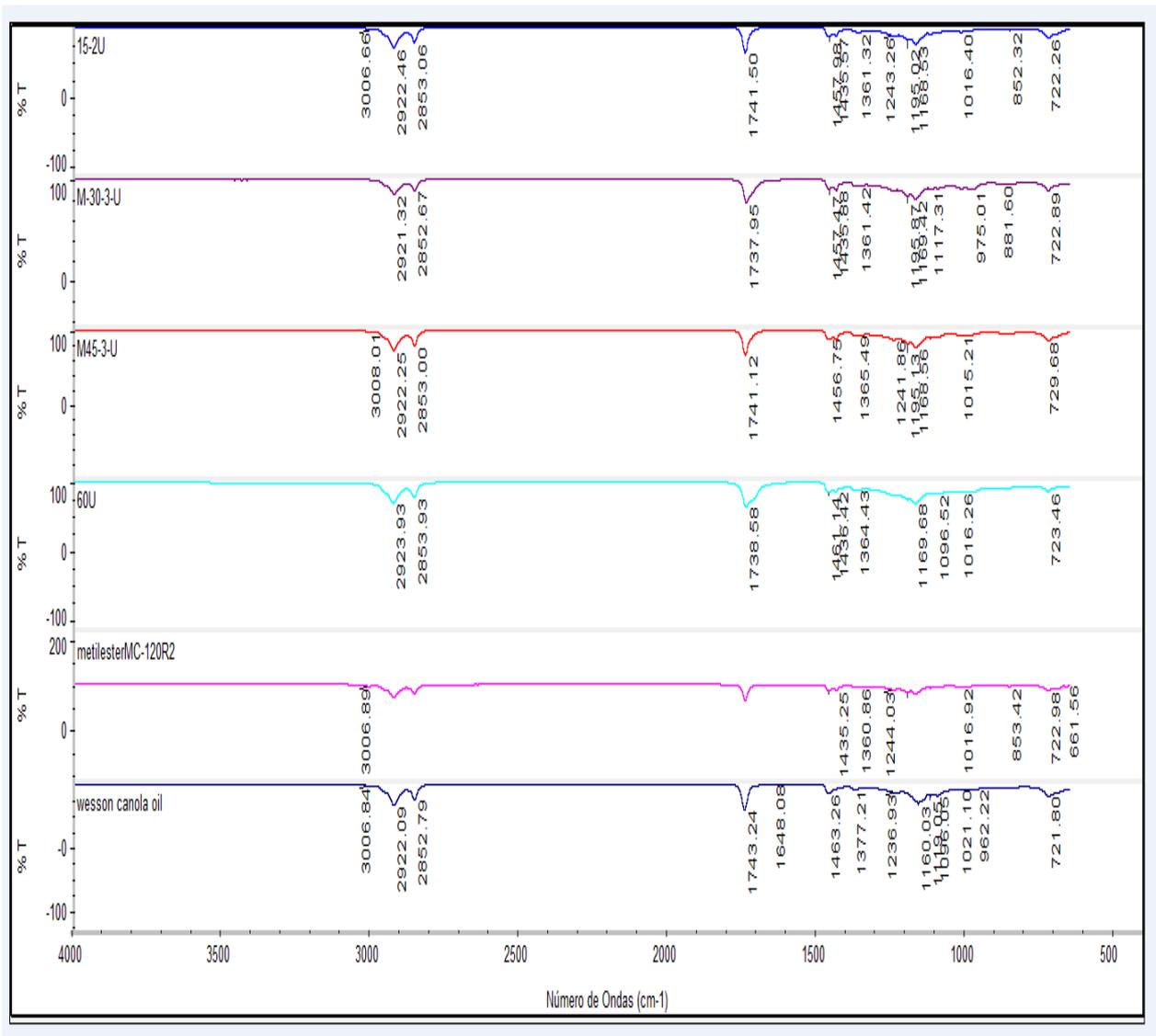


Figura 25: Espectro IR para el aceite de canola, el biodiesel ultrasónico y biodiesel producido por método convencional

En la Figura 25 se puede notar que a los primeros minutos de la irradiación ultrasónica ya se puede detectar la presencia de metilésteres por sus picos característicos. La comparación de las diferentes bandas características de los grupos funcionales del metiléster se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17: Comparación de las principales bandas de absorción de espectro infrarrojo (cm^{-1}) para las muestras de aceite de canola y el biodiesel procesado

| Aceite de canola | M15U | M30U | M45U | M60U | M120MC |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 3006.84 | 3006 | - | 3008.01 | - | 3006.89 |
| 2922.09 | 2922.46 | 2921.32 | 2922.25 | 2923.93 | 2922.09 |
| 2852.79 | 2853.06 | 2852.67 | 2853 | 2853.93 | 2862.79 |
| 1743.24 | 1741.5 | 1737.95 | 1741.12 | 1738.53 | 1743 |
| 1648.08 | - | - | - | - | - |
| - | 1457.98 | 1457.47 | 1456.75 | 1461.14 | 1463.26 |
| 1463.26 | - | - | - | - | - |
| - | 1435.57 | 1435.48 | 1435 | 1436.42 | 1435 |
| 1373.21 | 1361.32 | 1361.42 | 1365.49 | 1364.43 | 1360 |
| - | 1243.26 | - | 1241.86 | - | 1244 |
| 1236.93 | - | - | - | - | - |
| - | 1195.02 | 1195.81 | 1195.13 | 1195 | 1195 |
| 1160.03 | 1168.53 | 1169.42 | 1168.56 | 1169.68 | 1169.56 |
| 1119.05 | - | - | - | - | - |
| 1096.05 | - | - | - | 1096.52 | - |
| 1021.1 | - | - | - | - | - |
| - | 1016.4 | 1117.31 | 1015.21 | 1016.26 | 1016.92 |
| 962.22 | - | 975.01 | - | - | - |
| - | 852.32 | 881.6 | - | - | 853 |
| 721.8 | 722.26 | 722.89 | 729.68 | 723.46 | 722 |

MU: Método ultrasónico, MC: Método convencional

Se puede notar en la tabla anterior que para el aceite de canola se observan picos que difieren de las muestras de biodiesel: 1648.08, 1463.26, 1236.93, 1119.05, 1021.1 que corresponden a los enlaces cis de -C=C de los ácidos grasos insaturados.

Hay una nueva señal de 1435 que corresponde a los grupos del metiléster (CO-OCH_3), la siguiente visible transformación corresponde a la señal del éster (C-O) entre 1200 cm^{-1} . La señal fuerte del aceite de canola a 1150 cm^{-1} se divide en dos picos para el biodiesel a 1169 y 1195 cm^{-1} los cuales indican la conversión del aceite en biodiesel (Elkady, Zaatout & Balbaa, 2015).

En la Figura 26 también se muestra la diferencia de picos de absorbancia entre la materia prima de aceite de canola y el biodiesel producido en la reacción de transesterificación con los dos métodos de agitación.

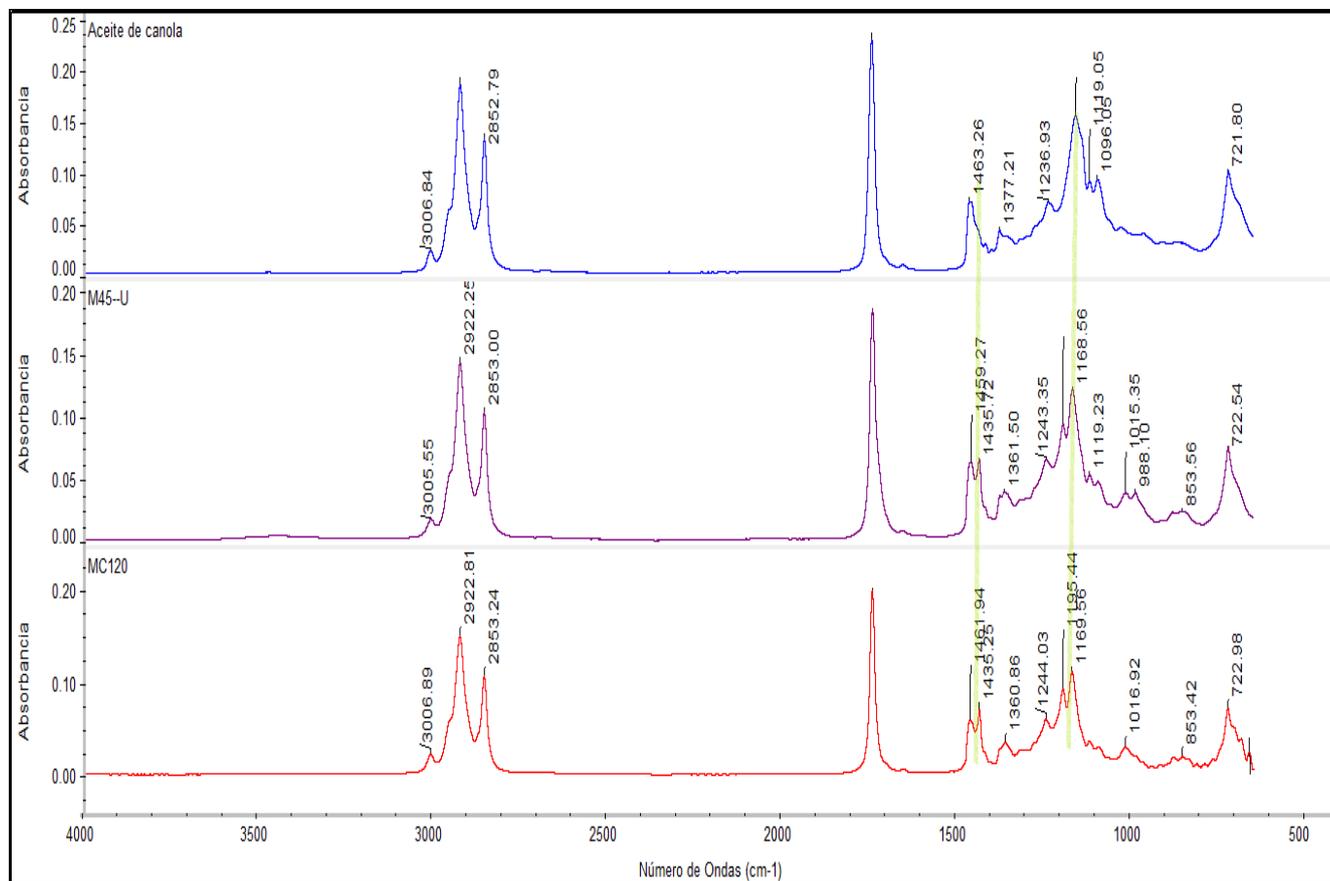


Figura 26: Comparación de los picos de absorbancia de grupos funcionales obtenidos por FTIR para aceite de canola, biodiesel ultrasónico (45 minutos) y biodiesel convencional

En este diagrama se puede notar claramente las diferencias en los picos de 1453cm^{-1} y 1195cm^{-1} característicos de metilésteres y que no se logra visualizar en el aceite vegetal y estos valores van de acorde a lo que señala Perea (2016) en su investigación con aceite de camelina y catalizador de óxido de calcio.

4.5 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD.

El control de calidad del producto biodiesel debe de cumplir la normatividad tanto nacional como internacional para ello se midieron algunos parámetros por triplicado cuyos promedios se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18: Parámetros de control de calidad obtenidos para el biodiesel de aceite de canola

| Parámetro | Muestras | | | | | | |
|---|------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------------------|
| | Aceite de canola | M120MC | M15U | M30U | M45U | M60U | Valor según Norma |
| Índice de acidez (mg KOH/ g aceite) | 0.0300 | 0.5286 | 0.3687 | 0.2912 | 0.3019 | 0.3469 | 0.5 Máx. |
| Glicerol libre% (m/m) | - | - | 0.0091 | 0.0229 | 0.0192 | 0.0411 | 0.02 |
| Capacidad calorífica (MJ/Kg) | - | - | - | - | 38.036 | - | 33-40 |
| Contenido de metilésteres % (g biodiesel/g aceite) | - | 86.9 | 72.46 | 74.7 | 84.19 | 57.31 | 96.5* Mín. |
| Índice de refracción (nD20°C) | 1.4615 | 1.42755 | 1.4552 | 1.4553 | 1.4555 | 1.4581 | 1.4559 |

*Según norma de la Unión Europea pero la normativa no contempla valores mínimos.

De la Tabla 18 se concluye que de acuerdo al índice de acidez la muestra MU15 no presenta valores aceptables acorde con la normatividad debido a que el tiempo de reacción no es suficiente para lograr la transesterificación ya que el índice de acidez resulta ser alto lo que causarían corrosión en los motores.

Otro parámetro de gran utilidad que se midió fue la capacidad calorífica para la muestra procesada a 45 minutos de sonicación cuyo valor de 38.036 MJ/kg resultó ser aceptable según la normatividad europea.

4.6 ESTIMACIÓN DE LOS BENEFICIOS AMBIENTALES AL USAR EL MÉTODO DE IRRADIACION ULTRASÓNICA

El método de agitación con ultrasonido permite caracterizar al subproducto glicerina de valor comercial que puede ser aprovechada en la industria para generar mayores ganancias económicas y un gran beneficio ambiental por la generación cero de residuos.

4.6.1 Determinación de las características del subproducto glicerina.

La glicerina obtenida por el proceso de ultrasonido resulto tener mejores características físicas como color y densidad comparada a la del método convencional. Para determinar su

pureza se detectaron los grupos funcionales presentes mediante FTIR y se comparó su espectro con el de una muestra comercial de glicerina comercial (Ver Figura 27).

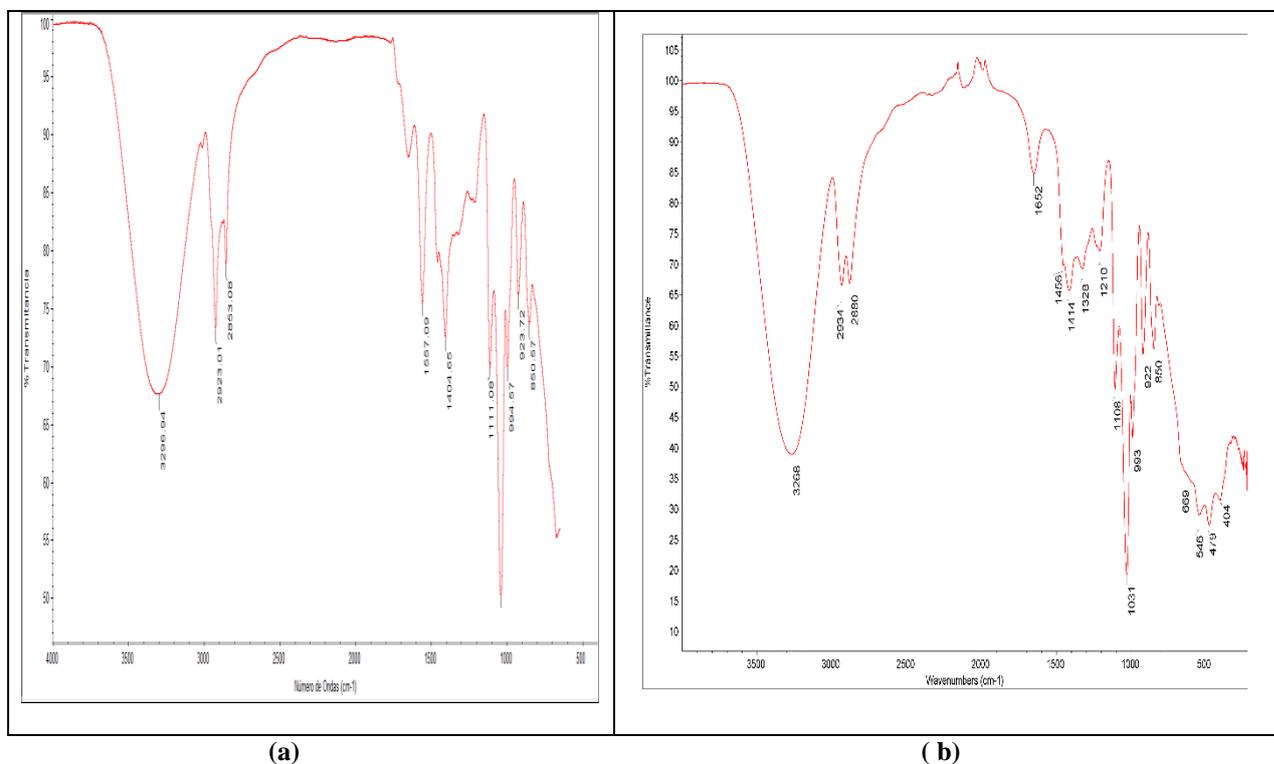


Figura 27: Comparación del FTIR del subproducto glicerina
(a) una muestra de glicerina obtenida a 45 minutos de sonicación y b) glicerina comercial
Fuente: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders

Según Nanda *et al.* (2014) en su estudio los picos de 922, 993, 1031 y 1108 cm^{-1} muestran los enlaces C-H y OH característicos para la glicerina los cuales se muestran también en la glicerina obtenida en la presente investigación, además, se puede notar la ausencia del pico de 1580 cm^{-1} (que correspondería a la presencia de los iones carboxilato (COO^-) de los jabones) y del pico de 1740 cm^{-1} característico del grupo del éster del ácido carboxílico.

La glicerina obtenida por el método ultrasónico requiere ser purificada en menor proporción ajustando algunos parámetros para su posterior comercialización y de ésta manera se puede generar beneficios económicos y disminuir los costos de producción de biodiesel.

4.6.2 Indicadores de la sostenibilidad del biodiesel producido por el método de agitación mecánica y el de irradiación ultrasónica

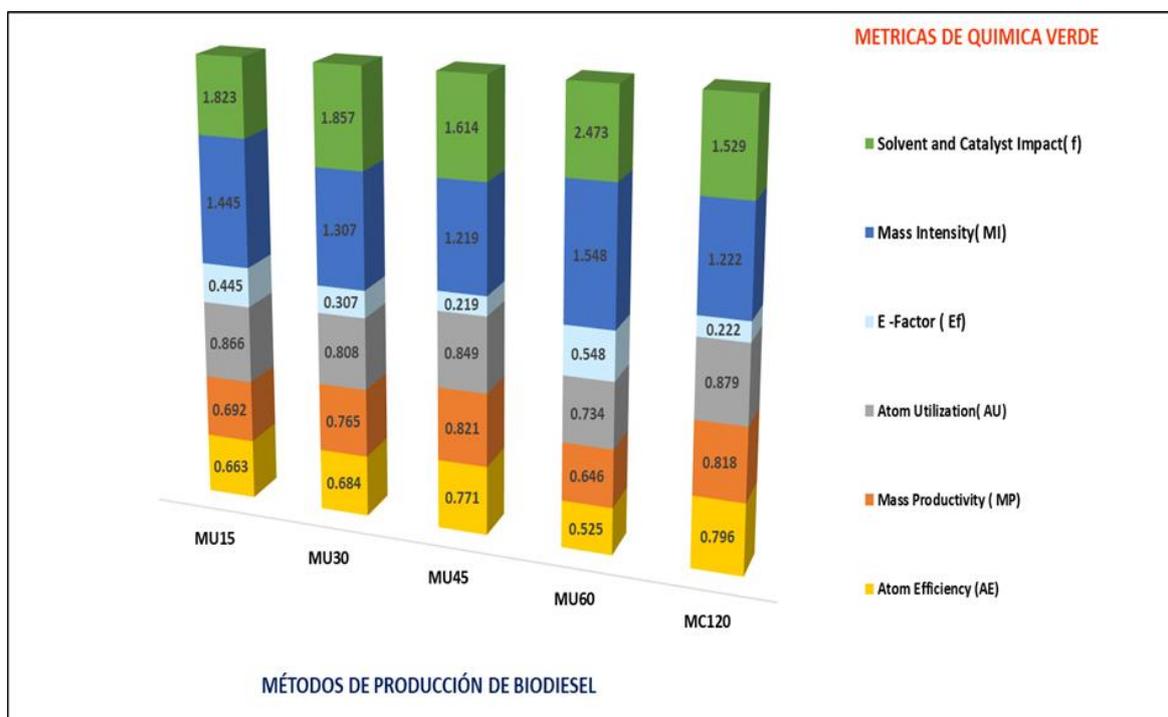
Los indicadores de sostenibilidad van de acuerdo a las metodologías aplicadas para la producción de biodiesel los cuales se resumen en la Tabla 19.

Tabla 19: Principales métricas de química verde en la producción de biodiesel con el método de irradiación ultrasónica y el método convencional

| Unidades métricas de química verde | M15U | M30U | M45U | M60U | M120MC |
|---|--------|--------|---------------|--------|---------------|
| E -Factor (Ef) (Kg residuo/Kg producto) | 0.445 | 0.307 | 0.219 | 0.548 | 0.222 |
| Atom Economy (AE)% | 91.546 | 91.546 | 91.546 | 91.546 | 91.546 |
| Atom Efficiency (AE)% | 66.335 | 68.385 | 77.073 | 52.465 | 79.554 |
| Mass Intensity (MI) (Kg total en el proceso/Kg producto) | 1.445 | 1.307 | 1.219 | 1.548 | 1.222 |
| Mass Productivity (MP)% | 69.189 | 76.510 | 82.051 | 64.599 | 81.803 |
| Material Efficiency (ME)% | 69.189 | 76.510 | 82.051 | 64.599 | 81.803 |
| Atom Utilization (AU%) | 86.611 | 80.757 | 84.879 | 73.367 | 87.867 |
| Solvent and Catalyst Impact (f) (Kg de reactivos , post-reactivos y catalizador/kg producto) | 1.823 | 1.857 | 1.614 | 2.473 | 1.529 |
| Stoichiometric Factor (SF) | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.083 |

MU: Método ultrasónico, MC: Método convencional.

Las comparaciones de los factores de sostenibilidad se pueden visualizar en la Figura 28



MU: Método con ultrasonido a 15,30,45,60 minutos.

MC: Método convencional a 120 minutos

Figura 28: Comparación de los factores de sostenibilidad (métricas de química verde) del proceso de producción de biodiesel con los métodos ultrasónico y el método convencional

El E- factor resultó siendo menor en la reacción con ultrasonido a 45 minutos debido a la rápida conversión de los metilésteres en menor tiempo evitando la formación de jabones que va a influenciar en la cantidad de biodiesel producido.

Con respecto a la economía del átomo no se puede concluir diferencias ya que solo se toma en cuenta para su determinación los pesos moleculares de los reactantes y productos, pero con respecto a la eficiencia del átomo (donde se toma en cuenta los rendimientos de la reacción) se puede notar que éste se incrementa con el tiempo de reacción hasta donde se alcanza el equilibrio más no cuando se favorece la reacción inversa (M60U).

La intensidad de masa ideal (1Kg/1Kg) y la productividad de masa es alcanzado cuando se trabaja a 45 minutos de sonicación y éstos dependen del rendimiento de la reacción.

Con respecto a la eficiencia de materiales en la reacción dependen de los valores de E- Factor siendo mayores en aquellos donde E factor se acerca más a cero (M45U y M120MC).

En la determinación de utilización del átomo se obtuvieron valores del orden de 0.8 debido a la baja generación de residuo, pero estos valores pueden mejorarse si consideramos a la glicerina como subproducto con valor adicional, siendo el método ultrasónico el que provee mejor calidad de biodiesel por sus características físicas y la determinación de sus grupos funcionales mediante FTIR.

El impacto del solvente y catalizador está determinado por la cantidad de residuo generado (como jabones y glicerina) debido a que estos se forman cuando la reacción aún no se alcanza o en todo caso hay un exceso de catalizador mostrando valores más cercanos a cero el método de 45 minutos con ultrasonido y el método convencional.

Finalmente, los valores del factor estequiométrico resultaron ser mayores a 1 debido a que la reacción se llevó con exceso de metanol (relación molar aceite/metanol 1:6) para lograr la completa transesterificación del aceite de canola siendo los valores iguales en todos los métodos debido a que no se comparó con otra proporción estequiométrica de metanol ni con otro solvente. (Ver Anexo 3)

V. CONCLUSIONES

En la presente tesis se llegan a las siguientes conclusiones:

- El tiempo de producción de biodiesel mediante el método de sonicación es una tercera parte (aproximadamente 45 minutos) en comparación con el biodiesel producido por el método convencional (120 minutos) con rendimientos similares y aceptables.
- Estadísticamente se demostró que no existe diferencia significativa en el rendimiento de biodiesel al trabajar a 45 minutos de sonicación y a 120 minutos por el método convencional en la reacción de transesterificación resultando en una semejanza en sus características.
- El biodiesel obtenido con el proceso con ultrasonido cumplió con las exigencias que señala la normativa internacional de control de calidad.
- De los tiempos evaluados con ultrasonido (15, 30, 45 y 60 minutos) en la transesterificación resultó que si se trabaja más allá de 45 minutos se favorece la reacción inversa debido a la generación de radicales libres y a la inactivación del catalizador disminuyendo el rendimiento y produciendo mayor cantidad de jabones, los cuales impiden la separación del biodiesel de la glicerina.
- Los métodos analíticos de determinación de metilésteres como cromatografía gaseosa y espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR) lograron identificar los componentes y los grupos funcionales presentes en el biodiesel respectivamente resultando ser de mucha utilidad si se comparan con sus patrones de metilésteres.
- En comparación a la calidad de glicerina obtenida con ultrasonido a 45 minutos con un patrón de glicerina pura se logró determinar su semejanza mediante espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR).
- De los resultados obtenidos en la transesterificación mediante sonicación a 45 minutos, se mostró que este proceso logró ser el más eficiente ya que presenta los mejores factores de sostenibilidad.

VI. RECOMENDACIONES

- Probar con diferentes cantidades de alcohol y catalizador al trabajar con ultrasonido para el proceso de biodiesel para obtener mejores resultados al presente estudio ya que algunos autores han demostrado su factibilidad.
- Evaluar el consumo energético para los dos métodos de producción del presente estudio para ver su viabilidad económica.
- Evaluar la viabilidad técnica del uso de procesadores ultrasónicos a mediana y a gran escala en la producción de biodiesel al utilizar como materias primas grasas, sebos y aceites reciclados.
- Aplicar los métodos analíticos para la detección de glicerina del proceso de transesterificación con ultrasonido para determinar su pureza de tal manera que se pueda aprovechar en síntesis química de productos de gran valor comercial.
- Considerar en investigaciones de proyectos que involucren síntesis química la determinación de las métricas de química verde para determinar su sostenibilidad y el impacto al medio ambiente.
- Desarrollar más investigaciones con el uso de tecnologías nuevas (como líquidos iónicos, ultrasonido- microondas, etc.) donde se considere su evaluación ambiental.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ackman, R. G. 1990. Canola Fatty Acids-An ideal mixture for health, nutrition and food use. In: Canola and Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology. Fereidoon. Shahidi, ed., VanNostrand Reinhold Company, Inc., New York, pp. 81-98.
2. Adewale Peter. 2015. Tesis: Influence of Ultrasonic Mixing on Enzyme Catalyzed Biodiesel Production from Waste Animal Fats. Department of Bioresource Engineering McGill University, Montreal.
3. Advances in Gas chromatography. 2014. Edited by Xinghua Guo, ISBN 978-953-51-1227-3, Publisher: InTech. Chapter 2 Analytical Aspects of the Flame Ionization Detection in Comparison with Mass Spectrometry with Emphasis on Fatty Acids and Their Esters. 222 páginas.
4. Akoh, C. C.; Chang, S. W.; Lee, G. C.; Shaw, J. F.2007. Enzymatic approach to biodiesel production. J. Agr. Food Chem., 55 (22): 8995-9005
5. Anastas, P; Irvin, J.Levy; Kathryn E. Parent.2009. *Green Chemistry Education. Changing the course of Chemistry* . Washington: American Chemical Society.232p.
6. Andraos, J.; Sayed, M.2007. On the use of “green” metrics in the undergraduate organic chemistry lecture and lab to assess the mass efficiency of organic reactions. J. Chem. Educ. 84(6):1004
7. Andreani L, Rocha JD. 2012. Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. Braz. J Chem. Eng. 29 (1): 1–13.
8. Bournay, L; Casanave,D; Delfort,B; Hillion,G; Chodorge JA.2005. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the
9. Value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today. 106 (1-4) 190–192.

10. Atabani, AE; Silitonga, AS; Badruddin, IA; et al. 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew Sust Energy Rev* 16: 2070–2093.
11. AOAC, A. O. 2000. *Handbook of Food Analysis*. New York: AOAC Editorial.
12. Behzadi, S; Farid, M.M.2009. Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor. *Bioresource Technology*. 100 (2): 683–689.
13. Cao, W. L.; Han, H. W.; Zhang, J. C. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*. 84 (4): 347-351.
14. Centikaya,M; Karaosmanoglu,F. 2004. Optimization of Base-catalized tranesterification reaction of used cooking oil . *Energy & Fuels*. 18(6):1888-1895.
15. Choedkiatsakul, I; Ngaosuwan, K; Cravotto, G; et al. 2014. Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor. *Ultrasonics sonochemistry* 21(4):1585–1591.
16. Chang Ge .2015. Numerical Simulation of Vibration Deflection Effects on the Energy Efficiency of Ultrasonic Transducer for Sonochemistry. Hindawi Publishing Corporation. *Mathematical Problems in Engineering*. Volume 2015, Article ID 591352, 9 pages.
17. Colucci, J.A., Borrero, E.E. y Alape, F.2005. Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. *Journal American Oil Chemistry Society*. 82: 525-530.
18. Constable, D. J. C.; Curzons, A. D.; dos Santos, L. M. F.; Geen, G. R.; Hannah, R. E.; Hayler, J. D.; Kitteringham, J.; McGuire, M. A.; Richardson, J. E.; Smith, P.; Webb, R. L.; Yu, M.2001. Green chemistry measures for process research and development. *Green Chem*. 3:7–9.
19. Csoka, S. N. Katekhaye, and P. R. Gogate.2011. Comparison of cavitation activity in different configurations of sonochemical reactors using model reaction supported with theoretical simulations. *Chemical Engineering Journal*. 178: 384–390.
20. Cvengrosová, Z; Cvengros, J; Bronec, M. 1997. Rapeseed oil ethyl esters as alternative fuels and their quality control. *Petrol. Coal* 39(3): 36-40.

21. De la Rosa, L; Alvarez-Parrilla, E; Gonzalez-Aguilar, G. 2010. *Fruit and Vegetables Phytochemicals: Chemistry, Nutritional Value and stability*. Editorial Wiley Blackwell. 384 p.
22. Demirbas, A. 2007. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*. 48 (3): 937-941.
23. Earle MJ, Plechkova NV, Seddon KR .2009. Green synthesis of biodiesel using ionic liquids. *Pure Appl Chem*. 81(11): 2045–2057.
24. Elkady, MF; Zaatout, A; Balbaa, O. 2015. Production of Biodiesel from Waste Vegetable Oil via KM Micro-mixer. *Petroleum and Environmental Biotechnology*. 6(3): 1-7.
25. EN 14103:2011; Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. European Committee for Standardization: Brussels, 2011.
26. EPA . 2002. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. http://biodiesel.org/reports/20021001_gen-323.pdf.
27. Estratégicos, I. E. 2011. *Las potencias emergentes hoy: Hacia un nuevo orden mundial*. España: Ministerio de Defensa.
28. Eze, C.V., Harvey, A.P., Phan, A.N., 2015. Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. *Fuel*. 140:724-730. Fillières, R., Benjelloun-Mlayah, B. & Delmas, M. 1995. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *J. Am Oil Chem Soc*. 72(4): 427-432.
29. Field, L.D., Sternhell, S y Kalman, J.R. 2008. *Organic Structures from Spectra*. Cuarta Edición. Wiley. Inglaterra.
30. Foglia, TA; Jones, KC; Nunez, A; Phillips, JG; Mittelbach, M. 2004. Comparison of Chromatographic Methods for the Determination of Bound Glycerol in Biodiesel *Chromatographia*. 60 (5): 305-312.
31. Freedman, B., Kwolek, WF y Pride, EH. 1986. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography 1. *American oil Chemists' Society*. 63 (10): 1370-1375.

32. Fuerza especial de biococombustibles de Brazil, I. U. 2007. *White paper on International Compatible Biofuels Standards*. Obtenido de http://www.nist.gov/public_affairs/releases/upload/biofuels_report.pdf.
33. Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E., Halstead, B., Michael, D., Mingos, P., 1998. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.* 27 (3): 213–224.
34. Gamba M, Lapis AA, Dupont J. 2008. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel. *Adv Synth Catal* 350(1): 160–164.
35. Georgene, E. G.; Veera, G.G. 2013. Kinetics of Ultrasonic Transesterification of Waste Cooking Oil. *Journal of Applied Energy*. 109: 135-144.
36. Georgogianni, K.G; Kontominas M.G; Tegou, E; Avlonitis,D;Gergis,V.2007. Biodiesel production: Reaction and process parameters of Alkali catalyzed Transesterification of waste frying oils. *Energy & Fuels*.21(5):3023-3027.
37. Gerpen V.; Shanks B.; Pruszko R.; Clements D.; Knothe G. 2004. Biodiesel production technology. National Renewable Energy Laboratory.: Colorado.
38. Gogate, P.R.2007. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.47:515-527.
39. Gogate, P.R., Kabidi,A.M.2008. A review of applications of cavitation in biochemical engineering /biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*.44:60-72.
40. Gole, V.L., Gogate, P.R.2011. A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainable feed stock using sonochemical reactors. *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*.47:1-9.
41. Gole, V. L; Gogate, P.R.2012. Intensification of synthesis of biodiesel from non-edibleoil using sequential combination of microwave and ultrasound. *Fuel Processing Technology*. 106:62-69.
42. Gude, V; Patil, P; Martinez- Guerra, E; Deng, S; Nirmalakhandan, N. 2013. Microwave Energy Potential for biodiesel Production. *Sustainable chemical processes*. 1(5): 1-31.

43. Guo W, Leng Y, Ji G, et al. 2014. Ionic liquids-catalyzed transesterification of soybean oil under ultrasound irradiation. *International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment. IEEE*, 295–297.
44. Hamid, O; Ashok, K. 2014. Characterization of particulate matter emitted from transit buses fueled with B20 in idle modes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (4): 2335–2342.
45. Hanh, HD; Dong, NT; Okitsu, K; *et al.* 2009. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable Energy*. 34(3):780–783.
46. Hua-Sheng, Z; Jun, C. (2017). A novel ultrasonic reactor continuous production of biodiesel from waste acid oil. *Korean Journal Chem. Eng.* 34 (2):353-359.
47. Hussain, MN; Samad, TA; Janajreh, I.2016. Economic Feasibility of biodiesel production from waste cooking oil in UAE. *Sustainable cities and Society*.26:217-226.
48. Ibiari, NN; Abo,El-Enin,SA; Attia,NK; El-Diwani, G. 2010. Ultrasonic comparative assessment For Biodiesel Productio from Rapeseed. *Journal of American Sciences*.6 (12): 937-938.
49. Jiménez-González, C., Overcash, M.R.2014. The evolution of Life cycle assessment in pharmaceutical and chemical applications-A perspective. *Green chem*.16:3392-3400.
50. Jong, Stefan. 2014. Tesis: Researching and constructing an experimental setup to investigate and characterize condensable volatile organic compounds of adhesives. University of Applied Sciences. Munich- Alemania.
51. Kongjao, S; Damronglerd, S; Humson, M. 2010. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean Journal Chemical Engineering*. 27(3):944-949.
52. Kumar, D., Kumar, G., Singh, C.P.P. 2010. Ultrasonic Assisted Transesterification of *Jatropha curcus* Oil Using Solid Catalyst, Na/SiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*. 17(5): 839-844.
53. Lee, K. T.; Foglia, T. A.; Chang, K. S. 2002. Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. *American Oil Chemistry Society*. 79 (2):191-195.

54. Len, C., Luque, R. 2014. Continuous Flow Transformations of Glycerol to Valuable Products: An Overview. *Sustainable Chemical Processes*. 2(1):1-10.
55. Leung, D.Y.C.; Guo, Y. 2006. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. 87 (10): 883–890.
56. Li, C.; Tang, Z.; Yang, H. 2005. Determination of fatty acid methyl esters and glycerides in biodiesel samples by GC. *Fenxi Ceshi Xuebao, Guangzhou*. 24 (5):66-68.
57. Li, R. 2014. Ultrasonic Degradation of Xanthan and Locust Bean Gums in Aqueous Solutions: Rheological and Kinetic Studies. (Electronic Thesis or Dissertation). Retrieved from <https://etd.ohiolink.edu/>.
58. Lin, C. S. K., Pfaltzgraff, L. A., Herrero-Davila, L., Mubofu, E. B., Solhy, A., Clark, J. H., Luque, R. (2013). Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy and Environmental Science*, 6 (2), 426-464.
59. Lopez, D.C; Neto, A.J.S; Martins, P.A.R. 2011. Economic simulation of biodiesel production: SIM-E tool. *Energy Economics*. 33:1138-1145.
60. Lopez, D.C; Neto, A.J.S; Mendes, A. A., Pereira, D.T.V. 2013. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. *Energy Economics*. 40:819-824.
61. Lu, JK; Nie, KL; Xie, F; Wang, F; Tan, TW. 2007. Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp. 99–125. *Process Biochemistry*. 42:1367–1370.
62. Luo, J; Zhen, F; Richard L. Smith, Junior. 2014. Ultrasound enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 41:56-93.
63. Maddikeri, G.L., Pandit, A.B., Gogate, P.R. 2012. Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51:14610-14628.
64. Maeda, Y.; Thanh, L.T.; Imamura, K.; Izutani, K.; Okitsu, K.; Boi, L.V.; Lan, P.N.; Tuan, N.C.; Yoo, Y.E.; Takenaka, N. (2010). New technology for the production of biodiesel fuel. *Green Chem*. 2 (13): 1124–1128.

65. Manickman, S., Arigela, V.N.D., Gogate, P.R. 2014. Intensification of synthesis of Biodiesel from palm oil using multiple frequency ultrasonic flow cell. *Fuel Processing Technology*. 128:388-393.
66. Marchetti, JM; Errazu, AF. 2008. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. *Energy Conversion and Management*. 49(8):2160-2164.
67. Martinez-Guerra, E; Gude, V.G.2017. Assessment of Sustainability Indicators for Biodiesel Production. *Applied Sciences*. 7(9):869.
68. Mason, T. 1999. Sonochemistry: current uses and future prospects in the chemical and processing industries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 357 (1151).
69. Mason, T; Peters, D. 2002. *Practical Sonochemistry: Power ultrasound Uses and Applications*. Second Edition.166 p.
70. Mata, T; Martins, A; Caetano, N. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(1):217-232.
71. Meireles, M.2011. *Extracting Bioactive Compound for Food Products: Theory and applications*. New York: Taylor and Francis Group. 464p.
72. Ministerio del Ambiente (MINAM) 2008.
73. Modhoo,A; Sharma, S K. 2011. *Green Chemistry for Enviromental sustainability*. New York: Taylor and Francis Group.450 p.
74. Muhammad, S; Ilgook K; Chisti, Y; Jong-In H.2013.Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*. 30(2): 1391-1410.
75. Nanda, MR; Yuan, Z; Qin, W; Poirier, MA; Chunbao, X. 2014. Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin Chem Eng*. 1(1): 1004.
76. Nandwani, SK; Mungray, AK; Chackraborty, M.2015. Sonochemical degradation of p-chlorophenol assisted by H₂O₂ and Ag-TiO₂ / TiO₂ catalyst. *Indian Journal of chemical Technology*.22:73-77.

77. Nielsen, PM; Brask, J; Fjerbaek, L. 2008. Enzymatic biodiesel production: Technical and economical considerations. *European Journal of Lipid Science Technology*. 110(8): 692–700.
78. Norma Técnica Peruana NTP 321.125-2008. Biocombustibles. Biodiesel. Especificaciones. Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales-INDECOPI.
79. Oliveira, LE; Da Silva, MLCP.2013. Comparative study of calorific value of rapeseed, soybean, *Jatropha curcas* and crambe biodiesel. International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'13) Bilbao (Spain), 20th to 22th March, 2013.
80. Pan, Z; Q, W; Ma, H; Atungulu, GG; McHugh, TH. 2012. Continuous and pulsed ultrasound assisted extraction of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19(2): 365–372.
81. Pal, A; Kachhwahab, SS.2013. Biodiesel Production of Waste Cooking Oil through Ultrasound Cavitation. *International Journal of Engineering Research and Technology*. 6(3):291-306.
82. Patil, P.D.; Gude, V.G.; Deng, S. 2009. Biodiesel production from *Jatropha curcas*, waste cooking, and *Camelina sativa*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (24): 10850–10856.
83. Peña, R; Romero, R; Martínez, SL; Ramos, MJ; Martínez, A; Natividad, R. 2009. Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Ind Eng Chem Res.* 48(3) :1186–1189.
84. Perea, A; Kelly, T; Hangan-Balkir Y. 2016. Utilization of waste seashells and *Camelina sativa* oil for biodiesel synthesis. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 9(1): 27-32.
85. Preet, BS; Parag,RG. 2015. Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*. 29: 67-75.
86. Rehman, M; Kim,I; Chisti, Y; Han,Jong-In.2013. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research.* 30(2): 1391-1410.
87. Saéz-Bastante, J. 2015. Ultrasound Assisted Biodiesel Production. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba- España. 297 p.

88. Salamatinia, B; Mootabadi, H; Hashemizadeh, I; Abdullah, AZ. 2013. Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: optimization and kinetic. *Chem Eng Process* 73:135–143.
89. Schober, S; Seidl, I; Mittelbach, M. 2006. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (4): 309-314.
90. Shahidi, F. 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th Edición. 3616 p.
91. Shahid, EM; Younis J. (2011) Production of biodiesel: a technical review. *Renew Sust Energ Rev* 15: 4732–4745.
92. Sharma, YC; Singh, B; Upadhyay, SN. 2008. Advances in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel.* 87(12): 2355-2373.
93. Shchukin, DG; Skorb, E; Belova, V; Möhwald, H. 2011. Ultrasonic Cavitation at Solid Surfaces. *Advanced Materials.* 23 (17):1922-1934.
94. Sheldon, R.A. 2000. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure Appl. Chem.* 72 (7):1233–1246.
95. Shulte, WB. 2007. Tesis: Biodiesel Production from Tall oil and Chicken Fat via Supercritical Methanol Treatment. University of Arkansas.
96. Sivasamy, A; Cheah, KY; Fornasiero, P; Kemausour, F; Zinoviev, S; Miertus, S. 2009. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *Chem. Sus. Chem.* 2 (4): 278-300.
97. Srivastava A.; Prasad R. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 4 (2): 111-113.
98. Stuart, Barbara. 2005. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Editorial Wiley. Book Series: Analytical Techniques in the Sciences.
99. Suslick, K. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Journal Scientific American.* 80-81.
100. Thanh, L.T., Okitsu, K., Van-Boi, L., Maeda, Y. 2012. Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review. *Catalyst.* 2:191-222.
101. Trathnigg, B; Mittelbach, M. 1990. Analysis of triglyceride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection. *Journal of Liquid Chromatography.* 13(1): 95-105.

102. Türkan, A; Kalay, S. 2006. Monitoring lipase-catalyzed methanolysis of sunflower oil by reversed-phase high-performance liquid chromatography: Elucidation of the mechanisms of lipases. *Journal of Chromatography A*. 1127 (1-2):34-44.
103. United States Department of Agriculture (USDA). Foreign Agricultural Service (FAS) <https://www.ers.usda.gov/topics/crops/soybeans-oil-crops/canola.aspx>.
104. Vázquez da Silva, M., 2010. Supercritical Fluids and Its Applications. *Recent Progress in Chemical Engineering*, Chapter 10. Editor JMPQ Delgado.
105. Vijay, KP; Dhruvo, JS; Harsha, UP; Patel, CN. 2010. Sonochemistry: The effect of waves on chemical system. *Journal Chemical and Pharmaceutical Research*. 2 (2): 573-580.
106. Vyas, A. P., Verma, J.L. Subrahmanyam, N. 2011. Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropha Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 1:45-50.
107. Veljkovic V.B., Avramovi J.M., Stamenkovi O.S. 2012. Biodiesel production by ultrasound assisted transesterification: State of art and the perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 16 (2): 1193- 1209.
108. Worapun I, Pianthong K, Thaiyasuit P. 2012. Optimization of biodiesel production from crude palm oil using ultrasonic irradiation assistance and response surface methodology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 87(2):189–197.
109. Xiaohu Fan (2008) Thesis: Optimization of biodiesel production from crude cottonseed oil and waste vegetable oil: conventional and ultrasonic irradiation methods. Clemson University. South Carolina. USA.
110. Zhang, Y., Dube, M., Mclean, D.D., *et al.* 2003. Biodiesel production from waste cooking oil. 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*. 90:229-240.
111. Zhao, Z., Xue, Y., Xu, G; *et al.* 2017. Reaction conditions of ultrasound-assisted production of biodiesel: A review. *Int. J. Energy Res.*, 41: 1081–1095.
112. Zheng, Fang; Richard L. Smith, Junior; Xinhua, Qi. 2015. *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*. Editorial Springer Netherlands. 271 p.

113. Zhicheng, Z; Yuan, X; Guangwen, X; *et al.* 2017. Reaction conditions of ultrasound-assisted production of biodiesel: A review. *International Journal of Energy Research*. 41 (825): 1081–1095.
114. Zou, HS y Chai, J. 2017. A novel ultrasonic reactor for continuous production of biodiesel from waste acid oil *Korean J. Chem. Eng.* 34 (2): 353-359.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: METODOLOGÍAS PARA DETERMINAR PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD DE BIODIESEL

➤ Contenido en porcentajes de esteres metílicos en biodiesel (C) y el contenido del éster metílico del ácido linolénico (L) según norma EN-14103.

Se pesaron 0.1 g de muestra de biodiesel sometidos a diferentes métodos (15, 30, 60 y 120 min con método convencional y con el método usando ultrasonido) seguidamente se adicionó 0.20 µl de estándar interno (Heptadecanoato de metilo de concentración: 0.76 g/500 µl de hexano) y completamos hasta 1 ml con solvente hexano para finalmente correr la muestra en el cromatógrafo de gases.

Se usa como estándar interno al heptadecanoato de metilo ya que éste no se encuentra naturalmente en los aceites vegetales, además que posee buena estabilidad debido a que carece de insaturaciones en su cadena carbonada.

Las muestras fueron analizadas con un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU 2010 GC (Ver Figura 28) equipado con un Split / Split y detector de ionización de flama FID. La cromatografía fue llevada a cabo en el cromatógrafo de gases Shimadzu con una columna para determinar metilésteres como FAME WAX (30m x 0.32 x 0.25 µm). Las condiciones de operación del horno requiere que la temperatura de la columna sea de 60°C durante 2min, programada a 10 °C / min hasta alcanzar 200 °C , programada a 5 °C / min hasta 240°C y conservando la temperatura final hasta por 7 min , el inyector Split/Split a 250° C, gas de transporte Helio con una velocidad de flujo de 1-2 ml /min, el volumen de muestra a inyectar debe ser de 1 µl, la presión del gas hidrógeno de 70 kPa, con detector de llama(FID) a 250°C y divisor de flujo de 100ml/min.



Figura 29: Cromatógrafo de gases para determinación de metilésteres de aceite de canola
Fuente: CIQTOBIA -UNALM

Para la determinación del porcentaje de esteres metílicos (C) se usó la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100$$

ΣA : Es el área total de los picos desde el éster metílico de C 14:0 al éster metílico C:22

A_{EI} : Es el área de pico que corresponde al estándar interno EI “Heptadecanoato de metilo”

W_{EI} : Es el peso en mg del EI

W : Es el peso en mg de la muestra

Y para la determinación del éster metílico del ácido linolénico (L) la ecuación es:

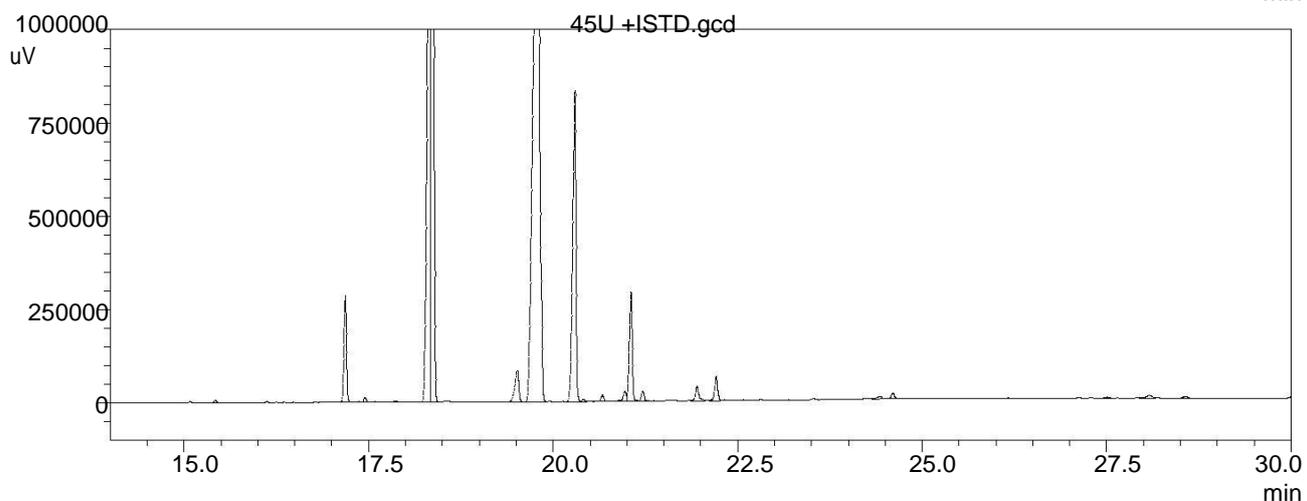
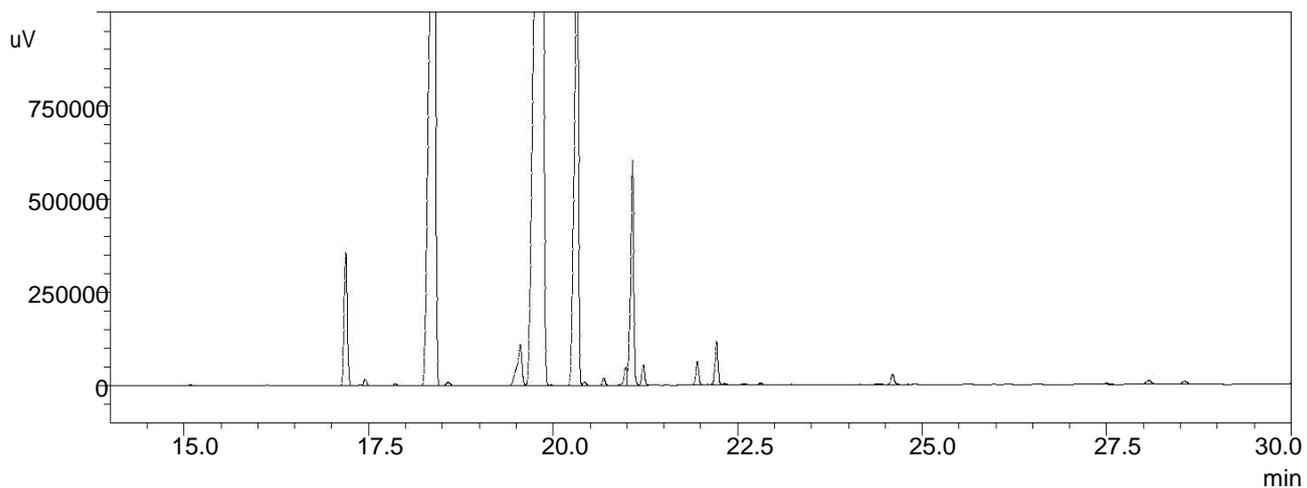
$$L: \frac{A_L}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100$$

A_L : Es el área del pico correspondiente al ácido linolénico

A_{EI} : Es el área de pico que corresponde al estándar interno EI “Heptadecanoato de metilo”

W_{EI} : Es el peso en mg del EI

W : Es el peso en mg de la muestra



ID#1 Compound Name: Miristato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 0.000 | 0 | 0.000 | 88.35749 |

ID#2 Compound Name: Palmitato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|--------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 17.186 | 650330 | 1.848 | 88.35749 |

ID#3 Compound Name: Heptadecaonato de Metilo (IS)

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|---------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 18.324 | 5098578 | 0.000 | 88.35749 |

ID#4 Compound Name: Estearato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|--------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 19.514 | 305362 | 0.891 | 88.35749 |

ID#5 Compound Name: Trans-9.elaidato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|----------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 19.803 | 10497109 | 8.472 | 88.35749 |

ID#6 Compound Name: Cis-9-Oleato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|---------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 20.295 | 2569036 | 5.630 | 88.35749 |

ID#7 Compound Name: Linolelaidato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|--------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 21.055 | 789296 | 1.201 | 88.35749 |

ID#8 Compound Name: Linoleato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|--------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 21.950 | 128329 | 6.823 | 88.35749 |

ID#9 Compound Name: Araquidato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 0.000 | 0 | 0.000 | 88.35749 |

ID#10 Compound Name: Linolenato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|-------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 24.425 | 30400 | 2.830 | 88.35749 |

ID#11 Compound Name: Behenato de Metilo

| Data File Name | Sample Name | Ret. Time | Area | Conc. | Rendimiento Biodiesel |
|----------------|-------------------|-----------|-------|-------|-----------------------|
| 45U +ISTD.gcd | Muestra Biodiesel | 24.604 | 46720 | 0.145 | 88.35749 |

<<>

➤ **Determinación de índice de acidez.**

El proceso de titulación es usado para determinar tanto los ácidos grasos libres presentes en una muestra (aceite o biodiesel) como para calcular la cantidad de catalizador necesaria para lograr la completa transesterificación. Como solvente para la titulación se utiliza al etanol neutralizado y una solución estándar de hidróxido de potasio KOH 0.1 M. Como indicador de pH se usa la fenolftaleína la cual cambia de color cuando se alcanza el punto final en la titulación

Procedimiento:

- Medir 50 ml de etanol en un matraz de 250 ml y añadir 5 gotas de fenolftaleína.
- Añadir algunas gotas de la solución de KOH al etanol usando una microbureta para neutralizarlo.
- Pesar 5 g de muestra (aceite o biodiesel) y añadir al solvente neutralizado.
- Titular con KOH hasta lograr un cambio de color y anotar el gasto. Hacer tres repeticiones.

El índice de acidez se calcula con la siguiente fórmula:

$$IA = \frac{V \times C \times 56.1}{m}$$

Donde:

IA es el índice de acidez (mg KOH/g muestra)

V es el volumen de gasto de KOH, (ml)

C es la concentración de KOH (0.1 M)

m es la masa de muestra (g) y

56.1 es la masa molar de KOH (g/mol)

➤ **Determinación del poder calorífico.**

El poder calorífico de la muestra M45U se obtuvo usando el manual bomba calorimétrica Parr Modelo 1341 con una presión en el recipiente de 30 bar y con oxígeno al 97.7%.

ANEXO 2: ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

- Para rendimiento:

Tabla 20: Análisis de ANOVA para rendimiento

| RESUMEN | | | | | | |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|----------|--------------|----------------------|
| Método | Tratamiento | Suma | Promedio | Varianza | | |
| M15U | 3 | 217.39 | 72.46 | 48.50 | | |
| M30U | 3 | 224.1 | 74.70 | 14.68 | | |
| M45U | 3 | 252.57 | 84.19 | 15.05 | | |
| M60U | 3 | 171.94 | 57.31 | 2.28 | | |
| M120MC | 3 | 260.7 | 86.90 | 0.93 | | |
| ANÁLISIS DE VARIANZA | | | | | | |
| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
| Entre grupos | 1636.0342 | 4 | 409.00855 | 25.11 | 3.38E-05 | 3.478049691 |
| Dentro de los grupos | 162.8797333 | 10 | 16.28797333 | | | |
| Total | 1798.913933 | 14 | | | | |

Tabla 21: Prueba de Tukey para rendimiento

| Agrupamiento | Promedio | Tratamientos | Método |
|--------------|----------|--------------|--------|
| A | 72.46 | 3 | 15U |
| A | | | |
| B A | 74.70 | 3 | 30U |
| B A | | | |
| B | 86.90 | 3 | 120MC |
| B | | | |
| B | 57.31 | 3 | 60U |
| B A | | | |
| B | 84.19 | 3 | 45U |

- Para índice de acidez:

Tabla 22: Análisis de ANOVA para índice de acidez

| RESUMEN | | | | | | |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------|--------------|----------------------|
| Método | Tratamiento | Suma | Promedio | Varianza | | |
| M15U | 3 | 1.586 | 0.529 | 0.0091024 | | |
| M30U | 3 | 1.106 | 0.369 | 0.0041236 | | |
| M45U | 3 | 0.874 | 0.291 | 0.0038165 | | |
| M60U | 3 | 0.906 | 0.302 | 0.0121947 | | |
| M120MC | 3 | 1.041 | 0.347 | 0.0003516 | | |
| ANÁLISIS DE VARIANZA | | | | | | |
| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
| Entre grupos | 0.109525024 | 4 | 0.027381256 | 4.626974372 | 0.022550921 | 3.478049691 |
| Dentro de los grupos | 0.059177453 | 10 | 0.005917745 | | | |
| Total | 0.168702477 | 14 | | | | |

Tabla 23: Prueba de Tukey para índice de acidez

| Agrupamiento | Promedio | Tratamientos | Método |
|--------------|----------|--------------|--------|
| A | 0.52860 | 3 | 15U |
| A | | | |
| B A | 0.36867 | 3 | 30U |
| B A | | | |
| B A | 0.34690 | 3 | 120MC |
| B | | | |
| B | 0.30187 | 3 | 60U |
| B | | | |
| B | 0.29120 | 3 | 45U |

El valor de confiabilidad fue del 95 por ciento resultando el valor de P (0.0000033) menor que 0.05 y es mucho menor que 0.01 entonces existe una alta significancia entre los tratamientos, por ello se rechaza la hipótesis nula.

Al haber por lo menos un tratamiento que es diferente a los demás se realizó la prueba de Tukey y se determinó que existe una diferencia significativa entre las muestras M15U-M45U, M15U-M60U, M15U-MC120, M30U-M60U, M30U-MC120, M45U-M60U y M60U-MC120, no habiendo diferencia entre M15U-M30U, M30U-M45U y M45U-MC120. Al no haber diferencia significativa entre los tratamientos con el método de agitación ultrasónica a 30 minutos y 45 minutos podríamos afirmar que se podría lograr mejores rendimientos a menor tiempo que 45 minutos modificando algunos parámetros como cantidad de catalizador, cantidad de metanol o trabajando a una mayor amplitud de sonicación.

Respecto al método a 45 minutos de sonicación y a 120 minutos con la agitación mecánica convencional no hay diferencia significativa pudiendo concluir que los dos métodos muestran similares rendimientos y optando por el método ultrasónico ya que además que se ahorra en el tiempo y energía para lograr la transesterificación también se obtiene glicerina con valor adicional debido a su calidad.

Con respecto al parámetro de índice de acidez también se llevó a cabo el ANOVA donde se determinó que existen diferencias significativas. La prueba de Tukey confirmó que el mejor índice de acidez se logra a 45 minutos de sonicación y logra obtener diferencia significativa solo con muestra de 15 minutos de sonicación, con las otras muestras de 30, 60 minutos de sonicación y la muestra de método convencional de 120 minutos de agitación mecánica resultó ser similar.

Estos datos indican que se puede procesar a menor tiempo de reacción a solo 30 minutos de sonicación logrando un ahorro en energía y tiempo de reacción, para ello se deben ajustar algunos parámetros.

**ANEXO 3: DATOS PARA EL CÁLCULO DE FACTORES DE SOSTENIBILIDAD
EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

Tabla 24. Datos para la determinación de los factores de sostenibilidad en la producción de biodiesel

| Datos para determinación de unidades métricas de química verde | MU15 | MU30 | MU45 | MU 60 | MC120 |
|---|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Cantidad de aceite (g) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Cantidad de aceite (ml) | 22.15 | 22.15 | 22.15 | 22.15 | 22.15 |
| Cantidad de metanol (g) 20% p/p | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Cantidad de metanol (ml) | 5.05 | 5.05 | 5.05 | 5.05 | 5.05 |
| Cantidad de KOH(g) | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| Rendimiento % | 72.46 | 74.70 | 84.19 | 57.31 | 86.90 |
| Masa de biodiesel puro (g) | 14.49 | 14.94 | 16.84 | 11.46 | 17.38 |
| Masa de glicerina producida (g) | 2.24 | 3.56 | 3.00 | 4.16 | 2.40 |
| Masa de jabones (g) | 3.27 | 1.5 | 0.16 | 4.38 | 0.22 |
| Densidad aceite (g/ml) | 0.9028 | 0.9028 | 0.9028 | 0.9028 | 0.9028 |
| Densidad de metanol (g/ml) | 0.7918 | 0.7918 | 0.7918 | 0.7918 | 0.7918 |
| Peso molecular de aceite de canola (g/mol) | 882 | 882 | 882 | 882 | 882 |
| Peso molecular del metil ester (g/mol) | 888 | 888 | 888 | 888 | 888 |
| Peso molecular del metanol (g/mol) | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| Peso molecular del catalizador (g/mol) | 56 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| Cantidad de metanol en exceso (g) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Para MU15

1) E- Factor:

Masa de los reactantes y catalizador = g aceite + g metanol + g catalizador = (20+4+0.18)
g=24.18g

Masa de los productos = g glicerina + g biodiesel = (2.24+14.49) g = 16.73g

Residuo= (24.18-16.73) g = 7.45g

E factor= 0.00745Kg/0.01673 Kg = 0.445

2) Economía del Átomo (AE) %:

$$AE\% = \text{PM del biodiesel} * 100 / (\text{PM aceite} + \text{PM metanol} + \text{PM catalizador})$$

Donde PM: Peso molecular

$$AE\% = 888 * 100 / (882 + 32 + 56) = 91.546\%$$

$$\text{Eficiencia del Átomo \%} = 91.546 * \text{Rendimiento} = 91.546 * 0.7246 = 66.335\%$$

3) Intensidad de masa (MI) y productividad de masa (PM):

$$MI = \text{Masa de los reactantes y catalizador (kg)} / \text{Masa de los productos (Kg)} = 0.02418 \text{ kg} / 0.01673 \text{ Kg}$$

$$MI = 1.445 \text{ Kg/Kg}$$

$$MP = (1/MI) * 100 = (1/1.445) * 100 = 69.189\%$$

4) Eficiencia de masa (EM) %:

$$EM\% = (1/1 + Ef) * 100 = (1 / (1 + 0.445)) * 100 = 69.189\%$$

5) Utilización del átomo (AU)%:

$$AU\% = [(\text{masa de biodiesel en g} / (\text{masa de glicerina} + \text{masa de biodiesel}) \text{ g}] * 100$$

$$AU\% = [14.49 \text{ g} / (2.24 + 14.49) \text{ g}] * 100 = 86.611\%$$

6) Parámetro del impacto ambiental de solventes y catalizadores (f):

$$f = \frac{\sum \text{masa de reactantes, solventes y materiales de la postreacción} + \text{masa de catalizador}}{\text{masa del producto (biodiesel)}}$$

$$f = (20 + 4 + 0.18 + 2.24) \text{ g} / 14.49 \text{ g} = 1.823 \text{ Kg/Kg}$$

7) Factor estequiométrico (SF):

$$SF = 1 + \frac{AE * (\text{g en exceso de reactivos})}{\text{Masa esperada del producto a 100\% de rendimiento}}$$

Masa esperada del producto a 100% de rendimiento

$$SF = 1 + \frac{0.91546 * 2 \text{ g}}{(20 + 2 + 0.18) \text{ g}}$$

$$SF = 1.083 \text{ Kg/Kg}$$

ANEXO 4: FOTOS DEL EQUIPO Y PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL



Figura 30: Procesador ultrasónico modelo GE600

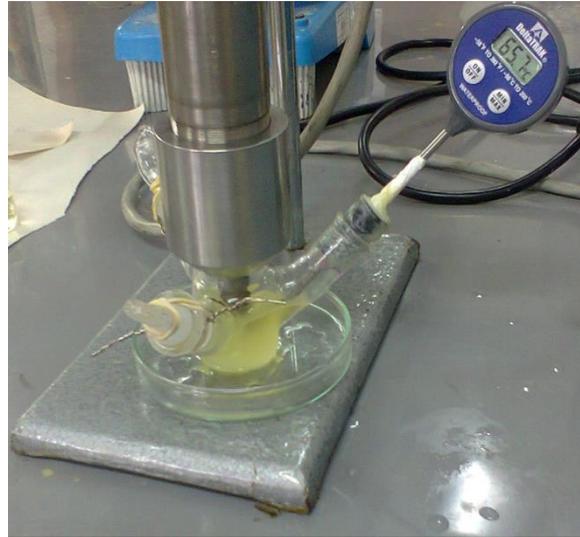


Figura 31: Reacción de transesterificación ultrasónica en reactor Suslick

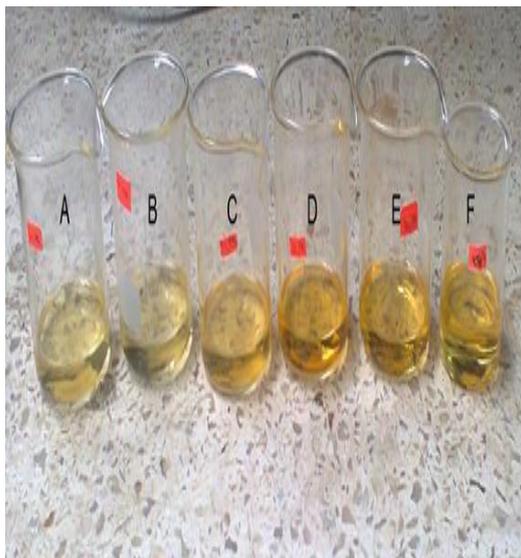


Figura 32: Conversión de aceite a biodiesel con sonicación a diferentes tiempos

A) 5min, B) 10 min, C) 15min, D) 20min, E) 30min,
F) 45min



Figura 33: Separación del biodiesel de la glicerina procesada con ultrasonido



Figura 34: Espectroscopio infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Fuente: CIQTOBIA –UNALM