

## ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE PRODUCTOS SECUNDARIOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES RESIDUALES DE COCINA

LAURA MARCANO <sup>1</sup>, ESTEFANY MACHILLANDA <sup>1</sup>, MARCO SOJO <sup>1</sup>, KARINA QUIJADA <sup>1</sup> Y SABRINA DI SCIPIO <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar

<sup>2</sup> Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar. sdiscipio@usb.ve  
Caracas, Venezuela. AP. 89000

Recibido: noviembre 2012

Recibido en forma final revisado: mayo 2013

### RESUMEN

En el presente estudio experimental se obtuvo jabón como subproducto de la reacción de transesterificación con catálisis básica de aceites residuales de cocina, para evaluar la factibilidad de la producción de biodiesel a partir de dicho residuo, mediante catálisis ácida. Se realizó un diseño factorial 2<sup>2</sup> con 5 puntos centrales y se seleccionaron como variables de estudio: el tiempo de reacción (6-10 horas) y la concentración de ácido (5-15 %p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) respecto a la cantidad de subproducto utilizado como materia prima. Se obtuvo como resultado que la concentración de ácido fue un factor determinante en el rendimiento de la reacción, a diferencia del tiempo. Los mejores valores obtenidos para la densidad y el poder calorífico del biodiesel producido, fueron 881 kg/m<sup>3</sup> y 39,17 MJ/kg, respectivamente, los cuales coinciden con los valores de referencia dados por las normas UNE-EN 14214 y EN-590. Aun cuando se comprobó la factibilidad del proceso, los rendimientos obtenidos fueron bajos (20,8 - 43,7 %) lo cual afecta la rentabilidad del mismo.

*Palabras clave:* Biodiesel, Aceite residual de cocina, Jabón, Reacción de transesterificación, Reacción de saponificación.

### STUDY OF THE BIODIESEL OBTENTION FROM SECONDARY PRODUCTS OF THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF WASTE COOKING OILS

#### ABSTRACT

In the present experimental study it was obtained soap as subproduct of the transesterification reaction with basic catalysis of waste cooking oils, in order to evaluate the feasibility to produce biodiesel from this waste through acid catalysis. A factorial design 2<sup>2</sup> with 5 central points was used, and the selected variables for the study were: reaction time (6-10 hours) and acid concentration (5-15 %w/w of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) with respect to the sub-product quantity employed as raw material. The yield of reaction, density, acid number and calorific power were measured. The acid concentration was a determinant factor in the reaction yield while the influence of time was negligible. The best values obtained for density and calorific power of the produced biodiesel were 881 kg/m<sup>3</sup> and 39.17 MJ/kg, respectively, which are according to the norms UNE-EN 14214 and EN-590. Even though the feasibility of the process was verified, the yields obtained were low (20.8-43.7 %) thus affecting its profitability.

*Keywords:* Biodiesel, Waste cooking oil, Soap, Transesterification reaction, Saponification reaction.

#### INTRODUCCIÓN

El biodiesel es una fuente de energía limpia y de calidad, económicamente viable y sintetizado a partir de recursos renovables. Existe una gran variedad de materias primas para su producción, éstas incluyen los aceites vegetales más comunes (soja, palma, semilla de algodón, maní, canola, girasol, coco, cártamo, entre otros), y grasas de origen animal (por lo general, sebo), así como los aceites

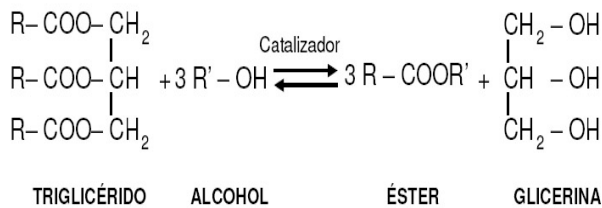
residuales (por ejemplo, aceites de fritura).

La combustión del biodiesel es más favorable para el medio ambiente, pues no genera residuos tóxicos ni peligrosos, a diferencia de los hidrocarburos que tienen componentes aromáticos y bencenos (cancerígenos). La no-emisión de estas sustancias contaminantes disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias (National Biodiesel Board, 2011).

Con el uso de biodiesel se contribuye de manera significativa al abastecimiento energético sostenible, lo que permite reducir la dependencia del petróleo, incrementando la seguridad y diversidad en los suministros así como el desarrollo socioeconómico de áreas rurales (producción de oleaginosas con fines energéticos) (Cañete, 2007).

Otra característica resaltante del biodiesel es que tiene un punto de inflamación igual o superior a 120 °C, según normativa europea UNE-EN 14214, dando lugar a un manejo y almacenamiento más seguro. Además su producción mediante transesterificación de grasas, genera propanotriol (glicerol o glicerina) que puede ser aprovechado por otras industrias (por ejemplo, la cosmética).

El biodiesel es un combustible alternativo similar al diesel “fósil” o convencional. Para su obtención, se lleva a cabo una reacción de transesterificación. En esta reacción, el aceite vegetal o la grasa animal, reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador (usualmente básico) para formar los correspondientes ésteres de alquilo (o en el caso del metanol, los ésteres de metilo) de los triglicéridos que se encuentran en el aceite vegetal o la grasa animal inicial, tal como se muestra en la Figura 1 (Knothe *et al.* 2005).



**Figura 1.** Reacción de transesterificación de grasas (Knothe *et al.* 2005)

El metanol (altamente tóxico) es el alcohol más usado en la producción de biodiesel, debido a su bajo costo. En general, se utiliza el metanol en exceso con la finalidad de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación a la derecha (Figura 1), para lograr una mayor formación de ésteres (Zhang *et al.* 2003).

La materia prima utilizada por excelencia para la producción de biodiesel han sido aceites vegetales vírgenes, lo que trae como consecuencia el uso de cultivos comestibles para el desarrollo de energía con el respectivo aumento de precios en algunos casos y, en otros, el empleo de tierras fértiles para la siembra de plantas oleaginosas no comestibles, reduciendo espacio para cultivos alimenticios. En vista de lo anterior, en los últimos tiempos autores tales como Zhang *et al.* (2003), Wang *et al.* (2006), Kulkarni & Dalai (2006), entre otros, han propuesto que la alternativa de emplear aceites residuales para la producción de biocombustibles

es una forma efectiva de reducir costos de materia prima. Además, el uso de aceite residual ayuda a solventar el problema de su desecho.

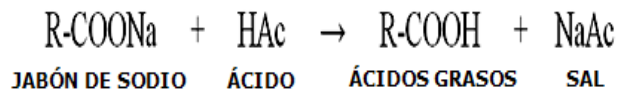
El proceso de transesterificación es el método mayormente utilizado para reducir la viscosidad de aceites vegetales y hacerlos aptos como combustibles para motores diesel sin causar problemas de sedimentación en los mismos (Knothe *et al.* 2005).

Para la transesterificación basada en metanol, el valor estándar de la relación molar alcohol-aceite está entre 3:1 y 6:1. Sin embargo, 6:1 es la proporción con la que se obtiene una mejor conversión sin usar una gran cantidad de alcohol. El valor estándar de la temperatura usada para la reacción es de 60 °C, pero dependiendo del tipo de catálisis empleada, se pueden obtener diferentes grados de conversión. Este proceso puede ocurrir por medio de catálisis ácida o básica; sin embargo, la transesterificación (con hidróxido de potasio o de sodio) genera gran interés porque es más eficiente y menos corrosiva que la ácida (Marchetti *et al.* 2007).

La producción industrial de biodiesel por transesterificación tiene varias etapas. Primero, el metanol, el catalizador y el aceite, en ausencia de agua, se combinan en un reactor y se agitan aproximadamente durante una hora a 60 °C.

Luego el producto pasa a una etapa de separación, en la cual se remueve el glicerol formado mediante la sedimentación en un tanque o con una centrifugadora. El exceso de metanol tiende a actuar como un solubilizante y puede retrasar la separación, aun cuando la misma ocurre rápidamente debido a la baja solubilidad del glicerol en el éster. Sin embargo, este exceso de metanol, por lo general, no se remueve de la corriente de la reacción, hasta que el glicerol y los ésteres de metilo se separan, debido al riesgo que existe de invertir la reacción de transesterificación.

Seguidamente el metil éster pasa a una etapa de neutralización y remoción del metanol, cuando se agrega ácido al biodiesel para neutralizar cualquier residuo del catalizador y para eliminar el jabón que se haya formado durante la reacción. El jabón reacciona con el ácido para formar sales solubles en agua y ácidos grasos libres como se muestra en la Figura 2 (Knothe *et al.* 2005).



**Figura 2.** Protonación de la molécula de jabón (Knothe *et al.* 2005)

Posteriormente las sales se remueven durante un proceso de lavado con agua y los ácidos grasos quedan en el biodiesel. Esta etapa también retira del biodiesel los residuos de catalizador, metanol y glicerol que hayan podido quedar. La neutralización previa a esta etapa, minimiza la cantidad de agua requerida y disminuye las probabilidades de formar emulsiones (Knothe *et al.* 2005).

Las emulsiones de biodiesel se pueden producir por varias razones asociadas con los aceites sin reaccionar, al biodiesel mal separado o por la generación de un subproducto.

El jabón resultante de la catálisis básica, es una mezcla de compuestos que consiste en aproximadamente 12% de glicéridos, 10% de ácidos grasos libres y 8% de fosfolípidos. También contiene casi 50% de agua y es muy alcalino (pH típicamente > 9). Debido al alto pH y el contenido sustancial de los lípidos polares, estos últimos se emulsionan fácilmente con el agua, formando una masa densa, estable y viscosa a temperatura ambiente. La recuperación de cualquiera de los componentes de los jabones no es sencilla, en consecuencia, los usos de este producto son limitados. Hasta hace pocos años, este material se desechaba en vertederos. En la actualidad, su mayor uso es como alimento de animales, pero sigue habiendo interés en la búsqueda de aplicaciones de mayor valor económico (Knothe *et al.* 2005).

Tanto la catálisis ácida como la básica tienen sus ventajas y desventajas en la transesterificación del aceite vegetal residual, al estudiar sus características, muchos investigadores las han utilizado en conjunto en una transesterificación en dos pasos. Un catalizador ácido puede ser usado inicialmente para convertir los ácidos grasos libres a ésteres, y así disminuir su cantidad en el aceite hasta un valor menor o igual a 1%. En una segunda etapa, la transesterificación del aceite residual puede llevarse a cabo utilizando un catalizador básico. Por lo tanto, con el uso de las catálisis ácida y básica, se superan las dificultades de un largo tiempo de reacción de la catálisis ácida y la formación de jabón como subproducto de la catálisis básica, lo cual finalmente incrementa el rendimiento de la producción de ésteres (Kalkarni & Dalai, 2006).

Por otro lado, puede llevarse a cabo un arreglo inverso, es decir, en primer lugar se utiliza la catálisis básica para la producción de los ésteres y posteriormente se usa la catálisis ácida, ya que se ha demostrado que la esterificación catalizada por ácido puede ser empleada para producir biodiesel, a partir de subproductos de baja calidad. Estos se esterifican con metanol o algún otro alcohol y como catalizador un ácido inorgánico. El procedimiento se basa

en un gran exceso de alcohol, y el costo de la recuperación de este alcohol determina la viabilidad del proceso (Knothe *et al.* 2005).

Si la reacción del jabón con el ácido se realiza en presencia de metanol, habrá reacciones de esterificación entre los ácidos grasos libres y el metanol. Estas reacciones estarán catalizadas por el ácido fuerte y su relevancia dependerá de la concentración del ácido en la mezcla de reacción.

El jabón es un producto no deseado en el proceso de obtención de biodiesel a través de catálisis básica, el cual disminuye el rendimiento de la reacción principal. Este proyecto experimental se motiva en el estudio de la catálisis ácida como vía para sintetizar mayor cantidad del biocombustible a partir del jabón.

## METODOLOGÍA

La metodología aplicada en este trabajo consistió fundamentalmente en cinco etapas detalladas a continuación:

### 1. Obtención, pre-tratamiento y caracterización del aceite

Como primer paso se recolectó el aceite de cocina desechado cada dos semanas por el “Cafetín Básico II D’Amper” de la Universidad Simón Bolívar. Posteriormente se procedió a filtrar el aceite con una malla de poros gruesos y finos con el propósito de eliminar los sólidos contenidos en el mismo. Luego, se caracterizó el aceite, midiendo el índice de acidez mediante una titulación con isopropanol y con una balanza de humedad se determinó esta propiedad en el mismo.

### 2. Catálisis básica

Para la obtención del jabón empleado como materia prima en la producción del biodiesel, se realizó una síntesis a partir del aceite de cocina reciclado, mediante una catálisis básica con hidróxido de potasio (KOH) y a una temperatura entre 55 y 60 °C. Se pesaron 100 g de aceite en un *beaker* y se calentó en una plancha de calentamiento con agitación magnética (200 RPM). Seguidamente, se disolvieron 3 g de hidróxido de potasio en 19 ml de metanol grado HPLC y se añadieron al *beaker* con aceite (40:1 metanol:aceite). El metóxido de potasio se agregó cuando el aceite alcanzó una temperatura entre 55 y 60 °C, siendo el tiempo de reacción 75 min y monitoreándose la temperatura para evitar fluctuaciones.

El producto obtenido de la catálisis básica es una mezcla de jabón, glicerol y biodiesel, de la cual es necesario separar el jabón. Para separar la materia prima (jabón), se lavó la mezcla con 40 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (5% p/p) en un

embudo de separación, dejándose en reposo durante 4 h. La fase acuosa fue removida y descartada, mientras que la fase orgánica (jabón y otros productos) se dejó decantar en un *beaker* por 4 h. Finalmente, la fase orgánica se filtró a vacío para separar el jabón. Para producir la materia prima necesaria se realizó este mismo procedimiento más de 30 veces, obteniéndose en promedio 19 g de jabón por cada muestra de aceite.

### 3. Catálisis ácida

Para el estudio de la producción de biodiesel a partir de jabón mediante catálisis ácida, se elaboró un diseño factorial  $2^2$  con puntos centrales. Esto implica 4 tratamientos (cada uno por triplicado) y 5 puntos centrales. En cada tratamiento se varió el tiempo de reacción (A) y la concentración de ácido (B) en %p/p respecto a la masa inicial de jabón, ambas variables se codificaron según las Ecuaciones 1 y 2. Cada una de las variables se evaluó en tres niveles diferentes (bajo, medio y alto), los cuales según las variables codificadas corresponden a valores de +1 para el nivel máximo, 0 para los puntos centrales y -1 para el mínimo. Los valores numéricos que aparecen en las Ecuaciones (1) y (2) se ajustan para que al sustituir el tiempo de reacción o la concentración de ácido más altos, las variables A y B sean igual a 1; igual sucede al sustituir los valores mínimos de las variables independientes, y en ese caso A y B son iguales a -1. Para los valores intermedios A y B se igualan a 0, que son los puntos centrales del diseño.

$$A = \frac{\text{tiempo de reacción (h)} - 8}{2} \quad (1)$$

$$B = \frac{[H_2SO_4 (\%p/p)] - 10}{5} \quad (2)$$

La relación metanol:jabón se mantuvo constante en 40:1 y la temperatura alrededor de 55 °C. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de cada tratamiento y de los puntos centrales (CA5 a CA9).

Para la evaluación de los resultados, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), estableciéndose como probabilidad de error  $\alpha=0,05$  y tomándose como variable significativa aquella con un valor P menor a este número y como variable no significativa el resto. Los valores P representan la media de la probabilidad de error de cada variable dentro del análisis.

Los productos de cada tratamiento fueron lavados en un embudo de separación con 20 ml de agua destilada, dejándose decantar la mezcla durante 4 h (como mínimo). La fase acuosa fue removida y descartada, mientras que la fase orgánica se colocó en un envase.

### 4. Purificación del biodiesel

Finalmente, para separar el biodiesel presente en la fase orgánica obtenida se procedió de la siguiente manera: se preparó una solución al 10% (p/p) de bicarbonato de sodio, se colocó el volumen a separar en un embudo de decantación seco, seguidamente se añadieron 2 cm<sup>3</sup> de solución por cada ml de volumen a separar, se agitó con fuerza hasta lograr la homogeneidad de la mezcla. Para permitir la separación total de las fases se dejó reposar por 2 horas, luego se retiró la fase acuosa y se repitió el lavado hasta que la fase de jabón formada fuera despreciable. Finalizado el lavado, se colocaron las muestras en envases sellados con 2,5 g de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como agente secante y se dejaron reposar aproximadamente por 12 horas. Otro método utilizado para separar el biodiesel de los ácidos grasos libres es la destilación a vacío según Wang *et al.* (2006). De igual manera es posible purificar el producto final utilizando hexano para una extracción líquido-líquido como lo indican Zhang *et al.* (2003) y Saleh (2011).

**Tabla 1.** Códigos y condiciones para cada tratamiento y puntos centrales del diseño factorial

Código	Tratamiento	Factores		A (Tiempo [h])	B (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%])
CA1	AB	+1	+1	10	15
CA2	Ab	+1	-1	10	5
CA3	aB	-1	+1	6	15
CA4	ab	-1	-1	6	5
CA5	PC	0	0	8	10
CA6	PC	0	0	8	10
CA7	PC	0	0	8	10
CA8	PC	0	0	8	10
CA9	PC	0	0	8	10

CAX: Codificación establecida para referirse al tratamiento de "Catálisis Ácida" número X

### 5. Caracterización del biodiesel

Una vez secas las muestras, se reportó el volumen y masa de las mismas. Con un picnómetro de 9,935 ml de capacidad se determinó la densidad y sobre la base de la norma europea UNE-EN 14104 (Knothe *et al.* 2005) se obtuvo el índice de acidez. El porcentaje de rendimiento de las reacciones se determinó a partir de la masa final obtenida para cada muestra, en comparación con la masa de materia prima empleada para llevar a cabo la reacción.

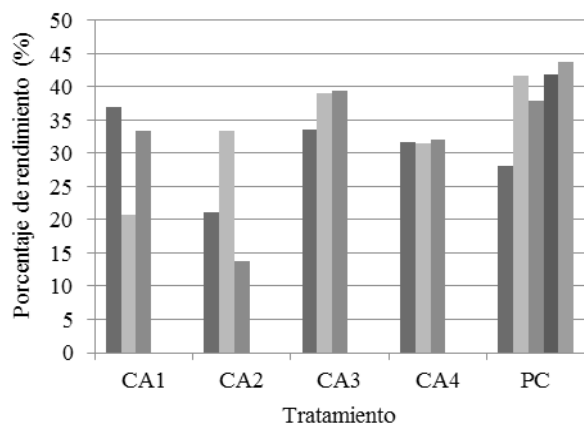
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Producción de biodiesel a partir de jabón mediante catálisis ácida

Luego de efectuar la catálisis básica, los productos obtenidos se caracterizaron por tener un alto porcentaje de acidez (6,5%), esto se debe a la cantidad de ácidos grasos que se forman durante el desarrollo de la reacción (debido a la ruptura de las moléculas de triglicéridos en el aceite usado), como consecuencia del calentamiento durante el proceso.

El rendimiento de la catálisis ácida en cuanto a cantidad de ésteres formados es bastante alto. Sin embargo, como ya se ha mencionado, la reacción con este tipo de catálisis es muy lenta (Marchetti *et al.* 2007), siendo éste uno de los motivos por los cuales las industrias prefieren la obtención de biodiesel por medio de catálisis básica. Debido a que la catálisis ácida requiere un tiempo prolongado de reacción, se escogió el tiempo como una de las variables del diseño experimental que se realizó con el fin de analizar detalladamente su efecto en el proceso.

En la Figura 3 se presenta el rendimiento de cada reacción en función del tratamiento realizado, incluyendo cada una de las réplicas realizadas en los tratamientos CA1 a CA4 más los puntos centrales (PC) que engloban los tratamientos CA5 a CA9. Se puede observar que las diferencias considerables en estos resultados no dependen de la variable temporal sino de la composicional. Los tratamientos CA1 y CA3 tuvieron rendimientos similares y éstos fueron realizados bajo las mismas condiciones de composición (15%  $H_2SO_4$ ), pero a diferentes tiempos de reacción (10 y 6 h, respectivamente). Igualmente en el caso entre los tratamientos CA2 y CA4, pero con una



**Figura 3.** Variación promedio del rendimiento de cada reacción en función de cada tratamiento. Se muestran las tres réplicas de cada uno de los tratamientos más los puntos centrales (PC)

composición menor (5%  $H_2SO_4$ ). Analizando la Figura 3, se puede notar que entre los pares de tratamientos CA1-2 y CA3-4, con diferentes variaciones composicionales, se obtuvo un mejor rendimiento para el par con menor tiempo de reacción (CA3 y CA4).

Por otro lado, para los puntos centrales (PC), cuyas condiciones fueron constantes (8 h y 10%  $H_2SO_4$ ), se alcanzaron valores de rendimiento similares a excepción de una de las réplicas. Con tres de los PC se obtuvieron los mejores rendimientos, tal y como se observa en la Figura 3, lo cual indica que poseen las mejores condiciones para una mayor obtención de biodiesel por medio de la catálisis ácida del subproducto de la básica.

Se puede observar que hay réplicas de un mismo tratamiento que difieren notablemente entre sí, esto se debe a que el proceso de lavado efectuado no está basado en métodos que se realicen a nivel industrial previamente estudiados, sino que se sustenta principalmente en conocimientos empíricos de química analítica. De manera que la metodología empleada estuvo influenciada por errores sistemáticos que afectaron el rendimiento.

### 2. Procesos empleados para la separación del biodiesel

Una vez concluida la catálisis ácida, el producto final no es una sustancia pura, lo que se obtiene es una mezcla de biodiesel, con agua y los ácidos grasos que quedan sin reaccionar. Por ello resulta necesario emplear un proceso de separación adecuado para poder aislar el biodiesel de los otros productos no deseados.

El biodiesel posee características que indican que es una sustancia sencilla de separar de los ácidos grasos libres mediante destilación, ya que tiene un punto de ebullición relativamente bajo y el primer destilado se puede obtener aproximadamente a los 180 °C, a presión de vacío (40±5 mmHg) (Wang *et al.* 2006). Sin embargo, este procedimiento no dio buenos resultados al emplearlo en las muestras obtenidas, pues la cantidad no fue suficiente para desarrollar una destilación simple, de manera que para los primeros intentos ya a 180 °C y a presión atmosférica, la muestra craqueaba sin conseguir ningún destilado. Posteriormente, se procedió a destilar a vacío para evitar el craqueo de la muestra y su oxidación por el aire que quedaba en el sistema. Esta técnica tampoco resultó conveniente ya que la cantidad de sustancia que se debía separar seguía siendo insuficiente.

Otro método utilizado para purificar biodiesel es una extracción líquido-líquido con hexano y agua (Zhang *et al.* 2003; Saleh, 2011) a fin de eliminar los residuos de metanol,

ácido y glicerol. Debido a que la materia prima usada en este proyecto es jabón, no hay compuestos que después de reaccionar den origen a glicerol. Esto hace que la extracción con hexano sea innecesaria en la separación del biodiesel y los ácidos grasos libres, pues éstos permanecen juntos en la fase orgánica. Hecho que se ratificó al realizar pruebas de comprobación con hexano, en las cuales se trabajó con diferentes proporciones de solvente.

Finalmente, para separar el biodiesel se realizó un lavado con una solución de bicarbonato de sodio al 10%. Esto con el fin de convertir los ácidos grasos libres presentes en la muestra, en su sal correspondiente (jabón). Durante los primeros minutos de lavado se observó una fase homogénea, la cual posteriormente se separó en dos. Estas dos fases, orgánica y acuosa, mostraron una turbidez debido al jabón presente en ellas, dicha turbidez desapareció a medida de que el jabón decantó en una capa entre las fases.

Con los subsecuentes lavados, se obtuvo una fase orgánica más clara y con un volumen menor al inicial. Además, la separación total de las fases, después de ser agitada la mezcla, ocurría en menor tiempo. La formación de jabón es evidencia de la separación de los ácidos grasos libres del biodiesel, por lo que en los últimos lavados la capa de jabón formada era despreciable.

### 3. Propiedades del biodiesel obtenido

Al biodiesel obtenido se le determinaron diferentes propiedades con la finalidad de comparar los resultados logrados con los valores establecidos por la normativa europea UNE-EN 14214, la cual define la calidad que debe tener un biodiesel. Las propiedades determinadas fueron conversión, densidad e índice de acidez (los resultados obtenidos para cada tratamiento se muestran en la Tabla 2). Ninguno de los modelos realizados alcanzó un rendimiento mayor a 50%. Varios de los autores consultados, Zhang *et al.* (2003), Kulkarni & Dalai (2006), entre otros, afirman que las conversiones logradas con la catálisis ácida se encuentran alrededor del 90%, y coinciden en que para lograr dichas conversiones es necesario realizar reacciones con una duración mayor a 24 h y con concentraciones bajas de  $H_2SO_4$  (alrededor de 0,1%). Por otro lado, los resultados de la producción de biodiesel a partir de jabón, muestran que a concentraciones altas de ácido se obtienen mejores rendimientos en menor tiempo, de manera que es posible que al utilizar una mayor cantidad de ácido se hubiese logrado un rendimiento mayor.

El valor de la densidad estándar aceptada para un biodiesel de calidad se encuentra entre 860 y 900  $kg/m^3$  (UNE-EN 14214). En la Tabla 2 se puede observar que para cada

tratamiento realizado, el valor de la densidad obtenida se encuentra dentro del rango establecido por la norma, lo cual indica que una de las características exigidas para un biodiesel óptimo fue alcanzada.

Por otro lado, los índices de acidez obtenidos no fueron favorables. El valor aceptado por la norma UNE-EN 14214 es 0,50  $mgKOH/g$  (máximo) y deber ser determinado siguiendo el procedimiento indicado por la norma EN-14104. Los índices de acidez para cada uno de los tratamientos superan el máximo aceptado. El índice de acidez, está basado en la cantidad de ácidos grasos libres presentes en la muestra, de manera que los valores hallados indican que el biodiesel obtenido no fue tratado correctamente en la etapa de lavado, dedicada exclusivamente a eliminar los ácidos grasos que pudiesen estar presentes en el producto final. Para comprobar lo afirmado, una de las muestras se lavó nuevamente con bicarbonato de sodio; luego de esta prueba, se obtuvo una cantidad menor de biodiesel y el índice de acidez disminuyó su valor en 0,32  $mgKOH/g$ , de manera que se puede afirmar que el lavado de las muestras quedó inconcluso y que el criterio que se estableció para terminar el proceso no fue el más conveniente.

**Tabla 2.** Propiedades obtenidas del biodiesel para cada tratamiento

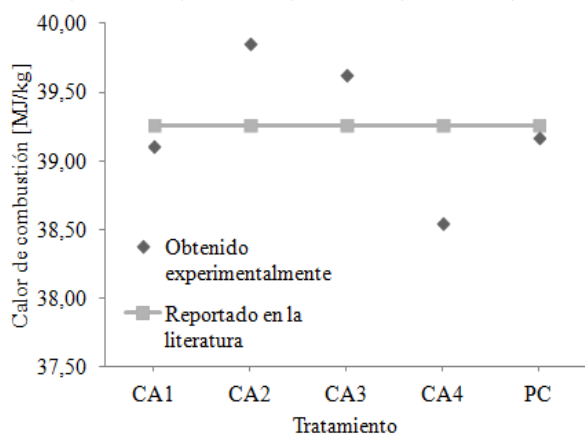
Código	Rendimiento (%)	$\rho$ ( $kg/m^3$ )	Índice de Acidez ( $mgKOH/g$ )
CA1.1	37,00	881	0,96
CA1.2	20,80	881	1,27
CA1.3	33,34	883	0,95
<b>Promedio</b>	30,38	882	1,06
<b>Desv. Est.</b>	8,50	1	0,18
CA2.1	21,17	882	0,95
CA2.2	33,42	882	1,27
CA2.3	13,70	882	0,95
<b>Promedio</b>	22,76	882	1,06
<b>Desv. Est.</b>	9,96	0	0,18
CA3.1	33,48	881	0,64
CA3.2	39,10	881	1,27
CA3.3	39,46	882	1,59
<b>Promedio</b>	37,35	881	1,17
<b>Desv. Est.</b>	3,35	1	0,49
CA4.1	31,64	879	1,60
CA4.2	31,42	878	1,60
CA4.3	32,04	880	1,28
<b>Promedio</b>	31,70	879	1,49
<b>Desv. Est.</b>	0,31	1	0,19
CA5	28,19	881	1,91
CA6	41,60	880	1,59
CA7	37,90	881	1,27
CA8	41,82	880	1,91
CA9	43,74	882	1,27
<b>Promedio</b>	38,65	881	1,59
<b>Desv. Est.</b>	6,22	1	0,32

CAX.Y: Codificación establecida para referirse al tratamiento de "Catálisis Ácida" X y réplica Y

En la Tabla 3 se tienen los calores de combustión de los cinco tratamientos representativos del diseño factorial. La norma EN-590 establece que el calor de combustión del biodiesel debe ser de 39,26 MJ/kg, valor que resulta similar a los obtenidos, por lo cual en este ámbito se tiene un biodiesel que cumple con la especificación requerida. Como se aprecia en la Figura 4, tanto los PC como el tratamiento 1, presentan la menor desviación respecto al valor establecido por la norma, mientras que los tratamientos CA2 y CA4 fueron los que arrojaron los calores de combustión más desviados del valor aceptado, siendo la máxima desviación en el tratamiento 4 con un 1,38%.

**Tabla 3.** Calor de combustión del biodiesel para cinco tratamientos representativos

Tratamiento	Calor de combustión (cal/gr)	Calor de combustión (MJ/kg)
CA1	9340,20	39,11
CA2	9517,25	39,85
CA3	9466,55	39,63
CA4	9205,99	38,54
PC	9354,48	39,17



**Figura 4.** Comparación de calor de combustión teórico con el obtenido por tratamiento

### 3. Análisis estadístico

#### Rendimiento

Los análisis de varianza (ANOVA) y superficies de respuesta mostrados en este apartado, fueron obtenidos a partir de los datos experimentales ya presentados y analizados con el programa Statgraphics Centurion XVI. La validez de los resultados estadísticos se comprueba con el cumplimiento de tres premisas: independencia, normalidad y homocedasticidad.

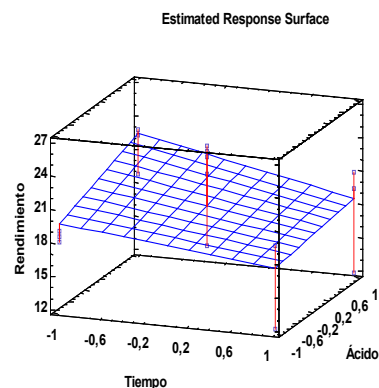
En la Tabla 4 se encuentran los resultados correspondientes al ANOVA de la primera variable de respuesta analizada, el

rendimiento. Para el caso del rendimiento, se puede observar en la Tabla 4 que ninguno de los factores evaluados tiene un valor P significativo, incluso la falta de ajuste del modelo puede ser considerada irrelevante, por lo que el modelo representa adecuadamente la realidad del diseño.

La Figura 5 muestra la superficie de respuesta para el rendimiento en función de la concentración del ácido y el tiempo, donde se evidencia un perfil plano sin curvaturas, lo cual era de esperarse al tener la falta de ajuste un valor P mayor a 0,05. Debido a lo anterior, no se realizó una ampliación del diseño factorial a un diseño evolutivo que ahondara en alguna zona de la superficie. En esta figura, se aprecia que la zona con mayor rendimiento es la correspondiente a la mayor cantidad de ácido y mínimo tiempo, mientras que la zona con el menor rendimiento es aquella asociada al mayor tiempo y a la menor cantidad de ácido. El  $R^2$  obtenido para la superficie de respuesta fue de 16,69%, el cual es muy bajo, esto se debe a que el rendimiento obtenido para cada uno de los tratamientos se aproxima a un valor promedio muy similar, por lo cual se crea la superficie plana; sin embargo, este valor de  $R^2$  no impide tomar en cuenta la superficie de respuesta para hacer evaluaciones prácticas de las condiciones estudiadas.

**Tabla 4.** Análisis de varianza para el rendimiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Media Cuadrática	Tasa F	Valor P
A:Tiempo	25,4814	25,4814	2,01	0,1838
B:Ácido	11,6396	11,6396	0,92	0,3583
AB	2,24091	2,24091	0,18	0,6821
Falta de Ajuste	56,8771	56,8771	4,49	0,0577
Error Puro	139,325	12,6659		
Total	235,5			



**Figura 5.** Superficie de repuesta del ANOVA del rendimiento

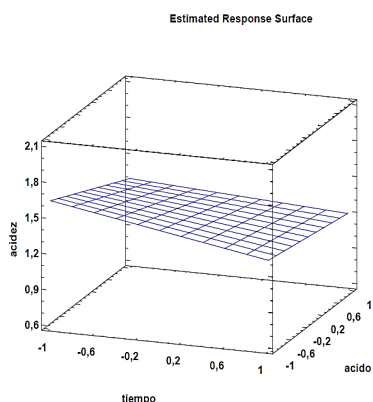
Como se aprecia en los resultados, el rendimiento del proceso es bajo; sin embargo, la finalidad del mismo no es ser un método alternativo de la producción convencional de biodiesel, sino una manera de establecer una vía complementaria para obtener una cantidad adicional de biocombustible a partir del subproducto, el cual es normalmente desechado en el método principal.

### Índice de Acidez

La Tabla 5 muestra los resultados del análisis de varianza del índice de acidez del biodiesel. Se puede observar que esta variable de respuesta no está sujeta a los cambios de ninguno de los factores, pues los valores P están todos por encima de 0,05; sin embargo, el resultado obtenido sí está sujeto a una falta de ajuste, es decir, que los puntos representados no son suficientes para generar un análisis estadístico definitivo y no se obtendrán curvaturas en la superficie de respuesta como se aprecia en la Figura 6.

**Tabla 5.** Análisis de varianza para el índice de acidez

Fuente	Suma de Cuadrados	Media Cuadrática	Tasa F	Valor P
A:Tiempo	0,118275	0,118275	1,24	0,2879
B:Ácido	0,133442	0,133442	1,40	0,2604
AB	0,028675	0,028675	1,40	0,5941
Falta de Ajuste	0,729411	0,729411	7,63	<b>0,0172</b>
Error Puro	1,14787	0,095656		
Total	2,18915			



**Figura 6.** Superficie de respuesta del ANOVA del índice de acidez

En la Figura 6, se puede observar que la superficie es prácticamente plana, dando la impresión de que para cualquiera de las condiciones, el índice de acidez siempre será aproximadamente el mismo; por otro lado, también se tiene que el  $R^2$  es el más bajo de todos los reportados, igual a 14,25%. Estos valores no permiten afirmar de manera contundente ningún tipo de tendencia, debido a los errores vinculados con el procedimiento de lavado de las muestras. Los índices de acidez fueron muy fluctuantes, entre 0,64 y

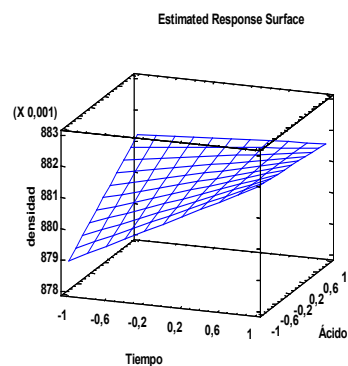
1,91 mgKOH/g, y están muy alejados del valor aceptado por la norma correspondiente (0,50 mgKOH/g máx.).

### Densidad

La Tabla 6 muestra los resultados del análisis de varianza de la densidad respecto a las dos variables de estudio, encontrando que la densidad está directamente influenciada por el tiempo de reacción y la interacción entre las dos variables estudiadas (AB), lo que no es el caso para la variación independiente del tiempo (A). En la Figura 7 se puede apreciar la superficie de respuesta para los cambios en la densidad del biodiesel, respecto a la variación del tiempo de reacción y la concentración de ácido.

**Tabla 6.** Análisis de varianza para la densidad

Fuente	Suma de Cuadrados	Media Cuadrática	Tasa F	Valor P
A:Tiempo	$7,311 \times 10^{-6}$	$7,311 \times 10^{-6}$	9,89	0,0093
B:Ácido	$2,754 \times 10^{-6}$	$2,754 \times 10^{-6}$	3,72	0,0798
AB	$4,659 \times 10^{-6}$	$4,659 \times 10^{-6}$	6,30	0,0290
Falta de Ajuste	$1,362 \times 10^{-7}$	$1,362 \times 10^{-6}$	0,18	<b>0,6761</b>
Error Puro	$8,133 \times 10^{-6}$	$7,394 \times 10^{-7}$		
Total	$2,375 \times 10^{-5}$			



**Figura 7.** Superficie de respuesta del ANOVA de la densidad

Como puede apreciarse en la Figura 7, los valores más altos de densidad se logran para las zonas en donde se tiene un mayor tiempo y la menor cantidad de ácido, mientras que en las zonas con mínimo tiempo y menor cantidad de ácido se alcanza los valores más bajos de densidad. El  $R^2$  obtenido para la superficie de respuesta es de 65,18%, resultado considerablemente más alto que en el caso del análisis del rendimiento y el índice de acidez, lo cual permite realizar ajustes que predigan su comportamiento de forma más certera para las otras dos variables. Todos los valores de densidad encontrados entran en el rango establecido en las



normas internacionales desde 860 hasta 900 kg/m<sup>3</sup>. Como consecuencia, lo interesante de la superficie de respuesta, más que evaluar el rango en el cual se pueden obtener densidades aceptables, es evaluar la forma más económica, desde el punto de vista de gasto de ácido y de tiempo de reacción, para obtener el producto deseado.

## CONCLUSIONES

Fue posible obtener biodiesel a partir del subproducto de la catálisis básica del aceite residual de cocina, aplicando una catálisis ácida.

El aceite residual de cocina con un índice de acidez mayor a 1% y un contenido de humedad de 0,59% es adecuado para producir una cantidad significativa de subproducto (jabón), al someterlo a una catálisis básica en las condiciones estudiadas.

Los mejores valores obtenidos para la densidad y el calor de combustión fueron 881 kg/m<sup>3</sup> y 39,17 MJ/kg respectivamente, los cuales concuerdan con los valores de referencia reportados por las normas UNE-EN 14214 y EN-590.

El tratamiento más favorable del diseño factorial fue el punto central (reacción de 8 horas y 10% p/p H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), con el cual se logró el rendimiento más alto. En general, altas concentraciones de ácidos implican mejores resultados en menos tiempo.

En el proceso de lavado se puede utilizar bicarbonato de sodio para eliminar los ácidos grasos libres restantes en la fase orgánica, pero es necesario encontrar un proceso de separación más rápido y eficiente para disminuir el índice de acidez.

## REFERENCIAS

- NATIONAL BIODIESEL BOARD. (2011). Biodiesel Basics. Recuperado el 12 de junio de 2011, de <http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-fact-sheets>.
- CANETE, P. (2007). Biodiesel, combustible extraído de residuos agrícolas. Magazine online WASTE. Recuperado el 10 de junio de 2011, de <http://waste.ideal.es/biodiesel.htm>.
- KNOTHE, G., VAN, G., KRAHL, J. (2005). The Biodiesel Handbook. Estados Unidos. AOCS Press. pp. 302.
- KULKARNI, M. & DALAI, A. (2006). Waste cooking oil—an economical source for biodiesel: a review. Industrial Engineering Chemical Research 45 (9), pp. 2901-2913.
- MARCHETTI, J., MIGUEL, V., ERRAZU, A. (2007). Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(6), pp. 1300 – 1311.
- SALEH, J. (2011). A Membrane Separation Process for Biodiesel Purification, Trabajo de Grado de Doctorado en Ingeniería Ambiental. Departamento de Ingeniería Química y Biológica, Universidad de Ottawa. Recuperado el 05 de junio de 2011, de <http://www.ruor.uottawa.ca/fr/bitstream/handle/>.
- WANG, Y., OU, S., LIU, P., FENG, X., SHUZE, T. (2006). Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252(1-2), pp. 107–112.
- ZHANG, Y., DUBÉ, M., MCLEAN, D., KATES, M. (2003). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil; 1. Process Design and Technological Assessment. Bioresources Technology Journal, 89(1), pp. 1-16.