



PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN: 978-84-693-4594-8

Dipòsit Legal: T.1007-2010

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Fredy A. Avellaneda Vargas

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECICLADO
MEDIANTE UN PROCESO BATCH Y UN PROCESO
CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL**

TESIS DOCTORAL

Dirigida por el Dr. Joan Salvadó Rovira

Departament d'Enginyeria Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2010



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA QUÍMICA
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA

Avinguda dels Països Catalans, 26
Campus Sescelades
43007 Tarragona (Spain)
Tel. 34 977 55 86 19
Fax 34 977 55 96 67

Joan Salvadó Rovira, catedrático del Departament d'Enginyeria Química
de la Universitat Rovira i Virgili,

CERTIFICO:

Que el presente trabajo, titulado "PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECICLADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL", que presenta Fredy A. Avellaneda Vargas para la obtención del Título de Doctor, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departament d'Enginyeria Química de esta Universidad.

Tarragona, 16 de Marzo de 2010

TRIBUNAL DE TESIS

Dr. Xavier Farriol Roigés - Universitat Rovira i Virgili

Dr. Francesc Ferrando Piera - Universitat Rovira i Virgili

Dra. Pilar Dorado Pérez - Universidad de Córdoba

Dr. Ignacio Ballesteros Perdices – Centro de Investigaciones Energéticas,
Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

Dra. Paloma Manzanares Secades – Centro de Investigaciones Energéticas,
Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

SUPLENTE

Dra. Jorgelina Pasqualino – Institut de Recerca en Energía de Catalunya (IREC)

Dra. Mercedes Ballesteros Perdices - Centro de Investigaciones Energéticas,
Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

REVISORES EXTERNOS

Dra. Montse Meneses Benítez – Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

Dra. Israel Herrera Orozco - Centro de Investigaciones Energéticas,
Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

RESUMEN

Actualmente los países han apoyado la utilización de biocombustibles con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsar la descarbonización de los combustibles de transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento, desarrollar alternativas al petróleo a largo plazo, utilizar tierras no cultivadas (en barbecho) y reforestar la capa vegetal. Se espera también que el incremento de la producción de biodiesel y bioetanol ofrezca nuevas oportunidades a los países que los producen como fuente de ingresos, empleo en las zonas rurales o de bajos recursos.

El biodiesel es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de ignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos. Tradicionalmente el biodiesel es obtenido mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol o etanol), en presencia de un catalizador, usualmente NaOH o KOH, aunque también se ha investigado el uso de metóxidos, ácidos inorgánicos y lipasas. Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como colza, girasol, soja y palma africana, aunque también se están experimentando numerosas fuentes alternativas como son los aceites de fritura reciclados y las grasas animales. Además hay una gran expectativa por lo que puedan ofrecer especies exóticas características de cada región, como son la *Jatropha* o las algas, entre muchas otras.

El biodiesel es una alternativa energética que ha ganado una especial atención en el mercado global. Países como Alemania y EEUU lo han usado e implementado con éxito en las dos últimas décadas en los vehículos. A pesar de esto, muchas veces ha sido cuestionado y aún está sujeto a superar varios problemas y muchos prejuicios. Es por eso que se hace necesario seguir investigando lugares, insumos y procedimientos que hagan esta alternativa más viable técnica, social y económicamente.

El principal problema del biodiesel es su precio, debido a los altos costos de las materias primas, además de los procesos necesarios de extracción, pretratamiento y transesterificación de los aceites, los cuales dependen de las características del tipo de aceite seleccionado y del lugar donde se produce la oleaginosa de donde proviene.

Por estas razones en este trabajo se utilizó aceite crudo de palma y aceite reciclado de bajo costo como materias primas. Además se produce biodiesel en modo discontinuo, y con un reactor tubular en continuo de diseño original.

El cultivo de palma aceitera se caracteriza por ser el cultivo de mayor productividad por hectárea/año. Su aceite tiene un precio bajo y estable en el mercado mundial comparado con otros aceites vegetales. El excelente potencial de crecimiento de su cultivo en los principales productores a nivel mundial como Indonesia, Malasia, Tailandia, Nigeria y Colombia, su bajo precio lo hacen altamente competitivo en el mercado mundial y económicamente viable para la producción de biodiesel.

Los aceites de fritura usados son considerados como una de las alternativas más económicas para la producción de biodiesel y con su utilización se evitaría los gastos del tratamiento como residuo, además presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible.

Otra manera de disminuir costos es transformando el proceso. Actualmente en la mayoría de industrias se emplea una metanólisis básica para transesterificar el aceite utilizando reactores batch, los cuales demandan grandes cantidades de energía y necesitan reactores de gran volumen. Utilizar un reactor que pueda trabajar en continuo simplificaría el proceso y podría abaratar los costos del mismo.

El presente trabajo está dividido en cuatro partes principales:

- Una introducción general que muestra un panorama actual del biodiesel.
- Estudio de la producción de biodiesel a partir de aceite crudo, desgomado y preesterificado de palma
- Comparación de la transesterificación de un aceite reciclado a escala de laboratorio con dos reactores, un reactor batch y un reactor tubular en continuo con cuatro configuraciones diferentes.
- Producción y análisis de la composición de biodiesel de aceite preesterificado de palma obtenido con el reactor helicoidal con la mejor configuración seleccionada en el anterior capítulo.

En la primera parte de esta tesis se explica una mirada a la evolución en las necesidades energéticas del hombre, y sus consecuencias en el clima. También se hace un análisis del pasado, presente y futuro del biodiesel, desde una perspectiva en el mundo, así como en Europa, en España y Colombia. Para reforzar la experimentación de los tres capítulos siguientes se detallan aspectos sobre las principales materias

primas que tienen mayor demanda para la producción de biodiesel, como también sobre aspectos referentes al precio, la extracción y el refinado de los aceites, haciendo énfasis en el aceite de palma. Del mismo modo se hace un resumen de las etapas necesarias para la producción del biodiesel y los métodos para controlar su calidad de acuerdo a la normativa Europea UNE 14214 y la Norteamericana ASTM D675.

El segundo Capítulo de esta tesis se centra en resolver la gran dificultad que presenta la producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma debido a su alto índice de acidez y la cantidad de gomas e impurezas que hay en el aceite crudo. En este trabajo se presenta un estudio experimental llevado a cabo con el objetivo de comparar y optimizar la producción de biodiesel a nivel de laboratorio, mediante la transesterificación con metanol y NaOH como catalizador. Los experimentos se realizaron variando la relación molar de metanol:aceite y la cantidad de catalizador usada, así como el pretratamiento aplicado al aceite. Usando entonces aceite crudo, desgomado (con ácido fosfórico), o preesterificado (con un catalizador ácido como el ácido sulfúrico). Los parámetros de comparación que se midieron fueron su rendimiento (en g de biodiesel producido /g de aceite crudo de palma), y su % de FAME según la norma UNE 14103. El mejor biodiesel producido fue analizado de acuerdo a la norma estándar europea UNE 14214 para evaluar su calidad global.

La preesterificación ácida reduce significativamente la concentración de ácidos grasos libres pero no los elimina, como puede suceder con el proceso de refinado, sino que los convierte en metilésteres a partir de ellos. Este único proceso con las condiciones aquí recomendadas, transforma el aceite crudo de palma en una materia prima de características apropiadas para la transesterificación mediante un proceso simple y rápido, reduciendo significativamente las pérdidas inherentes al refinado, favoreciendo el rendimiento y produciendo un biodiesel de muy buena calidad.

La mayor cantidad de biodiesel respecto al aceite crudo original con una concentración de metilésteres aceptada por la normativa, se obtuvo utilizando una concentración másica de catalizador con respecto al aceite de 0.6% p/p, junto con una relación molar metanol:aceite de 6:1, condiciones con las que se obtiene un 86.6% p/p de rendimiento y con un contenido de FAME de 96.52% p/p.

En el tercer Capítulo de esta tesis se utiliza aceite reciclado y pretratado para comparar una transesterificación convencional con una transesterificación de forma continua en un reactor tubular nunca antes utilizado. Este reactor tubular hace que los reactivos (aceite, metanol e hidróxido de sodio) fluyan a través de una tubería dispuesta en forma helicoidal sumergida en un baño calefactor a 60°C. Este reactor dispone de cinco salidas distribuidas no uniformemente que permiten tomar muestras

a diferentes tiempos de reacción. Con esto se pretende eliminar la necesidad de la agitación mecánica y disminuir el tiempo de reacción. Con el objetivo de mejorar la calidad del biodiesel obtenido, se aplicaron variaciones al sistema helicoidal antes mencionado tales como la incorporación de un micro-mezclador estático y el suministro energético en forma de ultrasonidos provenientes del mismo baño calefactor. Este reactor produce biodiesel y glicerina con una composición aproximadamente igual a la obtenida con el proceso batch (89% de contenido en FAME a los 75 min) pero de una forma continua (2.5 mL/min), a tan sólo 13 minutos de haber integrado en una sola línea los reactivos con un dispositivo "T". Tanto el aceite como el biodiesel son caracterizados y analizados de acuerdo a las normas europeas UNE EN14214 para biodiesel.

En el Capítulo 4 se unifican las experiencias adquiridas en los anteriores capítulos para producir biodiesel de aceite de palma y con el reactor helicoidal teniendo en cuenta los logros y los aspectos por corregir en el reactor. El objetivo de este capítulo es obtener biodiesel de aceite preesterificado de palma con el reactor helicoidal de una pureza igual o superior a las obtenidas en el proceso batch. Por este motivo se hace un estudio más detallado optimizando el proceso de producción del biodiesel a partir del aceite preesterificado en el Capítulo 2, para elegir las condiciones más convenientes para el funcionamiento del nuevo reactor. De igual manera se analiza la variación de la composición del biodiesel obtenido en diferentes tiempos de residencia con el reactor helicoidal.

El biodiesel producido a partir del aceite preesterificado de palma colombiano cumple con las especificaciones técnicas que exige la norma europea 14214 para las propiedades evaluadas. El biodiesel producido sobresale por su alta estabilidad química (estabilidad a la oxidación), y la principal deficiencia de calidad del biodiesel del aceite de palma es su bajo valor en la determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), lo que no afectaría en gran medida a países tropicales o durante la estación de verano.

El reactor helicoidal propuesto en esta tesis y no utilizado hasta ahora, aprovecha la sinergia producida por el efecto de las microdiscontinuidades originadas por los pulsos de las bombas y el cambio constante de dirección de las fuerzas de flujo en la trayectoria helicoidal a la que se ve obligado el fluido. Esto potencializa el efecto de mezclado de las fases inmiscibles, optimizando el contacto íntimo entre los reactivos, por lo cual se reduce significativamente el tiempo necesario para la transesterificación y produciendo un biodiesel con una pureza superior a la exigida por la norma Europea UNE 14214.

INDICE

	Pág.
Agradecimientos.....	i
Resumen.....	iii
Abreviaturas.....	xxi
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes.....	1
1.1.1. El hombre y su adicción energética.....	1
1.1.2. El cambio climático.....	4
1.1.3. La cumbre de Copenhague.....	6
1.1.4. Los biocombustibles como alternativa.....	7
1.1.5. Generalidades sobre el biodiesel.....	8
1.1.5.1. Desarrollo histórico del biodiesel.....	9
1.1.5.2. Una mirada objetiva sobre el biodiesel.....	10
1.1.5.2.1. Ventajas.....	11
1.1.5.2.2. Desventajas.....	13
1.1.6. Panorama actual del biodiesel en el mundo (2009).....	15
1.1.7. Panorama actual del biodiesel en la Unión Europea (2009).....	17
1.1.8. Panorama actual del biodiesel en España (2009).....	19
1.1.9. Panorama actual del biodiesel en Colombia (2009).....	20
1.1.10. Los biocombustibles: desafío inteligente para países en vías de desarrollo.....	23
1.2. Materias primas y reactivos.....	26
1.2.1. Aceites vegetales tradicionales (1ª generación).....	26
1.2.1.1. Aceite de colza (<i>Brassica napus</i>).....	27
1.2.1.1.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos.....	27
1.2.1.1.2. Composición de la semilla.....	28
1.2.1.1.3. Producción mundial y precios en el último año (2009).....	29
1.2.1.2. Aceite de girasol (<i>Helianthus annuus</i>).....	30
1.2.1.2.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos.....	30
1.2.1.2.2. Composición de la semilla.....	32

1.2.1.2.3. Producción mundial y precios en el último año (2009).....	33
1.2.1.3. Aceite de soja (<i>Glycine max</i>).....	34
1.2.1.3.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos.....	34
1.2.1.3.2. Composición de la semilla.....	36
1.2.1.3.3. Producción mundial y precios en el último año (2009).....	37
1.2.1.4. Aceite de palma (<i>Elaeis guineensis</i>).....	38
1.2.1.4.1. Historia.....	38
1.2.1.4.2. Taxonomía.....	39
1.2.1.4.3. Morfología.....	40
1.2.1.4.4. Requerimientos agronómicos y edafológicos.....	41
1.2.1.4.5. Composición de la semilla.....	41
1.2.1.4.6. Productos y subproductos de la palma.....	42
1.2.1.4.7. Usos.....	43
1.2.1.4.8. Producción mundial y precios en el último año (2009).....	44
1.2.1.4.9. Factores promisorios para el cultivo de palma en la siguiente década.....	45
1.2.1.4.10. Calidad del biodiesel de aceite de palma.....	47
1.2.2. Materias primas alternativas (2ª generación).....	48
1.2.2.1. Aceites de fritura usados.....	49
1.2.2.2. Grasas animales.....	51
1.2.2.3. Microalgas.....	52
1.3. Etapas de producción del aceite de palma.....	52
1.3.1. Almacenamiento y limpieza.....	53
1.3.2. Esterilización de los racimos.....	53
1.3.3. Extracción de grasas y aceites.....	53
1.3.3.1. Extracción mecánica.....	54
1.3.3.2. Extracción con solventes.....	54
1.3.4. Refinado de los aceites vegetales.....	55
1.3.4.1. Desgomado.....	57
1.3.4.2. Neutralización.....	58
1.3.4.3. Blanqueado.....	59

1.3.4.4. Desodorización.....	60
1.3.4.5. Esterificación ácida.....	60
1.4. Etapas de producción del biodiesel.....	62
1.4.1. Transesterificación.....	62
1.4.1.1. Principios químicos de la reacción de transesterificación.....	62
1.4.1.2. Catálisis homogénea.....	64
1.4.1.2.1. Catálisis básica.....	64
1.4.1.2.2. Catálisis ácida.....	66
1.4.1.3. Catálisis heterogénea.....	67
1.4.1.4. Catálisis enzimática.....	68
1.4.1.5. Alcoholes.....	68
1.4.1.6. Temperatura y presión.....	69
1.4.1.7. Tiempo de reacción.....	70
1.4.2. Homogenización de los reactivos.....	70
1.4.3. Separación de fases.....	70
1.4.4. Purificación del biodiesel.....	71
1.4.5. Secado y almacenaje.....	71
1.5. Procesos de producción del biodiesel.....	72
1.5.1. Proceso discontinuo (batch).....	73
1.5.2. Proceso en continuo.....	73
1.6. Control de calidad del biodiesel.....	74
1.6.1. Estándares de calidad.....	74
1.6.2. Propiedades del biodiesel y métodos evaluativos.....	78
1.6.3. Normas para analizar la composición del biodiesel.....	79
1.6.3.1. Contenido de metilésteres (EN 14103).....	79
1.6.3.2. Contenido de mono-, di-, y triglicéridos (EN 14105).....	80
1.6.3.3. Contenido de glicerol libre y total (EN 14105, EN14106).....	81
1.6.3.4. Contenido de metanol (EN 14111).....	82
1.6.3.5. Contenido de agua (EN ISO 12937).....	82
1.6.3.6. Contenido de azufre (EN ISO 20846, EN ISO 20884).....	83
1.6.3.7. Contenido de cenizas sulfatadas (EN ISO 3987).....	84

1.6.3.8.	Residuo carbonoso Conradson (EN ISO 10370).....	85
1.6.3.9.	Contenido de fósforo (EN 14107).....	86
1.6.3.10.	Contenido de metales alcalinos (EN 14108, EN 14109, EN 14538).....	86
1.6.3.11.	Contaminantes totales (EN 12662).....	86
1.6.3.12.	Corrosión a la lámina de Cobre (EN ISO 2160).....	87
1.6.3.13.	Estabilidad a la oxidación (EN 14112).....	87
1.6.3.14.	Índice de Yodo (UNE 14110).....	88
1.6.3.15.	Número de cetano (EN ISO 5165).....	88
1.6.3.16.	Índice de cetano.....	89
1.6.3.17.	Densidad (EN ISO 3675, EN ISO 12185).....	90
1.6.3.18.	Viscosidad (EN ISO 3104).....	90
1.6.3.19.	Índice de acidez (UNE EN 14104).....	91
1.6.3.20.	Punto de inflamación (EN ISO 3679).....	92
1.6.3.21.	Punto de obstrucción de filtro frío (POFF) (EN 116).....	92
1.6.3.22.	Cold Soak filterability ASTM 6217 (ANEXO A1 de D6751).....	93
1.6.3.23.	Destilación (ASTM D1160).....	94
1.6.3.24.	Lubricidad.....	95
1.7.	Objetivos de esta tesis.....	97
1.8.	Lineamientos.....	98
1.9.	Bibliografía.....	99
Capítulo 2. Producción de biodiesel en proceso batch: biodiesel obtenido a partir de aceite crudo, desgomado y preesterificado usando palma africana como materia prima		
2.1.	Introducción.....	113
2.2.	Metodología.....	116
2.2.1.	Caracterización de la materia prima (aceite crudo de palma).....	116
2.2.2.	Montaje experimental.....	116
2.2.3.	Pretratamiento del aceite.....	117
2.2.3.1.	Desgomado del aceite crudo de palma.....	117
2.2.3.2.	Preesterificación del aceite crudo de palma (esterificación ácida)..	118
2.2.4.	Producción de biodiesel.....	118

2.2.5. Análisis del biodiesel obtenido a partir de la reacción de transesterificación.....	119
2.2.6. Métodos analíticos.....	120
2.3. Resultados y Discusión.....	120
2.3.1. Análisis de los diferentes tipos de aceites utilizados en la transesterificación.....	120
2.3.1.1 Aceite crudo de palma.....	120
2.3.1.2. Aceite desgomado de palma.....	122
2.3.1.3. Aceite preesterificado de palma.....	122
2.3.2. Producción de biodiesel.....	123
2.3.2.1. Resultados utilizando una concentración másica de NaOH de 1.0% p/p respecto al aceite.....	123
2.3.2.2. Resultados utilizando una concentración másica de NaOH de 0.6% p/p respecto al aceite.....	125
2.3.3. Propiedades del biodiesel obtenido a partir del aceite preesterificado de palma.....	130
2.3. Conclusiones.....	133
2.4. Bibliografía.....	134
Capítulo 3. Producción de biodiesel en proceso continuo I: Transesterificación continua de biodiesel en un reactor helicoidal usando aceite reciclado	
3.1. Introducción.....	139
3.2. Metodología.....	140
3.2.1. Caracterización de la materia prima.....	140
3.2.2. Transesterificación en modo discontinuo (batch).....	141
3.2.2.1. Montaje experimental.....	141
3.2.2.2. Condiciones experimentales para la transesterificación en el reactor batch.....	142
3.2.2.3. Análisis del biodiesel obtenido a partir del proceso batch.....	142
3.2.3. Transesterificación en modo continuo (reactor helicoidal).....	143
3.2.3.1. Montaje experimental.....	143
3.2.3.2. Configuraciones del reactor helicoidal.....	147
3.2.3.2.1. Configuración simple de las líneas de flujo (E1-T).....	147

3.2.3.2.2. Configuración simple de las líneas de flujo suministrando ultrasonidos (E2-TU).....	147
3.2.3.2.3. Configuración con micro-mezclador (E3-M).....	147
3.2.3.2.4. Configuración con el micro-mezclador y suministro de ultrasonidos (E4-MU).....	148
3.2.3.3. Condiciones experimentales para la transesterificación con el reactor helicoidal.....	149
3.2.4. Métodos analíticos.....	150
3.3. Resultados y Discusión.....	151
3.3.1. Caracterización de la materia prima.....	151
3.3.2. Producción de biodiesel partir del proceso batch.....	152
3.3.3. Características del biodiesel de aceite reciclado.....	154
3.3.4. Biodiesel obtenido con el reactor helicoidal.....	157
3.4. Conclusiones.....	164
3.5. Bibliografía.....	165
Capítulo 4. Producción de biodiesel en proceso continuo II: transesterificación continua de biodiesel en un reactor helicoidal usando aceite de palma preesterificado	
4.1. Introducción.....	169
4.2. Metodología.....	170
4.2.1. Caracterización de la materia prima (aceite crudo de palma).....	170
4.2.2. Preesterificación del aceite crudo de palma (esterificación ácida) en modo batch.....	171
4.2.3. Producción de biodiesel en modo discontinuo (reactor batch).....	171
4.2.3.1. Análisis del biodiesel obtenido a partir del proceso batch.....	173
4.2.4. Transesterificación en modo continuo (reactor helicoidal).....	174
4.2.4.1. Montaje experimental.....	174
4.2.4.2. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite preesterificado de palma con el reactor helicoidal.....	177
4.2.5. Métodos analíticos.....	178
4.3. Resultados y Discusión.....	179
4.3.1. Aceite preesterificado de palma.....	180
4.3.2. Producción de biodiesel partir del proceso batch.....	180

4.3.3. Biodiesel obtenido con el reactor helicoidal.....	184
4.4. Conclusiones.....	192
4.5. Bibliografía.....	194
Capitulo 5. Conclusiones	
5.1 Conclusiones generales.....	199
5.2 Trabajos Futuros.....	201
Anexos	
Anexo A. Cromatograma de una muestra de biodiesel de aceite de palma preesterificado (BPP). Norma UNE EN 14103 utilizada para hallar el contenido de FAME (Fatty Acid Methyl Esters).....	205
Anexo B. Cromatograma de una muestra de biodiesel de aceite de palma preesterificado (BPP). Norma UNE EN 14105 para hallar el contenido de mono, di y triglicéridos, glicerol libre y total.....	206
Anexo C. Comparación de varios cromatogramas inyectados en el CG On Column según la norma UNE EN 14105.....	207
Anexo D. Comparación de una muestra de biodiesel pretratado de palma lavado y otro sin lavar, tomados de la primera salida del reactor helicoidal. Cromatogramas inyectados en el CG On Column según la norma UNE EN 14105.....	208
Anexo E. Cromatogramas de una muestra representativa de biodiesel de aceite COMPALSA (BAC). Norma Une EN 14103 para hallar el contenido de FAME (Fatty Acid Methyl Esters).....	209
Anexo F. Datos experimentales obtenidos para la configuración simple de las líneas de flujo suministrando ultrasonidos (E2-TU).....	210
Anexo G. Datos experimentales obtenidos para la configuración con micro-mezclador (E3-M).....	211
Anexo H. Datos experimentales obtenidos para la configuración con el micro-mezclador y suministro de ultrasonidos (E4-MU).....	212
Anexo I. Resultados del Karl Fischer para el Biodiesel de Aceite de Palma (seco)....	213
Anexo J. Resultados del Karl Fisher para el Aceite de Palma (Húmedo).....	214
Anexo K. Resultados del Karl Fisher para el Aceite de Palma (Seco).....	215
Anexo L. Resultados de estabilidad a la oxidación (Rancimat) (horas) para una muestra de biodiesel de palma. Norma UNE EN ISO 14112.....	216

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de propiedades fisicoquímicas de un aceite y un biodiesel de palma y diesel de petróleo.....	8
Tabla 2. Variación de las emisiones del biodiesel de soja (B100) y su mezcla con diesel (B20) con respecto al diesel de petróleo.....	12
Tabla 3. Estimación de la producción mundial de biodiesel por países en 2009.....	16
Tabla 4. Composición de la semilla de colza.....	28
Tabla 5. Principales países productores de aceite de colza y sus producciones.....	29
Tabla 6. Composición de la semilla de girasol.....	32
Tabla 7. Principales países productores de aceite de girasol y sus producciones.....	33
Tabla 8. Composición del haba de soja.....	36
Tabla 9. Principales países productores de aceite de soja y sus producciones.....	37
Tabla 10. Taxonomía.....	40
Tabla 11. Principales países productores de aceite de palma y sus producciones.....	44
Tabla 12. Requerimientos del biodiesel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standarization, CEN).....	75
Tabla 13. Requerimientos para diesel según la norma europea (EN 590).....	76
Tabla 14. Algunas propiedades de aceites vegetales usados en la producción de biodiesel.....	78
Tabla 15. Algunas propiedades de biodiesel de diferentes orígenes.....	78
Tabla 16. Producción de cantidad de aceite/hectárea/año de diferentes cultivos oleaginosos.....	114
Tabla 17. Condiciones experimentales para la transesterificación de los aceites ACP, ADP y APP.....	118
Tabla 18. Propiedades obtenidas para los diferentes tipos de aceites de palma.....	121
Tabla 19. Propiedades del biodiesel obtenido del aceite preesterificado de palma...	131
Tabla 20. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite reciclado en modo batch.....	142
Tabla 21. Condiciones experimentales para la transesterificación de aceite reciclado en continuo.....	150
Tabla 22. Propiedades del aceite reciclado utilizado en este estudio.....	151
Tabla 23. Rendimiento y pureza del biodiesel producido con el proceso batch.....	153

Tabla 24. Propiedades del biodiesel lavado y seco obtenido a partir del aceite reciclado mediante transesterificación en modo discontinuo a 60°C durante 75 minutos, usando RMM 6:1 y CMC 0.6%.....	155
Tabla 25. Composición de un biodiesel lavado y otro sin lavar a partir del aceite reciclado.....	160
Tabla 26. Resultados experimentales obtenidos para la configuración simple E1-T..	162
Tabla 27. Condiciones experimentales para la transesterificación del APP.....	172
Tabla 28. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite preesterificado de palma.....	178
Tabla 29. Propiedades obtenidas del aceite de palma crudo y del preesterificado....	179
Tabla 30. Rendimiento y pureza del biodiesel producido con el proceso batch.....	181
Tabla 31. Diferencia entre un biodiesel lavado y otro sin lavar tomado en la salida final [5ª salida (SV)].....	185
Tabla 32. Composición del biodiesel obtenido según la salida del reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	187
Tabla 33. Composición del biodiesel obtenido según la salida del reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	189

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Emisiones estimadas de carbono provenientes de combustibles fósiles.....	3
Figura 2. Estimación de la producción mundial de biodiesel.....	16
Figura 3. Cultivo de colza.....	27
Figura 4. Semillas de colza.....	28
Figura 5. Evolución del precio mensual del aceite crudo de colza en el período 2008-2009.....	30
Figura 6. Cultivo de girasol.....	31
Figura 7. Semillas de girasol.....	31
Figura 8. Evolución del precio mensual del aceite de girasol en el período 2008- 2009.....	34
Figura 9. Cultivo de soja.....	34
Figura 10. Fruto de la soja.....	35
Figura 11. Evolución del precio mensual del aceite de soja en el período 2008-2009.	38
Figura 12. Cultivo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>).....	39
Figura 13. Racimos y corte transversal de un fruto de palma.....	42
Figura 14. Evolución del precio mensual del aceite de palma en el período 2008- 2009 (Malasia).....	44
Figura 15. Distribución del aceite de soja según su uso en Sudamérica.....	46
Figura 16. Aceite de fritura y contenedores de reciclado.....	50
Figura 17. Proceso de refinado de aceites vegetales.....	56
Figura 18. Reacción de esterificación.....	61
Figura 19. Reacción de transesterificación.....	62
Figura 20. Etapas en la reacción de transesterificación.....	63
Figura 21. Mecanismo de la transesterificación con catálisis básica para los triglicéridos.....	64
Figura 22. Reacciones de saponificación y neutralización.....	65
Figura 23. Mecanismo de la transesterificación con catálisis ácida.....	67
Figura 24. Proceso de transesterificación en discontinuo.....	73
Figura 25. Reactor equipado con reflujo y agitación magnética.....	117

Figura 26. Rendimiento del biodiesel dependiendo de su relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica de 1.0% p/p de NaOH respecto al aceite.....	123
Figura 27. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel producidos con una concentración másica de 1.0% p/p de NaOH respecto al aceite.....	124
Figura 28. Rendimiento del biodiesel respecto al aceite crudo de palma dependiendo de la relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica NaOH de 0.6% p/p	125
Figura 29. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel obtenidos con una concentración másica de 0.6% p/p de NaOH respecto al aceite	126
Figura 30. Rendimiento del producto residual (después de decantar) respecto a la cantidad de aceite utilizado para la transesterificación dependiendo de la relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica de 0.6% p/p de NaOH respecto al aceite.....	127
Figura 31. Balance de materia para todo el proceso.....	128
Figura 32. Cromatograma de biodiesel de palma con el contenido de metilésteres de acuerdo a la norma UNE 14103.....	129
Figure 33. Cromatograma de biodiesel de palma con el contenido de mono, di y triglicéridos de acuerdo a la norma UNE 14105.....	130
Figura 34. Líneas de alimentación del aceite y de la solución metanol:NaOH.....	144
Figura 35. Distribución del reactor helicoidal sumergido en el baño de agua.....	145
Figura 36. Fotografía del montaje experimental completo: líneas de alimentación y reactor helicoidal sumergido en baño termostático y de ultrasonidos.....	146
Figura 37. Fotografía del micro-mezclador “M” antes y después de ensamblado....	148
Figura 38. Cromatograma de biodiesel de aceite reciclado con el contenido de metilésteres de acuerdo a la norma UNE 14103.....	156
Figure 39. Cromatograma de biodiesel de aceite reciclado con los picos correspondientes a los mono, di y triglicéridos de acuerdo a la norma UNE 14105..	156
Figura 40. Contenido de FAME en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.....	157
Figura 41. Contenido de glicerol libre en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.....	158
Figura 42. Contenido de monoglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.....	158
Figura 43. Contenido de diglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.....	159

Figura 44. Contenido de triglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas	159
Figura 45. Rendimiento de biodiesel en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones (g biodiesel separado/ g totales de muestra).....	161
Figura 46. Distribución del reactor helicoidal sumergido en el baño de agua, con válvulas antirretorno.....	175
Figura 47. Variación del % FAME respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).....	182
Figura 48. Variación del residuo respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).....	182
Figura 49. Variación del % de rendimiento respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite o concentración másica de catalizador (% p/p).....	182
Figura 50. Variación del % de rendimiento respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).....	183
Figura 51. Variación del % FAME respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).....	183
Figura 52. Composición del biodiesel obtenido según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	186
Figura 53. Rendimientos de biodiesel y de residuo según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	188
Figura 54. Composición del biodiesel obtenido según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	190
Figura 55. Rendimientos de biodiesel y de residuo según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.....	191

ABREVIATURAS

- APPA: Asociación de Productores de Energías Renovables (España)
- CDIAC: Carbon Dioxide Information Analysis Center (United States)
- CMNUCC: Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
- EBB: European Biodiesel Board
- EIA: Energy Information Administration (United States)
- EPA: Environmental Protection Agency (United States)
- IPCC: Panel Intergubernamental de Cambio Climático
- MAVDT: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (Colombia)
- NBB: National Biodiesel Board (United States)
- OECD: Organization for Economic Cooperation and Development
-
- A: Área
- ACP: Aceite Crudo de Palma
- ACV: Análisis de Ciclo de Vida
- ADP: Aceite Desgomado de Palma
- AGL: Ácidos Grasos Libres
- APP: Aceite Preesterificado de Palma
- BDP: Biodiesel Desgomado de Palma
- BPP: Biodiesel Pretratado de Palma
- CMC: Concentración másica de catalizador en aceite
- Di: Diámetro interno
- DG: Diglicéridos
- E1-T: Configuración simple de las líneas de flujo
- E2-TU: Configuración simple de las líneas de flujo suministrando ultrasonidos
- E3-M: Configuración con micro-mezclador
- E4-MU: Configuración con micro-mezclador suministrando ultrasonidos
- FAME: Fatty Acid Methyl Ester

FID: Fire Ionization Detector

FFA: Free Fatty Acids

G: Glicerol

ID: Diámetro interno

HC: Hidrocarburos

HAP: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

L: Longitud

M: Micro- mezclador

MG: Monoglicéridos

MP: Material particulado

NC: Número de Cetano

P1: Patrón interno N°1

P2: Patrón interno N°2

Q: Caudal

Q₁: Caudal 1 (aceite)

Q₂: Caudal 2 (metanol + NaOH)

RMM: Relación molar metanol:aceite

Si: Salida "i"

t: Tiempo

T: Accesorio "T"

TG: Triglicéridos

V: Volumen

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. El hombre y su adicción energética

Durante milenios la única fuente de energía que utilizó el hombre fue la proveniente de su propia musculatura, la que utilizaba para cazar, pescar, moler granos alimenticios, transportar cargas y otras tareas vitales. Sería en el paleolítico superior cuando empezó a utilizar conscientemente el fuego como fuente de energía. Lo capturaba de incendios naturales causados por rayos o erupciones volcánicas, y lo mantenía en sus cavernas añadiendo trozos de madera constantemente. El fuego no sólo le servía para protegerse del frío, espantar a las fieras y alumbrarse de noche, sino también para cocinar algunos alimentos a fin de hacerlos más digeribles. Cuando el hombre prehistórico logró encender el fuego, dominó uno de los elementos que más iba a servir en el avance de la civilización. Las civilizaciones antiguas aprendieron a utilizar la leña para producirlo, inventaron los hornos en los que se podía concentrar el calor generado y descubrieron el carbón vegetal. Estos avances permitieron fabricar alfarería (para conservar mejor los alimentos) y trabajar el hierro y el cobre (para la producción de armas y herramientas) [1].

Desde el punto de vista energético, la gran revolución técnica fue la agricultura, la cual le permitió al hombre almacenar la energía solar transfiriéndola a vegetales utilizables como alimento. También le dio al grupo humano la posibilidad de establecerse con carácter permanente en lugares fijos donde habitaba en chozas y cabañas. Esto liquidó la fase nómada-recolectora y trajo consigo importantes cambios sociológicos: el hombre se hace sedentario construyendo grandes o pequeños poblados contruidos con adobe, madera o piedra. Los grupos se hacen más numerosos y se organizan en clanes o tribus.

Al avanzar en la agricultura, aumentó exponencialmente el valor de la tierra y la capacidad para trabajarla, transformarla y hacerla producir. La energía se define básicamente como “la capacidad de realizar un trabajo”, por eso se explica la búsqueda desesperada a lo largo de toda su historia de fuentes de energía. Para ello el hombre también domesticó algunos animales o subyugó a otros semejantes, para auxiliarse en las labores agrícolas y en el transporte. Con el paso de los siglos se desarrollaron los medios de transporte sobre lagos, ríos y mares, y se utilizó ampliamente el viento, actuando sobre los molinos y velas para impulsar las barcas que combinaban el uso de la energía eólica con la energía muscular humana auxiliada por remos [2].

La energía muscular del hombre (voluntaria o forzada), los animales domesticados, así como la energía directa del sol, el viento, o la energía hidráulica se

emplearon ampliamente en la antigüedad. Todas estas energías pueden considerarse de carácter renovable, sin embargo causaron serios impactos ambientales y sociales, tales como la tala desmesurada de bosques, la contaminación en los centros urbanos y la muerte de miles de hombres sometidos a la esclavitud.

Fue con la revolución industrial cuando se generalizó el uso del carbón mineral y se lograron mayores eficiencias energéticas con el desarrollo de la máquina de vapor, cuyos efectos en el destino del hombre y del medio ambiente han sido determinantes para conseguir grandes avances en la industria minera, la siderúrgica y la textil, así como en el transporte [3].

La generación masiva de electricidad comenzó a fines del siglo XIX, y la creciente sucesión de aplicaciones que esta disponibilidad produjo, hizo de la electricidad una de las principales fuerzas motrices de la revolución industrial. Por ello se ha convertido en una de las formas de energía más importantes para el desarrollo tecnológico debido a su facilidad de generación y distribución, además de su gran número de aplicaciones en todos los campos como la iluminación, transporte, telecomunicaciones e informática.

La sociedad de consumo que se creó en los países industrializados dependió (y depende) en gran medida del uso doméstico de la electricidad. El alumbrado artificial modificó la duración y distribución horaria de las actividades individuales y sociales, de los procesos industriales, del transporte y de las telecomunicaciones. Para satisfacer estos requerimientos se utilizan diferentes fuentes de energía como el carbón y el petróleo, pero también el gas, la energía nuclear, la hidráulica, el viento, el mar, el sol y la biomasa. Sin embargo, la electricidad, por ser un producto derivado, comienza su auge cuando el carbón, el petróleo y el gas le sirven de materia prima [4].

Aunque hoy se utilice menos, la hulla fue el combustible por excelencia en los países más desarrollados hasta que cedió esta condición al petróleo, bien entrado el siglo XX. Una y otro constituyen fuentes de energía no renovables, es decir, que llegará un momento en que se agotarán.

El petróleo tiene mayor densidad energética que el carbón, es más fácil de transportar y produce menos residuos de combustión. Hasta ahora había sido más fácil de extraer. Por eso, su consumo se impuso a partir de la Segunda Guerra Mundial, dando origen a la llamada *era del petróleo* [5]. Sin embargo el uso del carbón y del petróleo no sólo significa el consumo de recursos no sustentables y precios en alza sino que también aumentan las emisiones de gases responsables del calentamiento global,

Este incremento se puede confirmar observando el aumento después de la Segunda Guerra Mundial (1945) como se puede observar en la Figura 1 [6, 7].

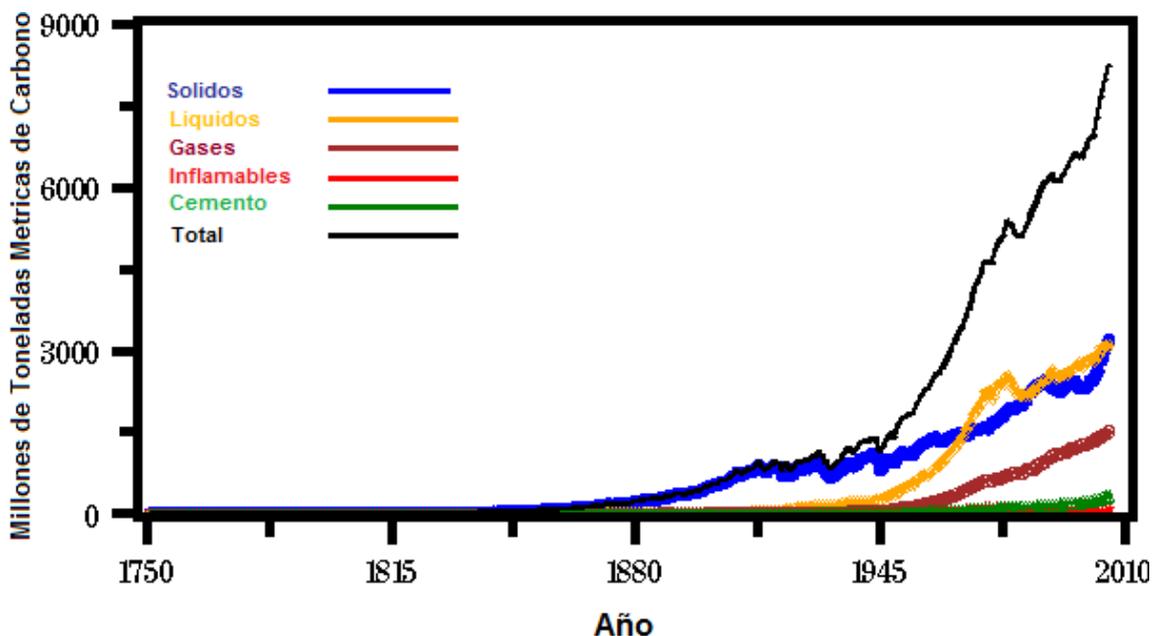


Figura 1. Emisiones estimadas de carbono provenientes de combustibles fósiles [6].

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, y casi todo el mundo lo necesita. De una u otra forma lo usamos cada día de nuestra vida, nos proporciona fuerza, calor y luz; lubrica la maquinaria y produce alquitrán para asfaltar la superficie de las carreteras; y de él se fabrican una gran variedad de productos químicos que hacen más confortable la vida diaria.

A pesar de lo indispensable que resulta en nuestra vida, el petróleo hoy está seriamente cuestionado. Además de la contaminación que genera tiene un gran problema asociado: los países occidentales no lo poseen en cantidad suficiente y dependen de países en conflicto con regímenes inestables que no garantizan su suministro, circunstancia que se ha convertido en permanente fuente de conflictos. Los recursos deseados están controlados en gran medida por países islámicos poco afines a la sociedad occidental.

Otros signos asociados al uso desaforado del petróleo son los siguientes [8]:

- Deterioro medioambiental generalizado (efecto invernadero, deforestación, desertización, contaminación, agotamiento de los recursos, extinción de especies, pérdida de biodiversidad, disminución de la capa de ozono, incremento de residuos tóxicos y radioactivos, etc.).

- Excesiva ocupación de espacios.
- Sobreexplotación de acuíferos y contaminación del agua.
- Migraciones a gran escala.
- Tendencia al modo de vida urbano y a la pérdida de contacto con la naturaleza, con un crecimiento desmesurado de los suburbios de las grandes ciudades.
- Guerras, invasiones y represión en países pobres.
- Desigualdad entre ricos y pobres.
- La globalización: el poder en manos de grandes corporaciones.
- Problemas de salud.

Actualmente, el agotamiento de las reservas de petróleo constituye un grave problema, pues al ritmo actual de consumo las reservas mundiales se agotarían en menos de 40 años [7]. La alta dependencia que el mundo tiene del petróleo, la inestabilidad que caracteriza al mercado internacional y las fluctuaciones de los precios de este producto, han llevado a que se busquen nuevas formas de energía más económicas y renovables como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, y el uso de biocombustibles, entre otras [9, 10].

Un hecho evidente es el crecimiento exponencial del consumo de energía per cápita con el desarrollo de la sociedad moderna, un hecho que se evidencia aún más a partir del comienzo de la revolución industrial a mediados del siglo XIX. Esta es una tendencia insostenible, promovida sólo por el desarrollo de las sociedades consumistas actuales, y que es necesario llevar a límites admisibles en beneficio del futuro de la humanidad [6, 11].

1.1.2. El cambio climático

El cambio climático es uno de los más graves desafíos que la humanidad tiene planteados en el siglo XXI. El calentamiento de la Tierra ya no es una amenaza virtual, sino una realidad.

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) [12], que buscaba reforzar la conciencia pública a escala mundial sobre el

cambio climático, lo definió como “el cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial”. En el actual modelo energético, que es un sistema abierto, el hombre adiciona a la atmósfera elevadas cantidades de dióxido de carbono (CO_2) a un ritmo tal que la naturaleza es incapaz de reciclar dicho compuesto. Este CO_2 de origen antropogénico se debe básicamente al cambio en el uso del suelo (principalmente por la deforestación) y a las emisiones por el uso de los combustibles fósiles.

Como consecuencia de este aumento en la atmósfera, la radiación térmica alcanza la tierra atravesando la atmósfera con más facilidad que la radiación térmica de la tierra se transfiere al espacio, produciendo un calentamiento en todo el planeta. Este fenómeno es conocido como “el efecto invernadero”.

A consecuencia de este calentamiento se producirán impactos climáticos con las siguientes consecuencias [13]:

- Ascenso del nivel del mar.
- Incremento de los fenómenos meteorológicos extremos tales como: lluvias torrenciales, sequías, deshielos, tormentas tropicales (huracanes y tsunamis), olas de calor y de frío.
- Extinción de especies y destrucción de ecosistemas.
- Acidificación de los océanos.
- Crisis sociales y económicas.

El calentamiento climático está a la orden del día; el informe Stern y el cuarto informe del IPCC (Panel Intergubernamental de Cambio Climático) han confirmado este grave problema, así como sus costos, consecuencias sociales y económicas. El calentamiento del planeta podría significar costos que alcancen hasta un 20% del PIB de la economía mundial. Aún a las mejores tasas de crecimiento económico convencional, los daños ocasionados a las sociedades por la variación significativa y más violenta del clima las superarán [14, 15]. Este cuarto informe del IPCC ha dejado claro que las causas fundamentales del cambio climático son humanas; el consumo de combustibles fósiles y la deforestación ocupan los primeros lugares de su explicación.

Considerando países industrializados a los miembros de la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), Medio Oriente, el resto de Europa y la ex-URSS, con respecto al consumo de energía existe una gran inequidad, teniendo en cuenta que en ellos habita un 26.5% de la población mundial, mientras que sin

embargo se consume aproximadamente el 64% de la energía primaria [16]. Esto se refleja también en el consumo de energía per cápita: por ejemplo, un habitante de Estados Unidos emite 4 veces más gases de efecto invernadero que uno de China, 2.4 veces más que uno de España, 14 veces más que uno de India o Colombia y 518 veces más que uno de Somalia [17]. Es necesario (aunque utópico) que los países tomen medidas para un reparto adecuado y justo de la energía, así como frenar el incremento en la demanda de combustibles fósiles, aumentar la diversidad del abastecimiento energético y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

1.1.3. La cumbre de Copenhague

En la cumbre de Copenhague se tenían grandes expectativas: se buscaba que los países industrializados aceptaran emitir menos gases de efecto invernadero y que las potencias emergentes contuvieran su ritmo de producción. Así se evitaría un aumento en la temperatura de 2°C con respecto a los niveles preindustriales (1.2°C si se cuenta desde el 2009), que es el umbral que indica un calentamiento asumible [18]. La 15ª Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (COP15), dice en sus conclusiones finales que la comunidad internacional debería evitar que las temperaturas aumenten los citados 2°C. La ONU ha calculado que sería necesario que los países desarrollados emitieran entre un 25% y un 40% menos que en 1990, pero las ofertas anunciadas fueron de un 17%. La próxima conferencia COP16, se celebrará en México en el año 2010 [19].

El acuerdo también incluye la puesta en marcha de un plan de ayuda para que los países más desfavorecidos puedan hacer frente a los estragos del cambio climático. Los países desarrollados deberán aportar 21000 millones de euros en el período 2010-2012, aunque no especifica qué país los pondrá y quiénes los recibirán. El texto se refiere a “una variedad de fuentes” para la obtención del dinero, por lo que deja la vía libre al mercado de compraventa de emisiones o a nuevos impuestos. Las donaciones anunciadas por Japón (7700 millones de euros), la UE (7300 millones de euros) y EEUU (2500 millones de euros) han sido voluntarias. Las cantidades irían en aumento hasta llegar a 72000 millones de euros anuales en el 2020 [20].

Frente a la gravedad del problema y sus consecuencias, el protocolo de Kyoto se torna en un tímido intento y la Unión Europea ha propuesto reducir “2°C menos” para el 2020. Esta tarea es grande, compleja y requerirá decisiones radicales tanto en los países industrializados como en los países “en desarrollo”, los cuales argumentan que mientras los industrializados no disminuyan sus emisiones no harán nada al respecto

por que tienen derecho “al desarrollo”. La pregunta que surge es ¿cuál desarrollo? ¿El mismo que experimentaron los países industrializados y que nos llevó a la situación actual de calentamiento? ¿Es válido ética y pragmáticamente el argumento de tener derecho a crecer contaminando porque no han cumplido la cuota de contaminación y que en teoría tienen derecho a llegar a los niveles de los habitantes de los países “desarrollados”? ¿Es ésa una buena lógica? [21].

1.1.4. Los biocombustibles como alternativa

Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético que está avanzando más rápidamente, es la de los biocombustibles líquidos. Estos se definen como aquellos combustibles obtenidos a partir de biomasa que se encuentran en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Se emplean en calderas para la producción de calor y electricidad o en motores de combustión interna, en cuyo caso se denominan biocarburantes [22].

La primera rama de los biocarburantes la constituye el bioetanol obtenido de materias primas azucaradas (caña, remolacha), amiláceas (maíz, yuca) o la celulosa. El proceso a partir de almidón y la celulosa es más complejo que a partir de sacarosa, pues implica procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima (algunas veces residuos vegetales de otros procesos), que pueden consistir en una combinación de trituración, pirólisis y ataque con ácidos y otras sustancias, para que la biomasa pueda ser luego atacada por enzimas hidrolizantes en reactores de fermentación [23, 24].

La segunda rama de biocarburantes en la cual centra su investigación esta tesis, está constituida por el biodiesel, obtenido inicialmente a partir de plantas oleaginosas convencionales, tales como la palma africana, la soja, la colza; o a partir de oleaginosas alternativas (*Jatropha*, *Cynara cardunculus*, higuera, etc.) o los aceites de fritura usados.

El abastecimiento regular de energía limpia y renovable es uno de los mayores retos de la humanidad. Se buscan combustibles que suplan las necesidades energéticas de la población y al mismo tiempo protejan al medio ambiente, aunque los biocombustibles no son una solución al problema energético por sí solos. La cuestión de fondo no es sólo buscar un reemplazo para el petróleo, sino tratar de reducir el consumo energético y mejorar la eficiencia, lo cual requiere un cambio de hábitos y de tecnología. El biodiesel y el bioetanol pueden ser sólo una solución parcial, y quizás temporal. Además, su producción y uso aún tienen barreras sociales, ambientales,

técnicas y políticas que superar o por lo menos aclarar [25]. Si los sistemas de producción no son los adecuados y la planeación no es ética e inteligente, el cultivo en gran escala de oleaginosas para producir biodiesel puede tener serios impactos sociales y ambientales [26, 27].

1.1.5. Generalidades sobre el biodiesel

El biodiesel o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de autoignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos [28, 29].

El uso del biodiesel como combustible y aditivo ha sido aprobado en Estados Unidos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA). Ha sido catalogado como un combustible limpio, siempre y cuando sus características físico-químicas se encuentren dentro de las especificaciones de las normas europeas. La norma estándar es la UNE EN 14214 (en el caso de Norteamérica la norma estándar es la ASTM D6751) [30].

Propiedad	Aceite de palma	Biodiesel de palma	Diesel
Densidad a 15°C (Kg/m ³)	918	871.6	859.3
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	39.6	4.73	4.33
Punto de Nube (°C)	-	16	-3
Número de cetano	42.0	62	46
% Residuo carbonoso	-	0.02-0.22	0.15
% Azufre	0.02	0.04	0.29
Punto de ignición (°C)	267	155-174	60

Tabla 1. Comparación de propiedades fisicoquímicas de un aceite y un biodiesel de palma y diesel de petróleo [31, 32].

La mezcla de biodiesel-diesel más común es la que tiene 20% de biodiesel y 80% de diesel, más conocida como B20. Pero en algunos países industrializados ha sido usado con eficacia en mayores proporciones (B30), e incluso en su forma pura (B100). El biodiesel también se usa como combustible para calefacción [33].

Los aceites vegetales (y también las grasas animales) están constituidos por moléculas (ésteres) de ácidos grasos y glicerol. A este último los aceites y grasas le deben su elevada viscosidad. Mediante la transesterificación se reemplaza el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente (“más ligero”), usualmente metanol o etanol, formando moléculas más pequeñas (ésteres monoalquílicos o FAME) con una viscosidad similar a la del combustible diesel derivado del petróleo (ver Tabla 1). También se produce glicerina como subproducto, sustancia que tiene numerosos usos en diversas industrias. Como caso particular la Tabla 1 compara las propiedades del aceite de palma con su respectivo biodiesel y un diesel en particular [31, 32].

1.1.5.1. Desarrollo histórico del biodiesel

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores de combustión interna data de 1895, cuando Rudolf Diesel desarrollaba su motor. En la presentación del motor diesel en la Exposición Mundial de París en 1900, el Ing. Diesel usó aceite de maní como combustible [34].

Sin embargo la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diesel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización del combustible y se obtenía una combustión incompleta. También debido al alto punto de ignición de los aceites vegetales y su tendencia a oxidarse térmicamente complicó su uso, debido a la formación de depósitos en las boquillas de los inyectores y una disminución de la lubricidad. No obstante se intentó modificar sus propiedades para aproximarse a las del diesel por medio de otros métodos como la dilución o microemulsión, la pirólisis o la transesterificación [29]. Pero el bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que enseguida el diesel ocupase el lugar preferencial y se abandonase el aceite como alternativa [32].

Paradójicamente, el resurgimiento de la idea de Diesel de emplear aceites vegetales en sus motores, empieza a cobrar fuerza nuevamente hacia finales del siglo XX, esta vez bajo la forma de biodiesel (que no es sino aceite vegetal modificado) impulsado principalmente por preocupaciones ambientales relacionadas con el cambio climático y la necesidad de encontrar alternativas al uso de combustibles fósiles. Hasta

hace pocos años era posible identificar otras motivaciones, además de las ecológicas, para impulsar su uso en diferentes regiones; por ejemplo, los excedentes de la producción de soja en los Estados Unidos, o los excedentes de la producción agraria en Europa que impulsaron la política de poner tierras en descanso para no afectar los precios de los productos agrícolas. No obstante, requería aún de importantes subsidios o exenciones tributarias para asegurar su viabilidad, ya que los precios de los aceites vegetales eran sustancialmente mayores que los del diesel [35].

Fue con la gran subida de los precios del petróleo a partir del 2004, y en julio de 2008 (133.90 dólares el barril de Brent [36]) que los precios de los aceites vegetales y las grasas animales se empiezan a equiparar con los del diesel y generan este reciente *boom* de los biocombustibles líquidos a nivel mundial, que incluye también al bioetanol (que es básicamente etanol o alcohol etílico), el cual puede utilizarse como complemento o sustituto de la gasolina.

1.1.5.2. Una mirada objetiva sobre el biodiesel

El biodiesel es una alternativa que ha ganado una especial atención en el mercado global, aunque muchas veces ha sido cuestionado y aún está sujeto a superar varios problemas y muchos prejuicios. Una herramienta para medir el coste energético de un producto es el análisis de ciclo de vida (ACV), que tiene en cuenta todas las operaciones y tratamientos que se desarrollan desde el cultivo de la materia prima utilizada (oleaginosas) hasta el producto terminado. Sin embargo trabaja con parámetros y variables con un amplio margen de error que arroja resultados diferentes según la fuente y que puede ser manipulado [37]. Por estas razones el balance de emisiones de efecto invernadero ofrece muchas posibilidades o produce que muchos grupos (algunos de ellos ambientalistas) rasguen sus vestiduras.

Existe un estudio del Análisis del Ciclo de Vida (ACV) aplicado a los biocarburantes, el cual fue llevado a cabo por el CIEMAT por encargo del Ministerio de Medio Ambiente, según el cual los biocarburantes que se producen en España reducen las emisiones de gases de efecto en comparación con el gasóleo y la gasolina [38].

Es muy importante y necesario conocer las ventajas del biodiesel y sus deficiencias para intentar corregirlas. Este reto nos debe motivar a trabajar de modo más intenso, buscando espacios, insumos y procedimientos que hagan esta alternativa más viable técnica, social y económicamente.

1.1.5.2.1. Ventajas

Actualmente los países de la Unión Europea, Estados Unidos, Francia, Brasil, Argentina y Colombia entre muchos otros, han apoyado la utilización de biocombustibles con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsar la descarbonización de los combustibles del transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento, desarrollar alternativas al petróleo a largo plazo, utilizar tierras ociosas y reforestar la capa vegetal [39]. Se espera también que el incremento de la producción de biocombustibles ofrezca nuevas oportunidades para diversificar la renta y el empleo en las zonas rurales o de bajos recursos [25].

Disminución en emisiones contaminantes

Un estudio hecho por la EPA (Environmental Protection Agency) en el año 2002, muestra que la utilización de este biocombustible presenta ventajas medioambientales, ya que usándolo puro se logra una reducción del 90% de hidrocarburos (HC) y una reducción del 75-90% en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). De igual manera reduce las emisiones de dióxido de carbono (78% menos) y dióxido de azufre (SO₂), material particulado (MP), metales pesados, monóxido de carbono (CO), y compuestos orgánicos volátiles [40]. Por otro lado el biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NO_x) dependiendo del método de medición y del tipo de motor [41]. Según Knothe (2006) lo que favorece este aumento son los aceites que tienen una gran composición de ácidos insaturados [34]. La Tabla 2 hace una comparación de las emisiones entre el diesel y el biodiesel según el informe de la EPA 2002.

Compatibilidad y seguridad

El biodiesel, además de provenir de una fuente renovable, puede ser almacenado en los mismos lugares donde se almacena el diesel de petróleo sin necesitar cambios de infraestructura. Es un combustible más seguro y fácil de manipular debido a su alto punto de ignición (flash point) (aproximadamente 150°C) comparado con el del diesel que es aproximadamente 60°C [42].

Tipo de emisi3n	B100 (%)	B20 (%)
Reguladas		
Hidrocarbonados (HC)	-93	-30
Mon3xido de carb3n (CO)	-50	-20
Material particulado (MP)	-30	-22
NO _x	+13	+2
No reguladas		
Sulfatos	-100	-20
Hidroc. Arom. Polic3cl. (HAP)	-80	-13
Potencial de ozono de HC especiados	-50	-10

Tabla 2. Variaci3n de las emisiones del biodiesel de soja (B100) y su mezcla con diesel (B20) con respecto al diesel de petr3leo [29, 30].

Lubricidad

El contenido de ox3geno del biodiesel mejora el proceso de combusti3n y disminuye su potencial de oxidaci3n. La eficiencia de combusti3n es m3s alta que el diesel debido al aumento de homogeneidad de la mezcla ox3geno con el combustible durante la combusti3n. El biodiesel contiene 11% de ox3geno en peso y no contiene azufre. Por esta raz3n el uso de biodiesel puede extender la vida 3til de los motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible de diesel de petr3leo, mientras el consumo, encendido, rendimiento, y el par del motor (torque) var3an muy poco respecto a sus valores normales [29].

Biodegradabilidad y toxicidad

El biodiesel es no t3xico y se degrada 4 veces m3s r3pido que el diesel de petr3leo. Su contenido de ox3geno mejora el proceso de degradaci3n. Los estudios de

biodegradabilidad de varios tipos de biodiesel en ambientes acuáticos reportaron una fácil degradabilidad para todos ellos. Después de 28 días todos los biodiesel fueron biodegradados en un 77%-89%, mientras que el combustible diesel sólo lo hizo en un 18% [43].

La mezcla de biodiesel con diesel o con gasolina incrementa la biodegradabilidad del combustible, debido a efectos sinérgicos de cometabolismo. Así, el tiempo necesario para alcanzar un 50% de biodegradación se reduce de 28 a 22 días en el caso del B5 (mezcla de 5% de biodiesel y 95% de diesel) y de 28 a 16 días en el caso del B20 [44].

1.1.5.2.2. Desventajas

Los problemas técnicos del biodiesel se relacionan con su alta viscosidad, menor poder calorífico, comportamiento deficiente a bajas temperaturas, ligero aumento en las emisiones de NO_x, coquización del inyector, desgaste en el motor y mayor dilución en el lubricante del motor. Además su mayor problema es el alto costo y la disponibilidad de la materia prima [32]. Algunos sectores han hecho cuestionamientos sociales y responsabilizan a este biocombustible el aumento en el precio de los alimentos y la deforestación de zonas selváticas [26].

Mayor viscosidad

Debido a que el biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diesel pueden existir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores. Si el spray es alterado por el flujo de combustible se puede generar una coquización del inyector o dilución del lubricante [43].

Desempeño mecánico

La potencia del motor disminuye porque el poder calorífico inferior (P.C.I.) del biodiesel es menor. El calor de combustión se reduce en aproximadamente 12% debido a la presencia de oxígeno dentro de la molécula, esto disminuye el par y la potencia en cerca de 10%, principalmente por la reducción en el calor de combustión. De igual manera esta disminución repercute en un mayor consumo de combustible para lograr el mismo desempeño utilizando combustible diesel [29].

Emisiones de NO_x

El biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NO_x) dependiendo de la materia prima del biodiesel. Se encontró que a mayor grado de insaturación de las materias primas para biodiesel (por ejemplo, colza y soja) se producían mayores emisiones de NO_x [25].

Comportamiento a bajas temperaturas

El biodiesel presenta problemas para funcionar a bajas temperaturas. Generalmente, los Puntos de Congelación (PC), Puntos de Nube (PN), así como el Punto de Obstrucción por Filtros Fríos (POFF) son desde ligeramente superiores a muy superiores dependiendo del origen del éster (soja, girasol o palma). Los glicéridos saturados producen cristalizaciones a temperaturas relativamente bajas y aumentan el punto de nube y el POFF. Por ejemplo el biodiesel producido a partir de aceite de palma tiene un punto de obstrucción de filtro frío de +11°C y punto de nube +13°C [32]. Estos valores impiden su utilización en temporadas invernales pero sí en verano o en países tropicales [31, 45].

Dilución del lubricante

El aceite de motor (lubricante) puede degradarse mucho más rápido si el combustible utilizado es biodiesel en vez de diesel. El biodiesel tiende a disolverse más fácilmente en el lubricante que el diesel. La dilución que se produce por el biodiesel en el aceite hace que la viscosidad disminuya en las primeras etapas (dilución del combustible). En etapas posteriores aumenta con el tiempo (oxidación del lubricante) debido a la formación de depósitos y lacas, causadas por la tendencia del biodiesel a la oxidación y polimerización del lubricante, debido a la presencia de dobles enlaces en su estructura [34]. Por estas razones se recomienda utilizar un lubricante que tenga una capacidad dispersante superior a la utilizada con el diesel, de lo contrario se recomiendan cambiar el aceite lubricante en períodos más cortos que utilizando un diesel normal.

Problemas de corrosión

Pueden aparecer algunos problemas debido a corrosión y partículas de desgaste en el tanque, que hay que tener en cuenta no sólo en lo que afecta al motor, sino también respecto a la instalación especialmente cuando se utiliza biodiesel puro (B100). Algunos materiales se deterioran con el biodiesel: pinturas, plásticos, gomas, etc. Es por eso que las juntas de nitrilo en contacto con el biodiesel se disuelven, por lo que se deben sustituir por las de vitón, teflón u otros que son más resistentes. De igual manera si se utiliza B100 se recomienda que las pinturas del depósito de combustible y demás partes en contacto con el combustible se sustituyan por otras acrílicas [46].

Estabilidad a la oxidación

Si el biodiesel proviene de un aceite con alta concentración de ácido linolénico (C18:3) o en general ácidos insaturados (soja, colza o girasol) presentará problemas de estabilidad a la oxidación debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel. La utilización de recipientes que contengan cobre, cinc, plomo o alguna combinación de estos tres afecta de manera muy negativa a la estabilidad ya que forma gran cantidad de sedimentos, depósitos en los inyectores y colmatación en los filtros. Por tal motivo se recomienda usar materiales de zinc o acero preferiblemente [47].

Precio

El biodiesel es una alternativa tecnológica factible al diesel, pero actualmente el costo es 1.5-3 veces más costoso que el diesel en países desarrollados. La competitividad del biodiesel depende de las políticas que hagan los gobiernos, tales como subsidios y exención de impuestos, porque sin estas ayudas no es factible económicamente [35, 48, 49].

1.1.6. Panorama actual del biodiesel en el mundo (2009)

La producción mundial de biodiesel ha tenido un aumento exponencial desde su primera producción industrial hace unos 20 años. Este comportamiento se puede observar en la Figura 2 y en la Tabla 3 según un reporte hecho en Canadá.

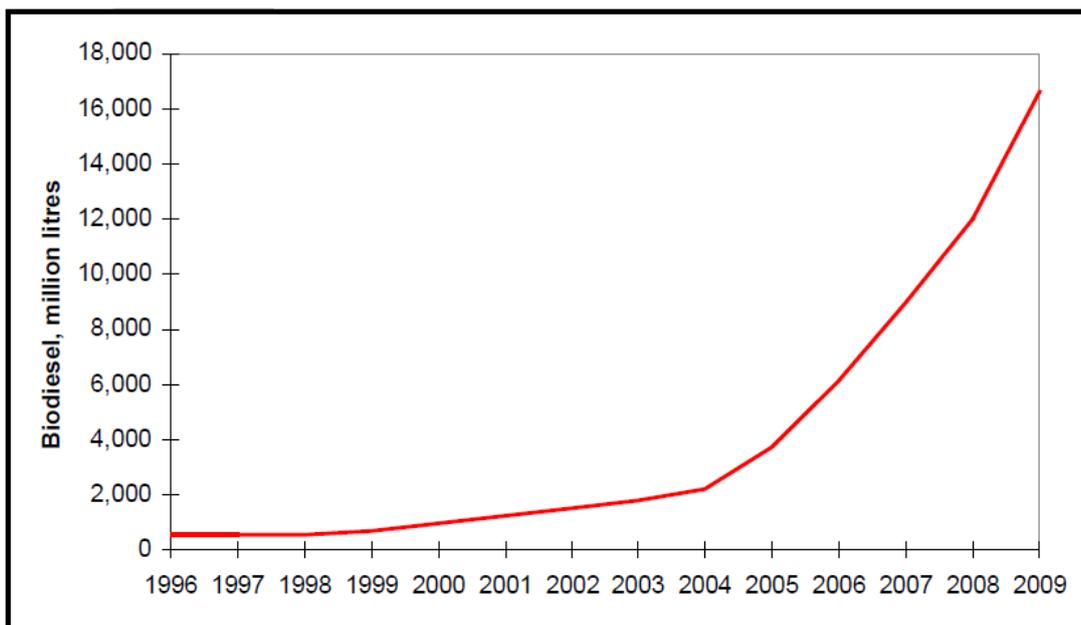


Figura 2. Estimaci3n de la producci3n mundial de biodiesel [50].

Region	Million Litres	Feedstocks
EU	9,848	Rapeseed (50%), soyoil (40%), palm (5%) and tallow (5%)
U.S.A	1,682	Soy (40%), tallow (20%), canola (20%), palm (20%)
Brazil	1,386	Soy (80%), tallow (10%), other veg oils (10%)
Argentina	1,250	Soy
Thailand	614	Palm
Malaysia	284	Palm
Colombia	205	Palm
China	191	Waste veg oils
South Korea	182	Palm (33%), soy (33%), waste veg oils (33%)
Indonesia	170	Palm
Singapore	124	Palm
Philippines	108	Coconut
Canada	102	Tallow
O. S. America	63	Palm
O. Europe	58	Rapeseed
Australia	57	Tallow
Taiwan	43	Palm (33%), soy (33%), waste veg oils (33%)
O. N & C Am	38	Palm
India	23	Waste veg oil
O. Oceania	6	Waste veg oil
O. Asia	5	Waste veg oil
World	16,436	

Tabla 3. Estimaci3n de la producci3n mundial de biodiesel por pa3ses en 2009 [50].

Esta es una estimación para el 2009 de datos tomados de F.O. Licht. La producción mundial estimada de biocombustibles superaría los 100 mil millones de litros de producción anual para el 2009, incluyendo 73751 millones de litros de etanol. Según este reporte canadiense, esta cifra reemplazaría aproximadamente 1.15 millones de barriles de crudo de petróleo por día. Esta producción es equivalente a la producida por el vigesimocuarto (24°) productor de crudo en el mundo [50].

La producción mundial se aceleraría a partir de enero del 2010, impulsada por programas obligatorios de mezcla del biocombustible con diesel para la protección del medioambiente en Europa, Brasil, Colombia, Tailandia y Argentina. La elaboración de biodiesel también subiría en Estados Unidos, Canadá, Bielorrusia, Ucrania e Indonesia.

1.1.7. Panorama actual del biodiesel en la Unión Europea (2009)

La Unión Europea ha aprobado el objetivo de un mínimo de consumo de biocarburantes en todos los estados miembros del 10% en relación a los carburantes destinados al transporte en 2020. Como valor de referencia para estos objetivos se fija el 5.75 %, calculado sobre la base del contenido energético de toda la gasolina y todo el gasóleo comercializados en sus mercados con fines de transporte, implementándose a más tardar el 31 de diciembre de 2010 [33, 49].

La Unión Europea ha sido el principal productor de biodiesel en el mundo (más del 55% de la producción mundial), siendo liderada por Alemania (2.8 millones de toneladas), Francia (1.8 millones de toneladas), e Italia (595 mil toneladas) en el 2008.

En un comunicado de prensa de 15 de julio de 2009, la EBB (European Biodiesel Board) [51], ofrece un resumen completo de la situación del biodiesel en la UE. En línea con la tendencia iniciada en 2007, en los dos últimos años la UE experimentó un aumento relativamente bajo en la producción de biodiesel, e incluso una reducción en los dos principales Estados miembros productores, Alemania y Francia. Un claro estancamiento de la producción de biodiesel también es evidente en los demás miembros.

El aumento de la producción de biodiesel en 2007 y 2009 aún no está en consonancia con el ambicioso objetivo de la UE para la mitigación del cambio climático que fue señalado en el informe de Energía Renovable Directiva 2009/28. En 2008, la producción europea llegó a los 7.7 millones de toneladas (la capacidad instalada supera los 20 millones de toneladas) y el informe reconoce que se necesitaría un importante

esfuerzo en los próximos años para alcanzar el objetivo de producción europeo, que prevé entre 30 y 35 millones de toneladas en 2020. Esta necesidad de crecimiento, junto con el déficit de diesel mineral que experimenta Europa –y el consiguiente peso significativo de su importación, mayoritariamente de Rusia–, puede contribuir a un rápido desarrollo del sector, con inversiones que contemplen tanto el incremento de la producción, como el fomento de la investigación.

Sin embargo las instalaciones han bajado drásticamente la producción a consecuencia de la competencia comercial (a veces desleal) que ejercen los biocombustibles importados desde Estados Unidos. Este hecho, unido al despertar productivo de algunos países subdesarrollados, ha afectado gravemente la rentabilidad de los productores de biodiesel de la UE desde principios de 2007.

Durante más de dos años, los productores de biodiesel de la UE tuvieron que competir con importantes subvenciones y el dumping de biodiesel de los EEUU (conocido como "B99"). B99 se ha vendido en la UE con un descuento considerable, incluso a menor precio que el aceite crudo de soja. A raíz de las denuncias presentadas por la EBB (European Biodiesel Board) en 2008, la investigación de la Comisión Europea estableció como injusta la competencia por parte de EEUU, causando un daño significativo a la industria del biodiesel de la UE, en particular en términos de rentabilidad y rendimiento de las inversiones.

En marzo de 2009 la Comisión Europea impuso derechos antidumping provisionales y medidas compensatorias en contra de este comercio desleal de biodiesel de EEUU. El 7 de julio de 2009, estas medidas fueron prorrogadas por 5 años más con la aprobación de los Ministerios de la UE [51].

Además de la referencia ineludible a la importación de biodiesel de Estados Unidos como origen de los principales males que aún acusan al sector, el biodiesel procedente de Argentina también alteró de manera considerable el mercado europeo. Su régimen fiscal, con gravámenes más bajos en exportaciones de producto terminado respecto a la materia prima que busca dar mayor valor agregado a la soja, ha provocado durante los últimos meses la importación masiva en Europa de biodiesel argentino [52].

Sumado a esta situación, el sector productor de biodiesel en Alemania en 2009 estaba operando a cerca del 20 por ciento de su capacidad debido a los impuestos al combustible que recortaron su demanda. Los productores y algunos investigadores del biocombustible sostienen que el biodiesel necesita concesiones impositivas debido a

que su producción es más costosa y el impacto ambiental es claramente positivo. Esta opinión hace parte de un gran debate y genera opiniones encontradas [49].

A pesar de las dificultosas condiciones del mercado, la industria del biodiesel de la UE sigue liderando el panorama mundial, lo que permite un aumento moderado en la producción respecto a años anteriores. Sin embargo, esto está muy por debajo de lo que los productores de biodiesel de la UE podrían alcanzar en un entorno más favorable. Según datos de la European Biodiesel Board (EBB), aproximadamente el 50% de las plantas permanecen inactivas por la disminución de su rentabilidad desde 2007. Actualmente existen alrededor de 276 plantas de biodiesel en Europa, con una capacidad de producción instalada de 21 millones de toneladas [33].

1.1.8. Panorama actual del biodiesel en España (2009)

La mayor parte de la producción española de biodiesel se fabrica a partir de aceites usados recogidos en España, y el resto se elabora con soja importada y otros productos oleaginosos.

Los fabricantes españoles han tenido grandes dificultades para utilizar toda su capacidad industrial, dar salida comercial a su producción y rentabilizar sus inversiones debido a los mismos problemas antes comentados para la Unión Europea. El año 2008 cerró con la fabricación de aproximadamente 207 mil toneladas de biodiesel frente a las 3.66 millones de toneladas de su capacidad. Esta situación desastrosa llevó a más de la mitad de las plantas al cierre o a operar a menos del 10% de su capacidad de producción [51].

Sin embargo, los datos contrastan con el consumo, que, según indicaban también desde APPA (Asociación de Productores de Energías Renovables) se ha duplicado en el período 2007-2008. En esta línea se mantiene el informe que indica que "durante 2007 y 2008 el incremento del consumo no tuvo una repercusión directa sobre el mercado español porque la mayoría del biodiesel que se consumía en el país español era importado. La importación de biodiesel de otros países en 2008 alcanzó el 71%". La importación subvencionada de EEUU, contra la que han intentado luchar a través de Directivas europeas, ha lastrado las ventas españolas [53].

A pesar de estos datos, se estima que el futuro es más prometedor. "Tras varios años de incertidumbre en el sector, todo parece indicar que comienza una nueva etapa en la que se incrementará el consumo de biodiesel" en España. "Las medidas legales

adoptadas por la Unión Europea para incorporar biocombustibles en los carburantes y los aranceles impuestos" para evitar las importaciones subvencionadas en origen y en destino, como las de EEUU. Esto es un buen comienzo para que España pueda liderar el mercado europeo de biodiesel. En este sentido, se recuerda que es "imprescindible concretar legalmente el objetivo del 10% de obligatoriedad de la mezcla para 2011 y especificar obligaciones anuales crecientes hasta 2020" [54].

1.1.9. Panorama actual del biodiesel en Colombia (2009)

Un informe hecho por el Departamento Nacional de Planeación de Colombia, establece los lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia el cual resumiremos en este apartado. El mercado de combustibles fósiles en Colombia ha tenido un comportamiento similar al del mercado mundial. Por una parte, el volumen de reservas de crudo ha presentado una tendencia decreciente durante los últimos diez años, con una reducción del 5.7% promedio anual, mientras que la producción ha registrado una disminución del 0.5% promedio anual durante el mismo período [55].

Por otro lado, durante los últimos diez años la demanda de combustibles fósiles ha mostrado un crecimiento sostenido pero diferenciado en cuanto al comportamiento del consumo de gasolina y diesel. La demanda de diesel ha aumentado a una tasa promedio del 5.4% anual, mientras que la de gasolina ha disminuido a una razón del 4.4% anual, debido principalmente a la modernización del parque vehicular (vehículos a gasolina más eficientes), la inserción de los sistemas integrados de transporte masivo, los programas de restricción vehicular en las principales ciudades, la masificación del gas vehicular y a la "dieselización" gradual del parque automotor. De esta demanda de combustibles, el 96% en el caso de la gasolina y del 67% en el caso del diesel son destinados al sector transporte [56].

El diagnóstico anterior permite concluir que Colombia no es ajena a la tendencia mundial del mercado de crudo y sus derivados. Este hecho abre espacio para la producción de bienes, como es el caso de los biocombustibles, que permitan diversificar la canasta energética disponible en el mercado local y que puedan ser exportados al mercado internacional. Sin embargo, una condición necesaria para competir en el mercado internacional es la producción de estos bienes bajo condiciones de eficiencia y calidad.

El gobierno colombiano ha promovido el desarrollo de los biocombustibles a través de diferentes medidas orientadas a fomentar su producción y uso (Ley 939 de 2004). La actual legislación dispuso que el porcentaje reglamentado para las mezclas de gasolina y etanol fuera de $10 \pm 0.5\%$ en volumen, y para las mezclas de gasoil y biodiesel de $5 \pm 0.5\%$ en volumen a partir del 1 de enero de 2008. Esta medida fue complementada por el Decreto 2629 de 2007, el cual dispone que a partir del 1 de enero de 2010 se deben usar mezclas de 90% de diesel de origen fósil y 10% de biodiesel. Otras medidas incluyen las exenciones tributarias, las líneas de crédito blandas para la siembra de cultivos que generen biomasa para la producción de alcohol carburante y biodiesel, promoviendo, entre otros, el establecimiento y la renovación de los cultivos de palma de aceite, así como la construcción de infraestructura para transformación de biomasa [57].

Es por ello que el cultivo de palma se ha convertido en uno de los negocios más rentables y generadores de empleo en Colombia, pasando de ser un cultivo de baja producción en los 90's a ser el quinto productor mundial con 800 mil toneladas en noviembre de 2009 [58].

En Colombia la producción industrial de biodiesel se inició en enero de 2008. Actualmente hay en funcionamiento 7 plantas de biodiesel distribuidas por todo el país con una capacidad total de 516 toneladas por año, las cuales emplearán aceite de palma como materia prima [59].

De acuerdo a los datos del "World Energy Outlook" en 2006 (International Energy Agency, The Outlook for Biofuels), los costos de producción en EEUU se ubican alrededor de 77 USD/barril a partir de soja, mientras que en Europa llegan a 92 USD/barril a partir de colza. De acuerdo con la información disponible, entre el 52%-58% de este costo corresponde a la materia prima (puede ser mayor dependiendo del tipo de aceite y las condiciones de mercado), entre 6%-10% a otros reactivos, entre 10%-12% a costos de operación y mantenimiento y entre 25%-27% a costos de capital. En particular, los costos de producción de biodiesel están asociados con el tipo de biomasa empleada como materia prima, a la tecnología de conversión y a la disponibilidad de tierras [16].

Según un estudio del Instituto Nelson de Estudios Ambientales de la Universidad de Wisconsin-Madison, se clasificó a Malasia, Tailandia, Colombia, Uruguay y Ghana como los países en desarrollo con más probabilidades de atraer la inversión de biodiesel, no sólo debido a su fuerte industria agrícola, sino también debido a su relativa seguridad y estabilidad económica, entre otros factores [60].

Se estima que en Colombia el costo de producción de biodiesel puede llegar a 70.5 USD/barril, de los cuales el 75% correspondería a los costos de aceite de palma. Estos últimos son superiores en un 37% a los costos de Malasia y un 110% a los de Indonesia, debido en parte a los costos de la mano de obra en Colombia, a los costos de transporte y a la subutilización de la capacidad instalada de las plantas extractoras.

Con el fin de aprovechar estas oportunidades de mercado, será necesario que Colombia, en el marco de su política para promover la producción sostenible de biocombustibles, enfoque sus esfuerzos en mejorar la eficiencia productiva, de tal forma que estos cultivos energéticos puedan competir con los combustibles fósiles sin la necesidad de subsidios en el mediano y largo plazo. De esta manera, se busca reducir la diferencia entre los costos de producción y su costo en el mercado, a través de incentivos al mejoramiento de la eficiencia en los eslabones de la cadena productiva que más lo requieran.

Adicionalmente, la generación de empleo asociada con la ampliación de áreas destinadas a la producción de biomasa para biocombustibles está limitada por el tamaño del mercado interno. En esa medida, el potencial de crecimiento, tanto en área como en empleo, está íntimamente ligado con la apertura y aprovechamiento de los mercados externos a partir del establecimiento de una industria competitiva a nivel internacional.

Para lograr este propósito, Colombia enfrenta el reto de avanzar en áreas estratégicas, entre las que se encuentran [57]:

- Consolidación de un marco institucional para la formulación de acciones relacionadas con el manejo de biocombustibles.
- Reducción de los costos de producción de los biocombustibles en los puntos más críticos de la cadena productiva.
- Incremento de la productividad de los biocombustibles en toda la cadena productiva.
- Investigación y desarrollo, con miras a aumentar los rendimientos de los cultivos de biomasa; desarrollar nuevas variedades adaptables a distintas condiciones agroclimáticas y resistentes a las plagas; y desarrollar procesos de transformación de primera y segunda generación.
- Regulación de precios con el propósito de incentivar la producción eficiente de biocombustibles.

- ☑ Diferenciación del producto colombiano para facilitar el acceso a mercados internacionales, en particular incorporando variables ambientales y sociales estratégicas, además de la protección de la seguridad alimentaria.

1.1.10. Los biocombustibles: desafío inteligente para países en vías de desarrollo

Los cultivos energéticos son la base de los biocombustibles y éstos se pueden cultivar en cualquier parte del mundo. Es por eso que pueden ser una parte de la solución para la autosuficiencia energética de cualquier región o cualquier país. En definitiva, potenciando la producción de biocombustibles se contribuye a redistribuir la riqueza y a minimizar la dependencia de los combustibles fósiles.

Sin embargo su utilización también implica toda una serie de problemas o inconvenientes de carácter socioeconómicos y medioambientales negativos que es preciso puntualizar para tomar decisiones responsables en cualquier proyecto.

Una contribución positiva de la producción y uso de biocombustibles depende en gran medida de criterios ambientales relacionados con la localización de las actividades productivas (el uso actual de los terrenos y de las medidas tecnológicas aplicadas) y de los impactos ambientales de los proyectos de inversión en cada una de las fases de la cadena productiva (Análisis de Ciclo de Vida) de los biocombustibles (cultivo, extracción, producción-transformación, transporte, almacenamiento, distribución y consumo) [37].

Frente a las emisiones de gases de efecto invernadero, los biocombustibles pueden jugar un rol muy importante en la reducción de estas emisiones, en especial las de CO₂, dependiendo del proceso de producción [15].

En el caso de Colombia, para alcanzar las metas de producción es necesario cultivar una gran parte del territorio reemplazando terrenos degradados destinados a cultivos ilícitos pero también otros destinados a la alimentación, sin olvidar que tan sólo cubriríamos la demanda interna de combustible.

Tampoco podemos olvidar que la creación de grandes extensiones monocultivadas obliga a usar grandes cantidades de biocidas para controlar las posibles plagas que puedan aparecer. Además, una extensión monocultivada es siempre mucho más susceptible a las plagas que una zona donde se hagan cultivos mixtos con diversas especies.

A fin de que los biocombustibles sean significativos en el mercado energético mundial, son necesarias grandes superficies de cultivo. A nivel global, y con el objeto de reducir los posibles impactos generados por la producción de biocombustibles, se están desarrollando procedimientos para la certificación de su producción. Es así como el gobierno holandés, entre otros, está orientando que los biocombustibles importados tengan una certificación con criterios ambientales y sociales. La certificación de todo el proceso será necesaria para garantizar la sostenibilidad global de la producción y el uso de biocombustibles [61].

El MAVDT (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial) adelanta, desde finales de 2007, una consultoría con el objeto de definir el esquema de certificación de los biocombustibles que se produzcan en Colombia, como un mecanismo que permitirá su posicionamiento en los mercados emergentes internacionales.

En términos generales, la producción de biocombustibles puede tener impactos tanto positivos como negativos sobre la biodiversidad y el medio ambiente. Entre los efectos beneficiosos se deben contar:

- Una reducción del consumo de combustibles fósiles.
- Un posible cambio de las actividades agropecuarias, especialmente de ganadería, que conlleve a la regeneración de terrenos degradados, o el reemplazo de cultivos ilícitos.
- La reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero como consecuencia del uso de biocombustibles líquidos, siempre y cuando el análisis de ciclo de vida muestre una disminución neta de gases de efecto invernadero.

En cuanto a los potenciales impactos negativos de la producción de biocombustibles, en caso de no adoptar criterios tecnológicos y ambientales adecuados, deben tenerse en cuenta, entre otros, los siguientes:

- Pérdida de biodiversidad.
- Transformación de ecosistemas naturales con la consecuente pérdida de los servicios ambientales asociados a estos ecosistemas.
- Establecimiento de monocultivos en donde previamente existían ecosistemas naturales.

- ☑ Aumento de emisiones de gases de efecto invernadero ante una posible deforestación de ecosistemas boscosos.
- ☑ Aumento en el consumo y contaminación del agua.
- ☑ Aumento en el uso de fertilizantes y plaguicidas.
- ☑ Mayor degradación y erosión de suelos.
- ☑ Incremento en la generación de vinazas en la producción de etanol, y metanol y glicerina en la producción de biodiesel.
- ☑ Emisiones atmosféricas de impacto local que requieren una mayor evaluación tanto en su incidencia sobre la salud humana como sobre el ambiente.
- ☑ Introducción y propagación de organismos genéticamente modificados así como de especies exóticas.

De acuerdo con lo anterior, las estrategias deben estar encaminadas a incorporar efectivamente consideraciones ambientales en la toma de decisiones públicas y privadas, con el objetivo de potencializar los impactos positivos y contrarrestar los negativos de la producción y el uso de biocombustibles en Colombia. Es evidente que los biocombustibles pueden presentarse como una alternativa de desarrollo y crecimiento, siempre que haya una gestión responsable, enfocada al progreso del país y el bienestar de su gente.

Resulta obvio que algunos países en vías de desarrollo son bendecidos con tierras de gran riqueza agrícola, aptas para su producción y comercialización. Sin embargo, si sólo se conforman con la simple extracción de la materia prima sin dar valor agregado al aceite, si no se le da prioridad a la demanda interna, si no se diversifican los cultivos, no se gestiona ética y responsablemente, estas riquezas renovables pueden convertirse en un arma de doble filo y esta gran oportunidad se convertirá en otra vena más por donde se desangre un valioso recurso natural que terminará alimentando el apetito voraz de los autos de algún país industrializado. Entonces los biocombustibles no serán más que el subsidio de los pobres para el bienestar de los más favorecidos [27].

Sobre toda perspectiva, deberíamos tener siempre presente “que la energía mas ambiental y más pura es la que se emplea en nuestro compromiso particular y colectivo por el ahorro energético de nuestro planeta”.

1.2. MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS

Las principales materias primas para la elaboración de biodiesel son las semillas oleaginosas y sus aceites derivados. Se puede decir que la producción de biodiesel proviene mayoritariamente de los aceites extraídos de semillas oleaginosas tradicionales, especialmente girasol, soja, colza y palma. Sin embargo, cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel (aceites de fritura usados, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado, etc.). La producción de aceites vegetales es factible a partir de más de 300 especies diferentes. Sin embargo las condiciones climáticas, geográficas, el rendimiento de cultivo, el contenido en aceite y la necesidad de mecanizar la producción limitan actualmente las plantas oleaginosas rentables a unas cuantas especies [46].

El reto para cualquier país o región consiste en la implementación de procesos basados en materias primas autóctonas, los cuales se deben optimizar para obtener un biodiesel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo, pero que cumpla con las especificaciones internacionales de calidad para su uso como combustible en motores diesel.

A continuación se detallan las principales materias primas para la elaboración del biodiesel, haciendo un énfasis especial en el aceite de palma y los aceites reciclados las cuales fueron las materias primas utilizadas en la parte experimental de esta tesis.

1.2.1. Aceites vegetales tradicionales (1ª generación)

Se denominan biocombustibles de primera generación al etanol y al biodiesel obtenidos a partir de cultivos energéticos tradicionales; y de segunda generación a los obtenidos a partir de especies vegetales que no entren en competencia directa con el mercado alimentario, o residuos vegetales o animales.

Los productos utilizados para la producción de biodiesel denominados “de primera generación”, son obtenidos principalmente a partir de semillas oleaginosas mundialmente conocidas, como la soja, girasol y palma [26, 29, 32, 34, 62, 63].

1.2.1.1. Aceite de colza (*Brassica napus*)

1.2.1.1.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos

Es una planta anual o bianual de flores amarillas, adaptada a climas fríos. Requiere suelos fértiles y bien drenados, y responde favorablemente a la fertilización con nitrógeno (N) y fósforo (P). Días soleados y noches frescas favorecen su crecimiento; el clima seco durante la cosecha es esencial. Tolera precipitaciones anuales entre 300 y 2800 mm y temperaturas medias entre 5 y 27°C. Puede ser plantada después de cultivos de algunos granos, papas, remolacha o después del barbecho, pero no después de colza, mostaza o girasol. La colza en España se siembra en otoño, aunque puede sembrarse también en primavera [64-66].



Figura 3. Cultivo de colza.

La colza (*Brassica napus*) es una crucífera de raíz pivotante y profundizante. Cuando esta raíz principal encuentra obstáculos para profundizar, tiene facilidad para desarrollar raíces secundarias. El tallo tiene un tamaño de 1.5 m aproximadamente. Las hojas inferiores son pecioladas pero las superiores son lanceoladas y enteras. Las flores son pequeñas, amarillas y se agrupan en racimos terminales. Los frutos son silicuas y el número de granos por vaina es de 20-25 según la variedad [67]. Las semillas son esféricas, de 2 a 2.5 mm de diámetro y, una vez maduras, tienen un color castaño rojizo o negro (Figura 4).



Figura 4. Semillas de colza.

La semilla de colza tiene una proporción de 40 a 45 % de aceite. La producción de este cultivo puede variar según la época del año de 700 a 1600 kg/Ha/año [25, 32].

Composición	% p/p
Proteínas	21.08
Grasa	48.55
Fibra	6.42
Cenizas	4.54
Extractos no nitrogenados	19.41

Tabla 4. Composición de la semilla de colza.

1.2.1.1.2. Composición de la semilla

La composición de la semilla de colza está representada en la Tabla 4. La colza se caracteriza por su alto nivel de ácido erúico (aprox. 50%) el cual causa serios problemas al corazón y al hígado en experimentos con animales. Además la presencia de glucosianatos en la parte comestible reduce significativamente su valor como alimento para animales.

La canola (*Brassica rapa*) es una variedad de colza con bajo contenido de ácido erúico (< 2%) y niveles de glucosianato por debajo de 30 $\mu\text{mol/g}$ por lo que es apta

para consumo humano. Tiene características agronómicas mejoradas y ha sido desarrollada mediante ingeniería genética en Canadá.

1.2.1.1.3. Producción mundial y precios en el último año (2009)

Debido a su alto contenido de ácidos mono-insaturados (aprox. 93%) y bajos niveles de ácidos saturados y poli-insaturados, estos le confieren al biodiesel muy buenas propiedades de combustión, oxidación y comportamiento a bajas temperaturas [32, 68]. Por estas razones, la colza ha sido la materia prima preferida en países europeos como Francia, Alemania, Inglaterra y Suecia. A nivel mundial los más grandes productores son la India, China y Canadá.

El aceite de colza además de utilizarse en el mercado alimenticio es muy utilizado en la industria de lubricantes, plástico, jabones y biodiesel.

País	Cantidad (millones de TM)
Unión Europea	9.020
China	4.828
India	2.455
Canadá	2.000
Japón	0.876
Otros	2.773

Tabla 5. Principales países productores de aceite de colza y sus producciones [69].

En la estimación del mes de noviembre de 2009 el Departamento de Agricultura de Estados Unidos proyectó una producción mundial de semillas de colza de 58.11 millones de toneladas métricas, casi 1 millón más de toneladas superior a lo estimado el año 2008/2009. La producción mundial de aceite fue de 21.952 millones de toneladas métricas.

Un dato significativo para este segmento del mercado es el aumento del 5.2% en el consumo industrial de aceites de la Unión Europea, en el cual resalta el empleo del aceite de colza principalmente para biodiesel (6.8% de aumento anual) [69].

El precio en octubre de 2009 del aceite de colza fue de 885.83 US dólares por tonelada métrica (FOB Rotterdam). En la Figura 5 se puede observar la variación de su precio en el 2009 [70].

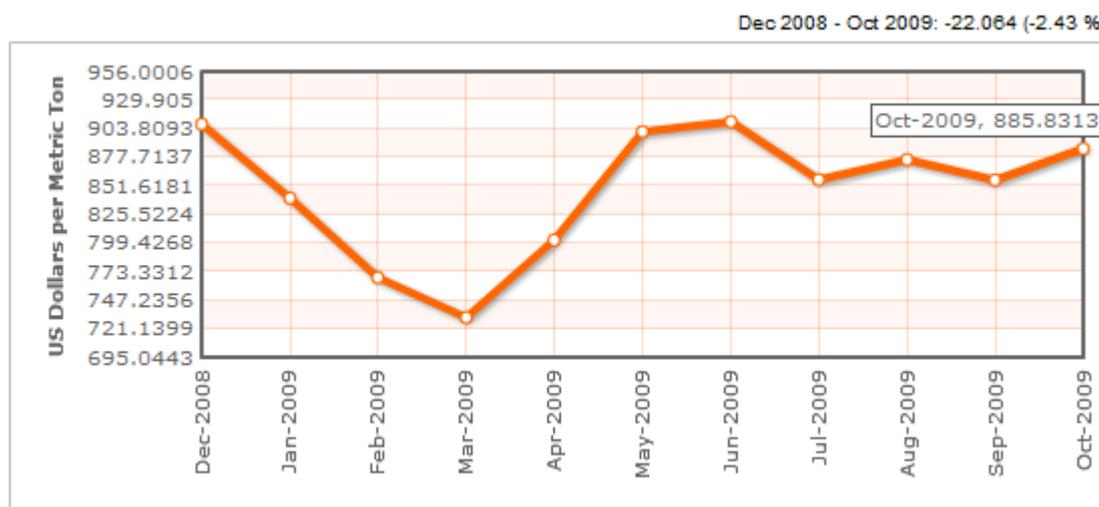


Figura 5. Evolución del precio mensual del aceite crudo de colza en el período 2008-2009 (FOB Rotterdam) [70].

1.2.1.2. Aceite de girasol (*Helianthus annuus*)

1.2.1.2.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos

Planta herbácea anual mejor adaptada a climas cálidos o templados. Puede crecer desde el Ecuador hasta los 55° de latitud. En los trópicos, crece mejor en elevaciones medias y altas. Intolerante a la sombra, pero tolerante a la sequedad y la sequía, excepto cuando está floreciendo. Puede crecer en suelos pobres, siempre que sean profundos y bien drenados. No resiste suelos ácidos o inundados. Tolera precipitaciones anuales entre 200 y 4000 mm y temperaturas entre 6 y 28°C. En zonas cálidas, las variedades enanas maduran 2.5-3 meses después de la siembra. No debe ocurrir en rotación más de una vez cada 4 años, y no debe estar en rotación con patatas [25, 71].



Figura 6. Cultivo de girasol.

Su sistema radicular es muy potente, puede tener en estado de cotiledones hasta 8 cm y 5 a 10 raíces secundarias. En el estado de 4 a 5 hojas puede llegar a alcanzar 50 a 60 cm de profundidad. Las raíces secundarias tienen tendencia a crecer primeramente de forma horizontal para llegado un momento hacerlo de forma perpendicular al suelo para un mejor aprovechamiento del agua.



Figura 7. Semillas de girasol.

El tallo alcanza una altura variable pudiendo llegar desde los 60 cm hasta los 2 m. Los llamados “de boca” (girasol para consumo de la pipa) pueden ser incluso más altos. El tallo es muy áspero y basto al tacto, y es frecuente que tenga grandes vellosidades [72].

El fruto se le denomina “aquenio” (pipa) y es un fruto seco (Figura 7). Esta almendra o grano tiene un contenido en aceite del 45 al 55% en peso (de los cuales un 65% es insaturado) y la cáscara que la recubre tiene aproximadamente 26.61% de fibra.

1.2.1.2.2. Composición de la semilla

La producción de este cultivo puede variar según la época del año de 600 a 950 kg/Ha/año [25].

Composición	% p/p
Grasas saturadas	14
Grasas monoinsaturadas	23
Grasas poliinsaturadas	65
Ácido oleico (omega-9)	29
Ácido linoleico (omega-6)	58
Ácido palmítico	6
Ácido esteárico	5

Tabla 6. Composición de la semilla de girasol [62].

El aceite de girasol es indudablemente reconocido como un valioso aceite para consumo humano y también para producir biodiesel [73, 74]. Por otro lado, su alto contenido de ácido linoleico (C18:2) limita su uso en la producción de biodiesel. La norma europea para biodiesel (EN 14214) no permite usar biodiesel puro en los

motores diesel, debido a que este excede el valor de índice de Yodo (≤ 120 g I₂/100 g). Además su elevado grado de insaturación puede plantear problemas de estabilidad a la oxidación (enranciamiento) si su almacenamiento es prolongado [32, 75]. Sin embargo ya existen numerosas variedades de semillas de girasol alto en ácido oleico (80 a 90%) que, en general, se utilizan en alimentación humana e industrias afines.

Además de la alimentación y la producción de biodiesel, el aceite de girasol también se utiliza para hacer jabón, velas, barnices o pintura, así como excelente lubricante.

1.2.1.2.3. Producción mundial y precios en el último año (2009)

En la estimación del mes de noviembre de 2009 el Departamento de Agricultura de Estados Unidos proyectó una producción mundial de semillas de girasol de 31.68 millones de toneladas métricas, manteniendo casi la misma producción que la estimada para el año 2008/2009 que fue de 31.94 millones de TM. La producción mundial de aceite de girasol fue de 11.656 millones de TM [69].

País	Cantidad (millones de TM)
Rusia	2.602
Unión Europea	2.443
Ucrania	2.323
Argentina	1.410
Turquía	0.558
Otros	2.320

Tabla 7. Principales países productores de aceite de girasol y sus producciones [69].

En octubre de 2009 el precio del aceite de girasol fue de 1005.23 US dólares por tonelada métrica [76]. En la Figura 8 se puede observar la variación de su precio en el 2009.

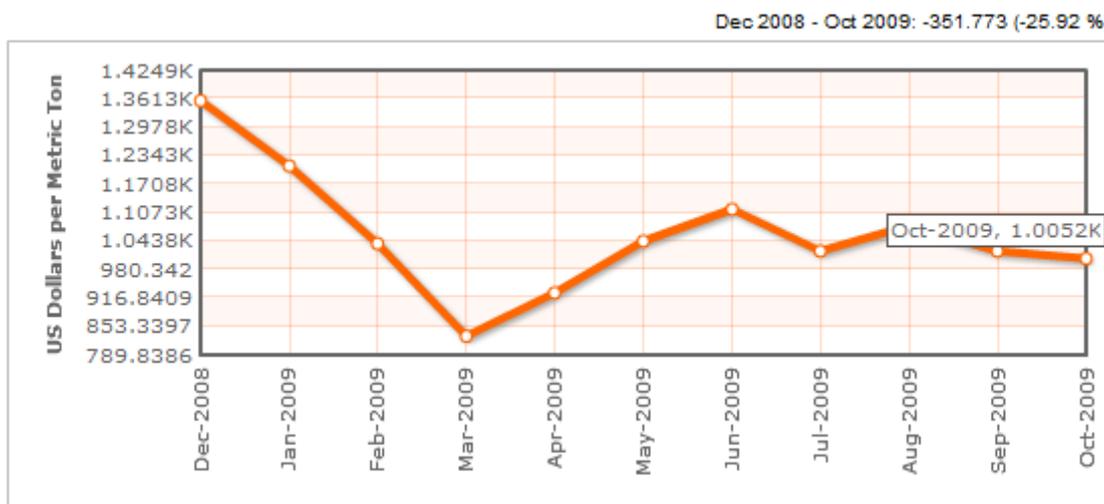


Figura 8. Evolución del precio mensual del aceite de girasol en el período 2008-2009 (Precio de exportación en el golfo de México) [76].

1.2.1.3. Aceite de Soja (*Glycine max*)



Figura 9. Cultivo de soja.

1.2.1.3.1. Requerimientos agronómicos y edafológicos

Planta herbácea anual, de primavera-verano, cuyo ciclo vegetativo oscila de tres a siete meses y de 40 a 100 cm de envergadura. También se adapta a climas tropicales o subtropicales húmedos. No resiste calor excesivo o inviernos severos, su temperatura

óptima es 24-25°C, pero resiste temperaturas medias anuales entre 5.9 y 27°C. Temperaturas superiores a los 40°C provocan un efecto no deseado sobre la velocidad de crecimiento, causando daños en la floración [25].

La soja es una planta sensible a la duración del día, es una planta de día corto. Es decir, que para la floración de una variedad determinada, se hacen indispensables unas determinadas horas de luz. Crece mejor en suelos fértiles y bien drenados. Esta leguminosa puede fijar nitrógeno al suelo y no requiere fertilización con este elemento. Se ha reportado que tolera precipitaciones entre 310 y 4100 mm. El período de crecimiento es de 4 a 5 meses. Se usa en rotación con maíz, granos pequeños, otras legumbres, algodón y arroz. Puede plantarse después de patatas tempranas y vegetales, o después de granos de invierno.

La raíz principal puede alcanzar hasta un metro de profundidad, aunque lo normal es que no sobrepase los 40-50 cm. En la raíz principal o en las secundarias se encuentran los nódulos, en número variable. Su tallo es rígido y erecto, adquiere alturas variables, de 0.4 a 1.5 metros, según variedades y condiciones de cultivo. Suele ser ramificado. Tiene tendencia a encamarse, aunque existen variedades resistentes al vuelco. Las hojas, los tallos y las vainas son pubescentes, variando el color de los pelos de rubio a pardo más o menos grisáceo [77].

Posee inflorescencias racimosas axilares en número variable. Son amariposadas y de color blanquecino o púrpura, según la variedad. Su fruto es una vaina dehiscente por ambas suturas. La longitud de la vaina es de dos a siete centímetros. Cada fruto contiene de tres a cuatro semillas.



Figura 10. Fruto de la soja.

La semilla generalmente es esférica, del tamaño de un guisante y de color amarillo (Figura 10). Algunas variedades presentan una mancha negra que corresponde al hilo de la semilla. Su tamaño es mediano (100 semillas pesan de 5 a 40 gramos, aunque en las variedades comerciales oscila de 10 a 20 gramos). La semilla es rica en proteínas y en aceites. En algunas variedades mejoradas presenta alrededor del 40-42% de proteína y del 20-22% en aceite, respecto a su peso seco. En la proteína de soja hay un buen balance de aminoácidos esenciales, destacando lisina y leucina [78].

1.2.1.3.2. Composición de la semilla

La semilla de soja tiene una proporción de 18 a 21% de aceite. La producción de este cultivo puede variar según el lugar de 280 a 580 kg/Ha/año [25].

Composición	% p/p
Proteínas	40
Grasa	21.0
Carbohidratos	34.0
Cenizas	4.9

Tabla 8. Composición del haba de soja [79].

El haba de soja constituye una excelente fuente de energía y proteína para alimentación humana y animal. Además, contiene porcentajes importantes de nutrientes esenciales como ácido linoleico y lisina. A pesar del aparentemente excelente valor nutritivo que tiene basado en su composición química, la presencia de factores antinutricionales (factores antitripsicos, lectinas, oligosacáridos, etc.) hacen necesario el procesamiento de la semilla antes de utilizarla como materia prima en alimentación. Dicho procesamiento se hace también necesario cuando se van a utilizar subproductos derivados del proceso industrial de obtención del aceite de soja. Por su importancia en alimentación animal destacan la cascarilla y la harina de soja [79].

El aceite de soja es la materia prima más usada en la producción del biodiesel utilizado en Estados Unidos y es la oleaginosa de más producción en el mundo, principalmente por la utilización de la harina de soja como proteína para la alimentación humana y como forraje para animales. Al igual que su aceite, el biodiesel producido presenta altos índices de Yodo (121 – 143 g I₂/100g) que no le permiten cumplir la normativa EN 14214 sin ayuda de aditivos oxidantes.

Los principales usos de esta oleaginosa son muy variados como: aceite para ensaladas, margarinas, productos alimenticios, jabones, pinturas, insecticidas, desinfectantes, biodiesel. La lecitina extraída del aceite se usa como emulsificante en la industria de alimentos y farmacéutica. La torta es una fuente importante de proteína para alimento animal y humano [77].

1.2.1.3.3. Producción mundial y precios en el último año (2009)

En la estimación del mes de noviembre de 2009 el Departamento de Agricultura de Estados Unidos reportó una producción mundial de habas de soja de 250.23 millones de TM, casi 4.16 millones de TM superior a lo estimado el mes anterior.

País	Cantidad (millones de TM)
Estados Unidos	8.727
China	7.860
Argentina	6.717
Brasil	6.110
Unión Europea	2.214
India	1.428
México	0.636
Otros	3.913

Tabla 9. Principales países productores de aceite de soja y sus producciones [69].

Esta producción también continúa siendo 39.39 millones de TM mayor a la cosecha del año 2008/09, que fue de 210.84 millones de TM. La producción mundial de aceite de soja fue de 37.65 millones de TM [69].

China continúa siendo el mayor comprador mundial de soja, seguido por la Unión Europea, Japón y México.

El precio en octubre de 2009 del aceite de soja fue de 797.62 US dólares por TM (Brasil FOB) [80]. En la Figura 11 se puede observar la variación de su precio en el 2009.

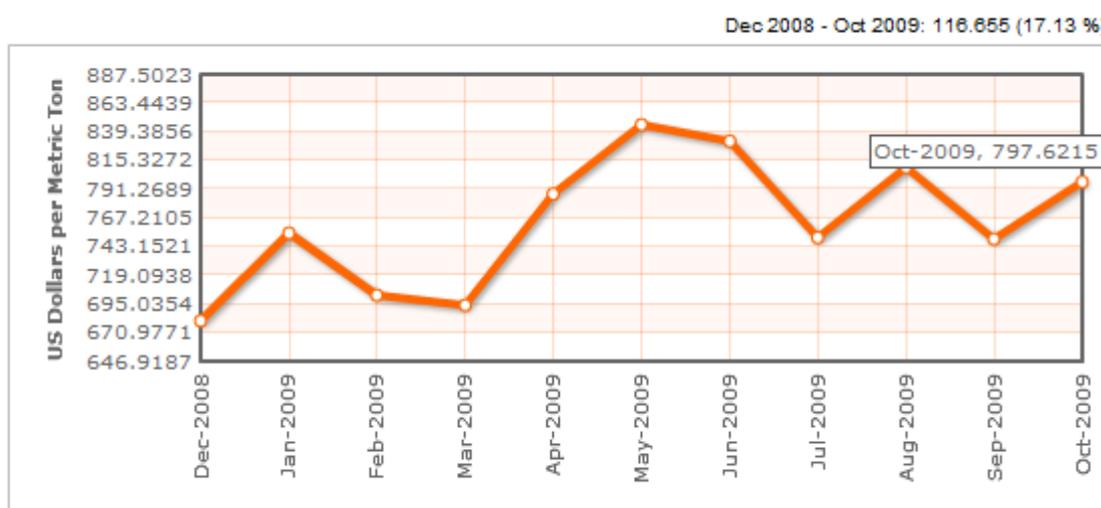


Figura 11. Evolución del precio mensual del aceite de soja en el período 2008-2009 (Brasil FOB) [80].

1.2.1.4. Aceite de palma (*Elaeis guineensis*)

1.2.1.4.1. Historia

El aceite de palma se viene consumiendo desde hace más de 5000 años y se obtiene de la fruta del árbol *Elaeis guineensis*. Este árbol es originario de Guinea Occidental. A partir del siglo XV se introdujo en otras partes de África, Sudeste Asiático y Latinoamérica a lo largo de la zona ecuatorial.

La palma aceitera fue introducida en Malasia en 1870 como planta ornamental y fue cultivada a nivel industrial después de la Primera Guerra Mundial, aprovechando las experiencias obtenidas en las plantaciones de Sumatra. El cultivo fue extendiéndose rápidamente, creciendo de 5000 hectáreas sembradas en 1918 hasta 2.5 millones de

hectáreas en 1996 [81]. Actualmente Indonesia, Malasia, Tailandia, Nigeria y Colombia son los mayores productores del mundo de aceite de palma [69].



Figura 12. Cultivo de palma (*Elaeis guineensis*).

En el continente americano las primeras plantaciones fueron establecidas en la década de los cuarenta. En Colombia, en 1957 inician su cultivo con fines ornamentales, para dar paso a una gran industria que en 2008 registraba 350000 hectáreas de área sembrada, con una tendencia a aumentar en la siguiente década. Su producción de 800000 TM en noviembre de 2009 ubica este país como quinto productor mundial de aceite de palma [82].

1.2.1.4.2. Taxonomía (*Hutchinson*)

Existen diversos géneros y especies oleaginosas de la familia de las Palmáceas, éstas son plantas perennes [83]. La clasificación de la palma de aceite en variedades se basa principalmente en la forma, color, composición del fruto, y en la forma de la hoja. Los tipos más relevantes se establecen de acuerdo al grosor del cuesco o endocarpio del fruto, característica directamente ligada con la producción del aceite. La especie tiene tres variedades: Dura, Tenera y Pisífera.

División	Fanerógamas
Tipo	Angiosperma
Clave	Monocotiledóneas
Orden	<i>Palmales</i>
Familia	<i>Palmaceae</i>
Género	<i>Elaeis</i>
Especie	<i>E. guineensis Jac.</i>

Tabla 10. Taxonomía.

Dura (*Deli dura*)

Se cultivó comercialmente en el mundo hasta finales de la década de los sesenta. Su principal característica es la presencia de un gran cuesco de 2 a 8 mm de espesor en los frutos. Esto disminuye el porcentaje de pulpa en el fruto y por lo tanto su contenido de aceite. Aún existen algunas pequeñas plantaciones.

Pisífera

No tiene endocarpio, es decir, no poseen cuesco sino más bien un cartílago blando. Esta variedad produce pocos frutos en el racimo. Por eso se emplea sólo para mejorar la variedad dura, mediante el cruzamiento.

Ténera (*Djongo Tenera*)

El cuesco del fruto es delgado y la proporción de pulpa bastante mayor, por lo cual el contenido de aceite es significativamente abundante. Se distingue de la variedad dura por sus fibras más oscuras, adyacentes al cuesco. Son las más empleadas a nivel comercial en el mundo. Sin embargo, también se cultiva la variedad dura (*Deli dura*) [83].

1.2.1.4.3. Morfología

La morfología de la palma de aceite es la característica de las monocotiledóneas; sus raíces se originan del bulbo radical de la base del tronco. En su mayor parte son horizontales. Se concentran en los primeros 50 centímetros del suelo. Sólo las de anclaje se profundizan.

El tronco o estipe tiene un solo punto terminal de crecimiento con hojas jóvenes, denominado palmito. Puede alcanzar hasta 30 m de longitud. La proporción anual de elongación del tronco está entre 35-75 cm (en Malasia hay un promedio de elongación de 45 cm anuales). Con este crecimiento en altura de las palmas la cosecha de la fruta llega a ser muy difícil después de 15 años de edad de las plantas.

Las hojas son de color verde, tienen un largo de 6 a 8 m y están arregladas en espirales sobre el tronco. Bajo condiciones normales, el tronco sostiene entre cuarenta y cincuenta y seis hojas. Estas deben ser podadas o cortadas durante la cosecha y actividades de mantenimiento, de lo contrario las hojas se acumulan en el tronco (20 o 30 hojas por año) y pueden durar hasta más de 12 años [84].

1.2.1.4.4. Requerimientos agronómicos y edafológicos

El cultivo de palma es característico de climas tropicales. Óptimamente requiere mínimo 1600 a 2000 mm de lluvia anual y también necesita abundante luz solar, requiriendo aproximadamente 5 horas diarias en promedio todos los días del año.

La humedad relativa debe ser superior al 75%. La evapotranspiración o pérdida de agua del suelo por evaporación directa y por la transpiración a través de las hojas, afecta el desarrollo de la palma de aceite. La humedad relativa está influida por la insolación, la presión del vapor de la atmósfera, la temperatura, el viento y la reserva de humedad del suelo. Necesita una temperatura media máxima del orden de 29 a 33°C y una temperatura media mínima de alrededor de 22 a 24°C, ya que las temperaturas menores detienen el crecimiento de las plántulas de vivero y disminuyen el rendimiento de las palmas adultas [82].

Tarda aproximadamente 4-5 años en empezar a dar fruto, y alcanza su mayor productividad poco antes de los 20 años. Sin embargo es un cultivo que puede resistir períodos de sequía e inundaciones, condiciones climáticas extremas frecuentes en los países donde se cultiva [25].

1.2.1.4.5. Composición de la semilla

El aceite de palma es un alimento natural que se extrae de las semillas y su fruto sin necesidad de disolventes químicos, por lo que se reduce el riesgo de contaminación por residuos. Contiene iguales proporciones de ácidos grasos no saturados,

conteniendo alrededor del 40% de ácido oleico (monosaturado), 10% de ácido linoleico (no polisaturado), 44% de ácido palmítico (saturado) y 5% de ácido esteárico (saturado). Este aceite es una fuente natural de vitamina E, tocoferoles y tocotrienoles, siendo el aceite de palma sin refinar una fuente importante de vitamina A. El aceite de palma tiene un contenido glicérido sólido alto que lo hace semisólido normalmente. Se usa en estado natural, sin necesidad de hidrogenar [85].

1.2.1.4.6. Productos y subproductos de la palma

La palma africana constituye una fuente estable de gran parte de la oferta mundial de aceite vegetal. Se considera como una de las oleaginosas de mayor rendimiento de aceite por hectárea y su cultivo no presenta ajustes significativos en sus prácticas de fertilización año tras año. Las variaciones que existen se relacionan con el tipo de árbol, los diferentes insumos en forma de fertilizantes y el ritmo de maduración de la planta.



Figura 13. Racimos y corte transversal de un fruto de palma.

Del fruto de la palma se producen dos tipos distintos de aceites: los aceites ácidos palmíticos de la parte carnosa del fruto (mesocarpio) y los aceites ácidos láuricos de la almendra (ver Figura 13). El prensado de los racimos de frutos frescos produce el aceite de palma en bruto, y palmiste como subproducto. El palmiste de palma puede prensarse mediante un proceso separado que produce aceite de palmiste y harina proteínica (torta de palmiste) [82]. En condiciones ideales, los cultivos pueden producir hasta 20 toneladas de racimos por hectárea y por año, de los cuales se puede extraer hasta el 25% de aceite de palma (cinco toneladas) y el 5% de aceite de palmiste (una tonelada). Esta cantidad es mayor que la cantidad producida por cualquier otra fuente de aceite vegetal [84].

Palmiste o torta de palmiste

El palmiste es utilizado casi exclusivamente en la preparación de alimentos para animales. Según varios estudios, la integración de los alimentos para animales con torta de palmiste favorece el saludable desarrollo de los mismos. Adicionalmente, se estima que la integración de las tortas de palmiste con aceite de palma africana incrementa la ganancia de peso de los animales, garantizando mayores rendimientos para los ganaderos [84].

Subproductos de la extracción del aceite de palma

Terminado el proceso de extracción quedan el raquis, las fibras y el cuesco de las nueces. Las cenizas del raquis quemado se utilizan como fertilizantes debido a su alto contenido de potasio. Las fibras son utilizadas como combustible en los hornos de las plantas procesadoras, mientras el cuesco puede ser utilizado como complemento de materiales de construcción (por ejemplo para las carreteras de acceso a las plantaciones) y para obtener carbón activado [83].

Aceite crudo de palma y de palmiste

Una vez extraído, el aceite crudo es procesado para obtener dos productos: la oleína (líquida) que es utilizada casi exclusivamente como comestible, y la estearina (sólida) cuya utilización principal es en la industria de cosméticos, jabones y detergentes.

1.2.1.4.7. Usos

El aceite de palma se usa como aceite de cocina y en la producción de margarinas que contienen un bajo porcentaje de ácidos grasos *trans* (considerados nocivos para la salud). También entra en la preparación de productos industriales de panadería, pastelería, confitería, heladería, etc. [25].

El aceite de pulpa se utiliza ampliamente en la producción de cosméticos, detergentes y jabones, así como en la fabricación de pinturas, velas, cremas para zapatos, tinta de imprenta, acero inoxidable y en la industria textil y del cuero. Entre las utilidades esperadas del aceite de palma, se tienen que indicar, por su posible importancia, las investigaciones sobre la posibilidad de utilizar este recurso en la producción de combustible (biodiesel) [81, 82].

1.2.1.4.8. Producción mundial y precios en el último año (2009)

En la estimación del mes de noviembre de 2009 el Departamento de Agricultura de Estados Unidos reportó una producción mundial de aceite de palma de 45.02 millones de TM, es decir 2.7 millones de TM superior a lo estimado el año anterior. La producción mundial de aceite de palma fue de 45.022 mil TM [69]. El precio en octubre de 2009 del aceite de palma fue de 636.55 US dólares por TM (Brasil FOB) [86].

País	Cantidad (millones de TM)
Indonesia	20.750
Malasia	18.500
Tailandia	1.300
Nigeria	0.820
Colombia	0.800
Otros	2.852

Tabla 11. Principales países productores de aceite de palma y sus producciones [69].

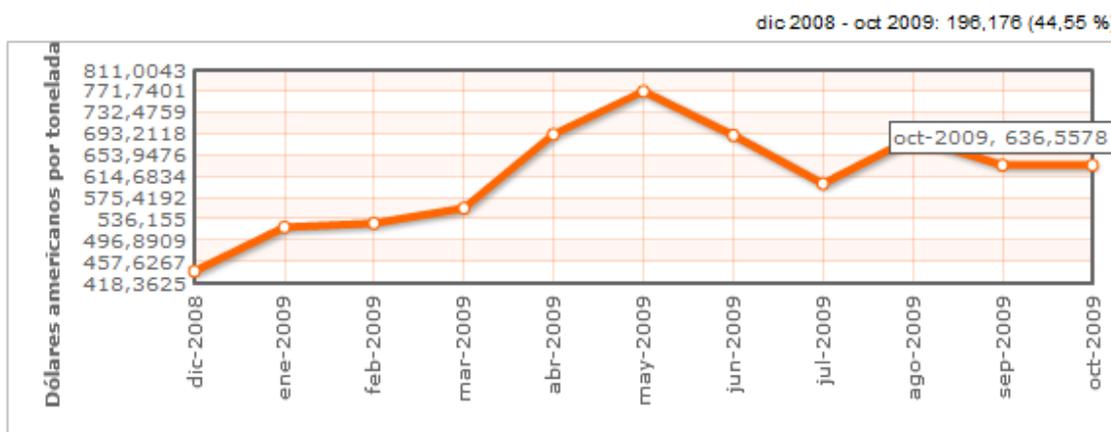


Figura 14. Evolución del precio mensual del aceite de palma en el período 2008-2009 (Malasia) [86].

1.2.1.4.9. Factores prometedores para el cultivo de palma en la siguiente década

El pronóstico de la demanda en el mercado mundial de aceite de palma y la tendencia de los precios para el período 2009/2010 estima que seguramente se incrementarán debido a varios factores [87].

- ☑ El evento climático “El niño” podrá afectar las cosechas mundiales. Esto podría hacer que se reduzcan las precipitaciones en los principales países productores (sudeste de Asia) y como consecuencia los pronósticos de aceite de palma podrían revisarse hacia la baja. Incluso las bajas lluvias monzónicas han afectado las cosechas en la India, por lo que se prevé un mayor nivel de importaciones en dicho país. En Malasia por ejemplo ya se evidencia sequía en dos grandes estados del oeste del país.
- ☑ La menor producción de semillas de colza y girasol generará una mayor dependencia de la soja durante 2009/2010.
- ☑ La relación inventario/uso de los 17 principales aceites y grasas continuará cayendo hasta ubicarse en 10.3%, la menor cifra de los últimos 7 años.
- ☑ Un aumento significativo de la oferta de soja a partir de marzo de 2010.
- ☑ Disminución en el inventario de Malasia e Indonesia debido a una menor producción y al aumento en las importaciones mundiales.
- ☑ La producción de aceites aumentará 2.8% mientras que el consumo crecerá en 3.5%, lo que disminuirá aún más los inventarios [87].

Particularmente analizando el mercado de Colombia en el 2009 hubo un descenso inusual de la producción de aceite de palma, debido entre otros factores a las abundantes lluvias de finales de 2008 y principios de 2009, que derivaron en un estrés hídrico a nivel nacional. También se produjo una caída en los rendimientos a causa de una nueva plaga que pudre el tronco de las plantas, que afectó varias zonas del país y principalmente afecta a las plantaciones nuevas, las que arrojaron producciones inferiores a la potencial.

A pesar de este hecho se aumentaron las ventas en el mercado interno debido a la nueva demanda para la fabricación de biodiesel, que llevó el consumo aproximadamente hasta 49078 TM entre enero y junio, mostrando un crecimiento del 229% frente al mismo semestre de 2008. En el país se han creado 3 nuevas plantas de producción de biodiesel y se proyectan otras dos adicionales, que producirán el biodiesel necesario para la entrada en vigencia de la ley que exige la adición del 5% de biodiesel en el combustible diesel en diferentes regiones del país. Esta medida está siendo adoptada por la mayoría de países productores y consumidores de biocombustibles.

Por otro lado, el buen dinamismo de las compras de la industria tradicional, junto con la disminución observada de las importaciones de aceites y grasas durante el 2009, refleja la mayor competitividad del aceite de palma crudo nacional frente a las importaciones de sus sustitutos [87].

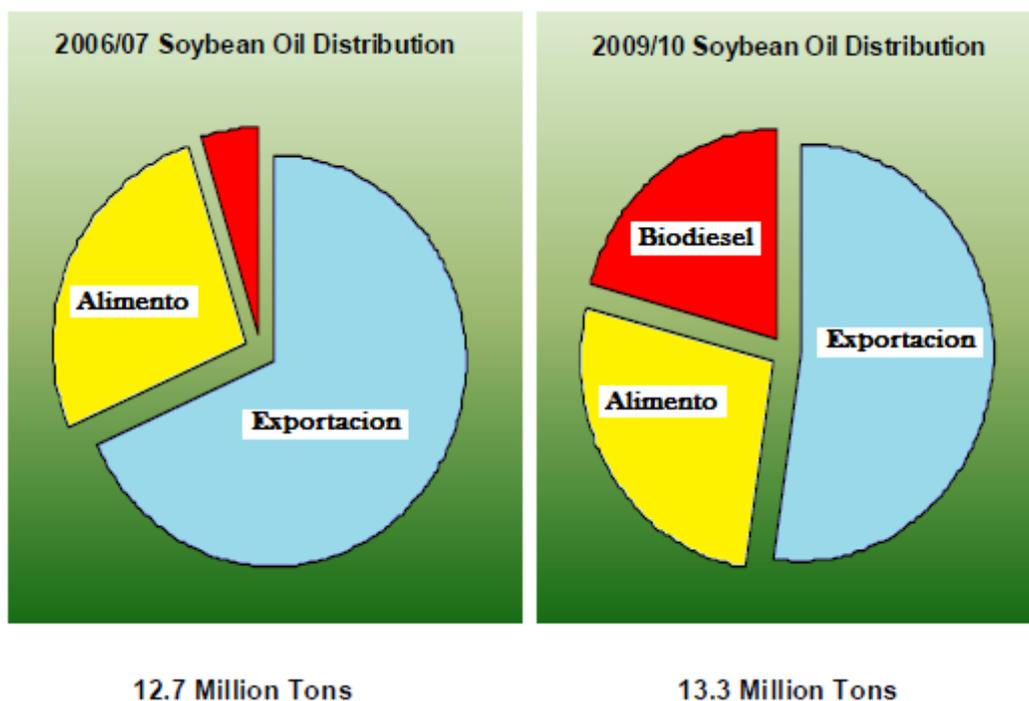


Figura 15. Distribución del aceite de soja según su uso en Sudamérica [69].

Este comportamiento de aumentar el consumo interno ha sido análogo al de otros países latinoamericanos como Brasil, Argentina y Uruguay, entre otros, con el aceite de soja. Esto disminuye las exportaciones y será un factor preponderante que

cambiará el mercado mundial para los años venideros, debido a las nuevas leyes que obligan a agregar biodiesel al diesel de petróleo mínimo en un 5% para el 2010 [52] (ver Figura 15).

Las previsiones de las exportaciones de Sudamérica de aceite de soja continuarán disminuyendo significativamente comparadas con los niveles alcanzados hace tres años. En Argentina, las exportaciones de biodiesel de soja han superado el millón de toneladas métricas en el 2009 comparadas con las 55000 TM que exportaba tres años atrás hacia la Unión Europea. Es por eso que importadores que contaban con el aceite de soja sudamericano podrían necesitar cambiar a otros proveedores alternativos tales como Estados Unidos, o cambiar a otros aceites vegetales como el aceite de palma, lo que le aseguraría un futuro muy prometedor a su demanda [69].

1.2.1.4.10. Calidad del biodiesel de aceite de palma

El alto número de cetano del biodiesel de Aceite Crudo de Palma (ACP), es un indicativo de la excelente calidad de ignición reportada ampliamente para este tipo de biocombustible; este valor aumenta proporcionalmente al contenido de biodiesel en la mezcla [45]. La literatura reporta índices de cetano para el biodiesel de palma con valores entre 42 y 62 [32, 88], superando incluso valores del diesel puro y biodiesel de otras materias primas. La norma ASTM D613 y la EN ISO 5165 exigen un número de cetano mínimo de 51.

Aunque las normativas para diesel corriente y para el biodiesel no especifican valores a cumplir para el poder calorífico, el resultado de esta propiedad para el biodiesel de ACP indica una diferencia apreciable respecto a los valores típicos del diesel corriente colombiano (entre 18500 y 19000 BTU/lbm), y una similitud con los valores típicos para diferentes tipos de biodiesel reportados por la literatura (aproximadamente 17000 BTU/lbm).

La propiedad más desfavorable para el biodiesel de ACP es el alto valor de todas las propiedades de flujo en frío del combustible, tales como el punto de nube (Cloud point), punto de escurrimiento (Pour point), o el punto de obstrucción de filtro frío (POFF). Por ejemplo su alto punto de nube está alrededor de 18°C. El punto de nube es la temperatura a la cual se empiezan a formar cristales en el combustible. Tal propiedad está asociada directamente con la naturaleza química de los ácidos grasos esterificados, que en el caso del aceite de palma y de sus metilésteres derivados son en gran proporción saturados. Las deficientes propiedades de flujo en frío del biodiesel de

ACP limitan su utilización como combustible puro en lugares sometidos a bajas temperaturas [89].

Para utilizarlo en regiones de climas fríos, una solución a estos problemas es usarlo mezclado con diesel convencional en proporciones adecuadas (< 30%), de esta manera el biodiesel de aceite de palma colombiano cumple con las especificaciones técnicas que deben cumplir los combustibles diesel de acuerdo con las normas nacionales e internacionales. Otra posibilidad es utilizar aditivos depresores del punto de fluidez comúnmente utilizados en la industria del petróleo para aceites lubricantes y combustibles diesel con alto contenido de hidrocarburos saturados. Una opción más radical sería tratar de fraccionar el biodiesel utilizando un proceso similar a la winterización de aceites crudos. En regiones tropicales donde es común que las temperaturas no bajen de 25°C o que sean mayores durante el año, es posible utilizar un biodiesel de palma en mayor proporción, incluso en países con estaciones en las temporadas de verano [89].

Los altos contenidos de ácidos grasos libres en el aceite crudo de palma afectan el rendimiento de la reacción, producen un gran porcentaje de pérdidas por refinamiento y afectan el rendimiento de la transesterificación alcalina tradicional [32]. La viabilidad económica de un programa de biodiesel implica la optimización de eficiencia de los procesos de toda la cadena productiva, además de la valoración de la glicerina y demás subproductos del proceso.

1.2.2. Materias primas alternativas (2ª generación)

Además de las cuatro grandes oleaginosas (colza, girasol, soja y palma), también existen otras plantas de aceites comestibles con las cuales es posible producir biodiesel como los aceites de coco [40], maní, algodón [90], mostaza, oliva, etc. Sin embargo estos cultivos han sido fuertemente cuestionados por algunos sectores, ya que se les acusa de competir con la alimentación, de hacer un extensivo uso de la tierra, así como de la necesidad de irrigación, fertilización y control (herbicidas y plaguicidas) [26].

Pero el principal problema de estas oleaginosas es su precio, debido a que el costo del aceite representa un 75 a 85% del precio total del biodiesel. Sin embargo la demanda de la producción de biodiesel en todo el mundo crece exponencialmente debido a las nuevas leyes gubernamentales que ordenan la utilización de un 10% de energías renovables para el 2010 en la mayoría de los países [63]. Paradójicamente,

incluso combinando las producciones de las materias primas predominantes, no serían suficientes para suplir la demanda mundial de biodiesel.

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y podrían estar mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. La búsqueda de nuevas materias primas que no compitan con el mercado de la alimentación es un tópico que despierta gran interés. Pero además una oleaginosa alternativa ideal para la producción de biodiesel debe caracterizarse por una gran adaptabilidad climática a la región donde se cultiva (lluvias o sequías, tipo de suelo, latitud, etc.), disponibilidad regional, alto contenido de aceite, bajo contenido de ácidos grasos libres, compatibilidad con la estructura existente en el campo, bajas necesidades agrícolas (fertilizantes, agua, pesticidas), crecimiento definido por temporada, maduración uniforme de su cosecha, mercado potencial para los subproductos y la habilidad de crecer en tierras no deseables para la agricultura y/o fuera de temporada de los cultivos tradicionales [62].

Una gran variedad de oleaginosas han sido evaluadas con el objetivo de encontrar una alternativa económicamente viable, que compita con los precios del petróleo y que además sea una solución sustentable que cumpla consideraciones técnicas, éticas y económicas y sociales para la producción de biodiesel. Algunas de ellas son: *Jatropha curcas* [26, 91], *Pongamia pinnata* [92], *Ricinus communis* (aceite de castor) [93], *Cynara cardunculus* (cardo) [94-96], *Arachis hipogea* L. (aceite de maní) [97], *Eruca Sativa* Gars [98], *Madhuca indica* (mahua oil), *Azadirachta indica* (Neem oil), *Calophyllum inophyllum* (nagchampa/polanga oil), *Hevea brasiliensis* (aceite de semilla de caucho), *Brassica carinata* (ethiopian mustard oil), *Carmelina sativa* (Gold of pleasure oil), *Asclepias syriaca* (milkweed oil), *Terminalia catappa*, *Cuphea ssp.* (cuphea), *Moringa oleífera*, *Nicotiana tabacum*, *Zanthoxylum bungeanum*, *Heterotropic microalgal*, *Melia azedarach*, *Balanites aegyptiaca*, *Terminalia catappa*, *Asclepias syiaca*, *Carthamus tinctorius*, *Sesamun indicu.*, *Sclerocarya birrea*, *Cucurbita pepo* [32, 39, 62].

1.2.2.1. Aceites de fritura usados

El aceite residual de cocina es uno de los grandes responsables de la contaminación del agua. Los aceites comestibles provenientes de materias primas como girasol, soja, oliva, maíz o palma, forman en la superficie del agua una película difícil de eliminar que afecta su capacidad de intercambio de oxígeno y altera el ecosistema.



Figura 16. Aceite de fritura y contenedores de reciclado.

Las grasas animales y los aceites de cocina usados son conocidas como “grasas amarillas” si el nivel de ácidos grasos libres es menor al 15% p/p, y “grasas oscuras o marrones” si el contenido de AGL es superior al 15% p/p [99].

La necesidad de refinado de algunos aceites vegetales no los hace económicamente factibles para la producción de biodiesel, debido al alto costo de la materia prima y de producción [100, 101]. El costo del aceite refinado representa un 75 a 85% del precio total del biodiesel [35].

Los aceites residuales de cocina usados son principalmente obtenidos de la industria de restaurantes o reciclados en sitios especiales. Puede no tener ningún costo o un 60% menos que los aceites refinados dependiendo de la fuente y la disponibilidad [102]. Los aceites usados presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible [29].

Sin embargo, estos aceites tienen propiedades tanto del aceite crudo como del refinado. El calor y el agua aceleran la hidrólisis de los triglicéridos y aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite. El material insaponificable, la viscosidad y la densidad aumentan considerablemente debido a la formación de dímeros y polímeros, pero el índice de yodo y la masa molecular disminuyen [103].

Por estas razones, la utilización de aceites usados presenta dificultades logísticas y técnicas, no sólo por su recogida, sino también por su control y trazabilidad debido a su carácter de residuo. Otros problemas encontrados al utilizar aceites reciclados para producir biodiesel tienen que ver con los altos contenidos de material insaponificable, cantidad de agua y el alto contenido de ácidos grasos libres, por lo cual requiere de varios procesos para acondicionar el aceite para la transesterificación. También el producto suele presentar una baja estabilidad a la oxidación, por lo que no cumple la

norma UNE 14214 y obliga a agregar antioxidantes. Finalmente la calidad del biodiesel producido normalmente no cumple con las especificaciones de pureza requeridas, por lo que debe ser sujeto a una destilación. Todos estos problemas y procesos adicionales elevan los costos de producción [63].

A pesar de estos problemas los aceites reciclados son considerados como una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitarían los costes de tratamiento como residuo. Por estos motivos, una gran variedad de investigadores han trabajado con diferentes aceites de fritura reciclados desde hace más de 26 años [32, 74, 102, 104-109].

España es un gran consumidor de aceites vegetales, principalmente de oliva y girasol. Estos aceites presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Los datos de consumo en España se sitúan en torno al millón de toneladas, lo que implica una producción de aceites usados en torno a las 750000 toneladas al año. La estructura de este consumo se caracteriza por un peso muy elevado del sector hogar, alrededor del 70% del total, y el resto corresponde al sector hostelero e industrial [46]. En España la Ley 10/98 de Residuos establece la prohibición de verter aceites usados, lo cual es un incentivo más para su utilización en la fabricación de biodiesel.

1.2.2.2. Grasas animales

Esta materia prima incluye los subproductos (sebos) de una gran variedad de animales domésticos tales como vacas, aves, cerdos y peces. Incluso en esta categoría podemos incluir también algunas clase de insectos (*Aspongubus viduatus* y *Agonoscelis pubescens*) [62]. Las grasas animales son caracterizadas por contener un gran porcentaje de ácidos grasos saturados en comparación con los aceites vegetales. Esto afecta las propiedades del biodiesel y su comportamiento a bajas temperaturas, lo que representa un problema para operar en invierno. Por otro lado presentan un gran poder calorífico y un alto número de cetano [110]. Las grasas animales normalmente son consideradas como productos de desecho, por esta razón normalmente son mucho más baratas que las otras materias primas de primera generación, lo cual las hace atractivas para la producción del biodiesel.

Debido a su alto grado de ácidos grasos libres estas grasas requieren una transesterificación en dos etapas, en la cual primero se hace un pretratamiento con una catálisis ácida (H_2SO_4), seguida por una catálisis convencional con una base fuerte (NaOH o KOH). Dependiendo de su origen el biodiesel puede presentar problemas de estabilidad a la oxidación y requiere la adición de antioxidantes.

1.2.2.3. Microalgas

Las microalgas son organismos fotosintéticos, procariotas o eucariotas, que pueden crecer rápidamente y reproducirse en condiciones extremas debido a su simple estructura unicelular o multicelular. Ejemplos de microorganismos procariotas son las Cianobacterias (*Cyanophyceae*), y de microalgas eucariotas son las algas verdes (*Chlorophyta*) y las diatomeas (*Bacillariophyta*).

Producir biodiesel de algas requiere un sistema de cultivo y recolección a gran escala, con el reto de reducir el costo por unidad de área. A gran escala, las algas necesitan condiciones cuidadosamente controladas y un ambiente natural óptimo. Tales procesos son más económicos cuando combinan procesos de retención de CO_2 de flujos de gases de emisión, con procesos de remediación y aguas residuales y/o con la extracción de otros componentes de alto valor agregado para otros procesos industriales.

Las actuales limitaciones para extender la utilización de esta materia prima para la producción de biodiesel tienen que ver con la optimización de la recolección de las microalgas, los procesos de extracción, y el suministro de CO_2 para una mejor eficiencia de la producción de microalgas. También la luz, los nutrientes, temperatura, turbulencias, niveles de CO_2 y O_2 necesitan ser ajustados cuidadosamente para proporcionar condiciones óptimas y de esta manera obtener los mejores rendimientos del contenido de aceite y biomasa [111].

1.3. ETAPAS DE PRODUCCIÓN DEL ACEITE DE PALMA

En esta tesis estos procesos se enfocarán en la oleaginosa de la palma africana por ser nuestro objeto de estudio, pero los procesos son análogos a cualquier otra materia prima. A partir de la recolección de los frutos es fundamental controlar una serie de

etapas fundamentales que influyen en la calidad del aceite, las cuales son descritas a continuación.

1.3.1. Almacenamiento y limpieza

Las materias extrañas que frecuentemente se mezclan con las semillas en la recolección de la cosecha se eliminan en la fase de limpieza ya sea mediante tamices o neumáticamente.

Las condiciones de almacenamiento ejercen una influencia directa en la calidad de los aceites producidos, en particular cuando las condiciones climáticas, antes de la cosecha o durante ella, no son óptimas. El contenido de humedad, la temperatura de almacenamiento y la ventilación se deben vigilar para impedir que la semilla se deteriore por la formación de hongos o bacterias [84].

1.3.2. Esterilización de los racimos

Previamente a la extracción del aceite los racimos de la palma deben ser esterilizados en autoclave a una temperatura de 130°C y una presión de 3 kg/cm² durante una hora. La esterilización desactiva las enzimas estabilizando la calidad del aceite en cuanto a la formación de ácidos grasos libres. Durante el proceso también se aflojan los frutos, se endurece el mucílago y se encoge el palmiste con lo cual se desprende la cáscara. Luego de esta etapa los frutos son separados de los racimos por medio de un desfrutador mecánico [83].

1.3.3. Extracción de grasa y aceites

Los aceites vegetales se obtienen a partir de las semillas o frutos oleaginosos que los contienen mediante extracción química con solventes o por medios físicos como la aplicación de grandes presiones.

1.3.3.1. Extracción mecánica

Para la extracción mecánica tradicionalmente se utilizan prensas por tandas, que son el medio más antiguo para extraer aceite. Este se obtiene sometiendo a presión los materiales oleaginosos contenidos en sacos, telas de prensa o cajas. Los rendimientos de la extracción dependerán de la cantidad de presión aplicada, del tiempo que se deje drenar el aceite, la temperatura y la viscosidad. Este método se aplica a la extracción de aceites de oliva y de palma.

En las plantas modernas, el prensado se realiza en una prensa de tornillo de tipo continuo. El aceite crudo se recoge y se tamiza para eliminar las partículas sólidas. Las prensas continuas requieren menos trabajo que los sistemas hidráulicos y eliminan la necesidad de las envolturas de tela. Se adaptan a una amplia gama de materiales y, en casi todos los casos, rinden grandes cantidades de aceite. Sin embargo, las necesidades energéticas son elevadas y en consecuencia los costos de puesta en marcha y parada son elevados, factor que afecta los costos de producción de los aceites vegetales [84].

1.3.3.2. Extracción con solventes

Este proceso recibe el nombre de lixiviación. Es un proceso en el que un disolvente líquido (normalmente hexano) se pone en contacto con las semillas previamente molidas para que se produzca la disolución de la fracción oleosa en el solvente. A continuación este se destila y se puede reutilizar. El hexano es el solvente más utilizado industrialmente debido a su alta selectividad hacia los glicéridos y la facilidad de recuperación debido a su alta volatilidad.

Para aumentar la eficiencia de este proceso de extracción, actualmente se emplean extractores que operan en proceso continuo con lecho móvil a contracorriente, obteniéndose dos corrientes: la fase líquida de micela (constituida por solvente y aceite) y la fase sólida que es la torta. De acuerdo con la eficiencia de operación en el proceso y con la composición del material oleaginoso, una fracción de aceite queda ligada a la torta.

Con este método se obtiene un aceite con menos impurezas que con la extracción mecánica. Frecuentemente se aplica a la extracción del aceite de soja o de semilla de algodón. El aceite de colza se extrae combinando el prensado con la extracción por solventes: las semillas de canola se separan en escamas, se cuecen, se laminan, se medio-presan y a continuación se extraen con solventes [112]. Sin embargo, este

método es menos apropiado para aplicaciones rurales, ya que requiere de un gran y sofisticado equipamiento [25].

Una opción para el tratamiento de la torta obtenida como subproducto en la etapa de extracción, es procesarla térmicamente en digestores de fase sólida considerando variables como tiempo, temperatura, velocidad de calentamiento, el mezclado y la granulometría. Estos procesos deben ser utilizados para aprovechar este subproducto en la obtención de alimento para animales o alimentación humana, realizando el apropiado control de calidad [84].

1.3.4. Refinado de los aceites vegetales

Dependiendo del tipo de oleaginosa, su cultivo y la forma de extraer el aceite, se incorporan cantidades variables de los componentes minoritarios del aceite tales como ácidos grasos libres, acilglicéridos, fosfátidos, esteroides, tocoferoles, tocotrienoles, carbohidratos, pigmentos, vitaminas, proteínas, esterilglicósidos, trazas de pesticidas, dioxinas, metales pesados, etc. No todos estos componentes son deseados, por lo que dependiendo de las aplicaciones a que se destinará el aceite deberán ser separados total o parcialmente. Por ejemplo, los tocoferoles y tocotrienoles protegen el aceite contra la oxidación y dependiendo del proceso su concentración se puede alterar [113], mientras que los esteroides son colorantes. Por otro lado los ácidos insaturados son particularmente sensibles a la oxidación. Esta sensibilidad es potencializada con la presencia de trazas metálicas como hierro o cobre las cuales deben ser eliminadas; de igual manera los fosfátidos en el aceite crudo interfieren en los procesos de producción del biodiesel [85].

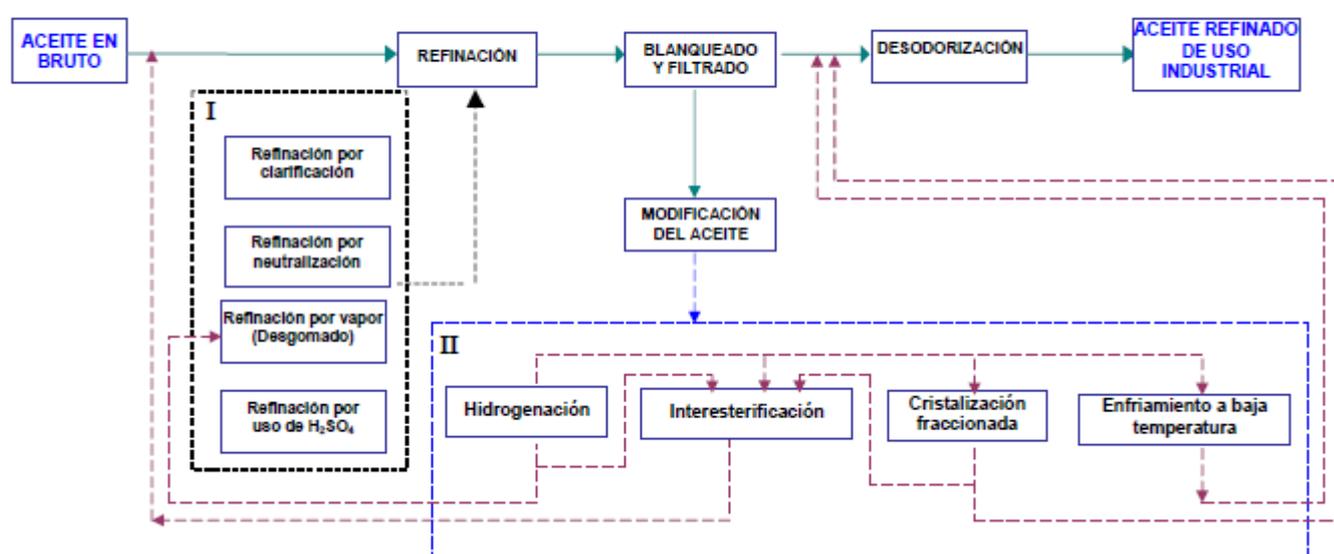
Un aceite para producir biodiesel debe ser purificado, del mismo modo que tiene que ser tratado para la utilización como alimento, sin embargo sus exigencias de pureza son menores. El refinado en los aceites comestibles consiste en suprimir ácidos grasos, fosfátidos, pigmentos, componentes volátiles y otros materiales. La Figura 17 muestra el proceso de refinado. El procesamiento normal de aceites vegetales implica la eliminación de gomas o el refinado por vapor, blanqueo por adsorción, hidrogenación y desodorización. Estos pasos suelen ser por lotes, aunque se emplean algunos procesos continuos [84].

El objetivo del refino dependerá entonces de las aplicaciones futuras del aceite: deberá eliminar los constituyentes menores no deseados (ácidos grasos libres, metales, fosfátidos, gomas, mucílagos e impurezas) con el mínimo deterioro de los acilglicéridos

y minimizar las pérdidas de los constituyentes deseados (vitaminas, antioxidantes y triglicéridos) [25]. Generalmente el buen éxito de las diferentes operaciones aplicadas depende de la habilidad del operador y su experiencia: "el refinado de aceites, es más un arte que una ciencia exacta".

El refinado puede llevarse a cabo a través de dos rutas principales: refinado físico y refinado químico [114]. La principal diferencia entre las dos es la manera de eliminar los ácidos grasos libres. En la operación física los ácidos grasos libres son separados en una unidad de desodorización, siendo las condiciones de operación (temperatura, vacío, y vapor) cuidadosamente seleccionadas para aumentar rendimientos y disminuir los costos del proceso. Antes de la desodorización, el aceite debe ser cuidadosamente desgomado y blanqueado. Si se elige el refinado químico, las gomas y los ácidos grasos libres son eliminados por medio de una etapa de neutralización alcalina donde hay una gran formación de jabones [112].

PROCESO DE REFINACION DE ACEITES VEGETALES



- I. El proceso de refinado puede ser efectuado por una o varias de las operaciones descritas y que se encuentran gráficamente encerradas en una misma unidad: clarificación, neutralización, desgomado y uso de H_2SO_4 .
- II. De igual manera, de acuerdo al uso industrial del aceite, se efectúan diferentes operaciones para la modificación del aceite encerradas en la segunda unidad: hidrogenación, interesterificación, cristalización fraccionada y enfriamiento a baja temperatura.

Figura 17. Proceso de refinado de aceites vegetales [84].

La elección entre el refinado químico o físico depende de varios factores: la calidad y la acidez del aceite crudo, la capacidad para deshacerse de los jabones, y la legislación ambiental del lugar. En el caso de la palma destinada a la alimentación se prefiere el refinado físico debido a la importancia de retener componentes como los tocoferoles y tocotrienoles. Sin embargo, el refinado químico aún se utiliza en una capacidad limitada, sobre todo en el caso de recuperación de aceites usados [85].

El refinado puede efectuarse mediante diferentes técnicas que pueden operar en procesos semicontinuos o continuos. A continuación se detallan los procesos más frecuentemente usados.

1.3.4.1. Desgomado

Este proceso se basa en la floculación o la coagulación de las sustancias mucilaginosas disueltas o suspendidas, las cuales se separan posteriormente del aceite. Los mucílagos se agregan y luego sedimentan. Posteriormente estos componentes se pueden eliminar mediante filtración o centrifugación.

El desgomado con agua es la forma más simple de reducir la cantidad de fosfátidos y fosfolípidos en los aceites. El aceite se calienta aproximadamente a 90°C, agregando pequeñas cantidades de agua (2-5%) para hidratar las gomas y hacerlas insolubles en el aceite. La cantidad de agua a usar debe ser similar al peso seco de las gomas a eliminar. Después de unos 5 a 20 minutos las gomas hidratadas pueden ser eliminadas por centrifugación. Las impurezas que se pueden eliminar por este método son fosfátidos hidratables, triglicéridos ocluidos y otros compuestos solubles en agua como azúcares [112, 113].

Este proceso sólo permite la eliminación de las gomas hidratables y se recomienda para bajos contenidos de fosfátidos. Algunos autores recomiendan usar ácido cítrico o ácido fosfórico (2-5% p/p del aceite) para mejorar la velocidad y la eficacia del proceso y permitir la separación de las gomas no hidratables. La solución acuosa se mezcla con el aceite y luego se centrifuga para facilitar la separación. En efecto una propiedad de los fosfátidos es que pueden formar hidratos al entrar en contacto con agua y estos son insolubles en aceite, especialmente a 80°C. Este desgomado ácido es principalmente usado para aceites crudos de palma con altos contenidos de fosfátidos y de hierro [85].

Para el aceite de palma el método clásico consiste en mezclar el aceite con ácido fosfórico concentrado cerca de 0.05-0.1% p/p, seguido de un proceso de blanqueamiento. Sin embargo a altas dosis de ácido, puede producirse fosforilación de los triglicéridos la cual se manifiesta con un oscurecimiento del aceite de palma. Algunas veces también se utiliza ácido cítrico pero resulta menos económico que el ácido fosfórico.

Otras opciones para eliminar fosfolípidos son la utilización de soluciones acuosas de ácido etiléndiaminotetracético (EDTA) al 2% p/p entre 75-85°C [85]. También se han evaluado otras sustancias como NaOH y Na₂CO₃ para desgomar diferentes aceites [115].

Nasirullah y Ramanathan (2000) refinaron aceite de soja y salvado de arroz aplicando un desgomado en dos etapas. Inicialmente eliminan los fosfátidos hidratables (lecitina) agregando un 3% de agua al aceite a 60°C agitando durante 30 minutos, para luego dejar enfriar y centrifugar a 3500 rpm por 30 minutos para su separación. Con la segunda etapa se eliminan las gomas no hidratables las cuales son sales de calcio y magnesio de ácido fosfórico, que son más solubles en aceite que en agua. Al usar un ion monovalente como el potasio se sustituye a los iones divalentes del calcio y el magnesio. De esta manera las sales complejas no hidratables se convierten en hidratables, debido a que sus sales son más solubles en agua. El aceite obtenido en la primera etapa es mezclado con una solución de cloruro de potasio al 1% en una relación aceite/cloruro de potasio de 98:2, seguido de un calentamiento y una separación similar a la primera etapa [116-118].

1.3.4.2. Neutralización

La neutralización consiste en hacer reaccionar el aceite con una sustancia alcalina. En la mayoría de los casos se usa el hidróxido de sodio para eliminar los ácidos grasos libres responsables de su acidez. El aceite se calienta a 75°C (en el caso de aceites muy ácidos a 65°C) y se aplica el hidróxido de sodio diluido en una cantidad tal que neutralice los ácidos en el aceite y con un exceso que favorezca la separación de los jabones y evite la formación de emulsiones. Este exceso puede variar entre 10% y 30% para aceites de baja acidez (hasta 1%) y entre 30% y 50% para aceites de alta acidez. Es necesario separar los jabones formados por centrifugado, lavar para eliminar trazas del catalizador y jabón, y luego secar al vacío para eliminar el agua residual [25, 113].

Aunque la finalidad del tratamiento con álcali es la eliminación de los ácidos grasos libres, también reaccionan las resinas y otras impurezas de naturaleza ácida los cuales sedimentan y arrastran consigo por adsorción, albúminas, mucílagos y otras impurezas. Es por ello que este proceso puede dar lugar también a una reducción significativa del contenido de fosfolípidos y de la materia coloreada [84].

Si la acidez del aceite es muy alta, la neutralización no es conveniente porque implica grandes pérdidas de aceite debido a la pérdida de los ácidos grasos libres en forma de jabones. En el caso de la palma se han reportado pérdidas por neutralización del 20-30% [85] o incluso mayores al 50% [119].

1.3.4.3. Blanqueado

El objetivo de este proceso es decolorar el aceite, descomponer los peróxidos, eliminar los compuestos oxidantes y cualquier vestigio de gomas y jabones [116]. Parte de los pigmentos (carotenoides en caso de la palma) son adsorbidos físicamente por fuerzas de atracción superficial (fuerzas de Van der Waals) utilizando arcillas de bentonita blanqueadoras. Otros componentes son ligados químicamente a las arcillas por enlaces iónicos o covalentes. Durante el blanqueamiento algunos componentes minoritarios son alterados químicamente debido a la actividad catalítica de las arcillas; un ejemplo típico es la descomposición de los hidroperóxidos en productos conjugados insaturados [85].

Los factores más importantes para el proceso de blanqueado son la temperatura y la humedad, y la estructura y distribución de tamaño de partícula del tipo de arcilla de blanqueamiento utilizada. Son comunes las arcillas neutras de silicatos de aluminio, las cuales contienen grandes cantidades de calcio, magnesio o hierro. Estas arcillas normalmente son activadas con tratamientos térmicos. El alto contenido de metales limita la actividad adsorbente de las arcillas, por lo que estos metales pueden ser eliminados por medio de tratamientos ácidos que las reactivan nuevamente [85].

El blanqueado es indispensable para aceites comestibles pero puede ser omitido en procesos que requieren aceites menos puros. Éste es el caso del biodiesel para el cual su uso es prohibitivo si se tiene en cuenta el gran porcentaje de pérdidas por neutralización, que generalmente se asumen entre el 20-30% del aceite crudo. Incluso se ha probado que estas pérdidas pueden ser superiores que las reconocidas (mayores al 45%) [85].

Una muy buena opción de blanqueado se puede hacer con tierras Tonsil de grado óptimo en el cual el aceite desgomado se calienta a una temperatura aproximada de 80°C y luego se le adiciona 3% de la tierra de blanqueo antes mencionada (previamente se calienta 2 horas a 80°C para eliminar la humedad que pudiera afectar el proceso). La mezcla de aceite y tierra se mantiene con agitación y vacío constantes por 15 minutos a una temperatura entre 80-90°C y una presión de 60 mm Hg. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se centrifuga a 3500 rpm por 30 minutos para separar el aceite de las tierras de blanqueo [117].

1.3.4.4. Desodorización

Mediante este proceso se eliminan la mayor parte de los compuestos que producen olores y que confieren sabor (aldehídos, cetonas, ácidos grasos libres e hidratos de carbono saturados), subproductos de la oxidación y degradación del aceite, compuestos coloreados, residuos de pesticidas o hidrocarburos policíclicos aromáticos, etc. Se logra al pasar una corriente de vapor sobrecalentado a través del aceite a altas condiciones de presión y temperatura [84].

La desodorización se efectúa generalmente en procesos batch a pequeña escala o a nivel de laboratorio con baja eficiencia [113], así como también en procesos semicontinuos o continuos a escala industrial. La selección del tipo de equipo desodorizador depende de muchos factores, tales como la calidad del aceite requerida, la capacidad y disponibilidad de las instalaciones, el calor recuperado, la inversión y los costos de operación. El alto consumo energético que se requiere para el precalentamiento del aceite hasta la temperatura apropiada de operación y para la generación del vapor hacen que este proceso sea justificable sólo para aceites destinados a la alimentación [85].

El empaque final del aceite desodorizado se realiza en una atmósfera de nitrógeno para evitar cualquier oxidación posterior.

1.3.4.5. Esterificación ácida

Este proceso puede ser usado como un pretratamiento para transformar los ácidos grasos libres presentes en el aceite en metilésteres (biodiesel). Cuando el índice de acidez es superior al 5%, los jabones inhiben la separación del glicerol de los

metilésteres y contribuyen a la formación de emulsiones durante el lavado del biodiesel [34].

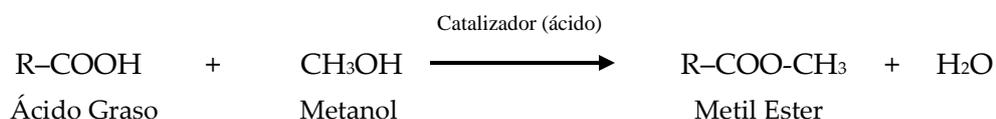


Figura 18. Reacción de esterificación.

Los catalizadores ácidos pueden ser utilizados para la transesterificación directa de los ácidos grasos libres (AGL). El problema es el tiempo de reacción que se necesita (2 a 26 horas) y que requiere de grandes cantidades de alcohol (relación molar metanol:aceite 15:1), condiciones que no la hacen viable económicamente [32, 62]. Sin embargo cuando la materia prima es un aceite con un alto contenido de ácidos grasos libres, como lo son los aceites de fritura usados o el aceite de palma, no es posible transesterificar eficientemente con catalizadores básicos. En estos casos entonces la preesterificación se recomienda como un paso preliminar para tratar los ácidos grasos libres (Figura 18), pero debe ser complementada con una catálisis alcalina para convertir los triglicéridos remanentes.

El aceite crudo se calienta y se le agrega metanol en cantidad adecuada para reaccionar con los AGL, utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Luego de la reacción, se separa el agua mediante decantación o centrifugación, y lo que queda es una mezcla de aceite (triglicéridos) y biodiesel con menos de 1% de ácidos grasos libres. Con esta mezcla ya se puede realizar una transesterificación alcalina tal como se describirá en la siguiente sección [25, 103].

Pasqualino (2006) optimizó la preesterificación del aceite de *Cynara*, calentando inicialmente el aceite a una temperatura de 60°C, utilizando una relación molar metanol:aceite 6:1 y usando ácido sulfúrico como catalizador (0.6% p/p de aceite). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 60°C durante 60 minutos usando agitación constante [95].

En cambio Wang y su equipo trabajaron en una catálisis en dos etapas, realizando primero una preesterificación con sulfato férrico seguido de una transesterificación con KOH. Con este método obtienen mejor contenido en FAME a partir de aceites usados [120].

1.4. ETAPAS DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL

1.4.1. Transesterificación

Tradicionalmente el biodiesel es obtenido mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol) en presencia de un catalizador (usualmente NaOH). Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como girasol, soja, palma africana y otros[34, 74].

1.4.1.1. Principios químicos de la reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, la agitación, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad, y de ácidos grasos libres [32, 99, 121, 122].

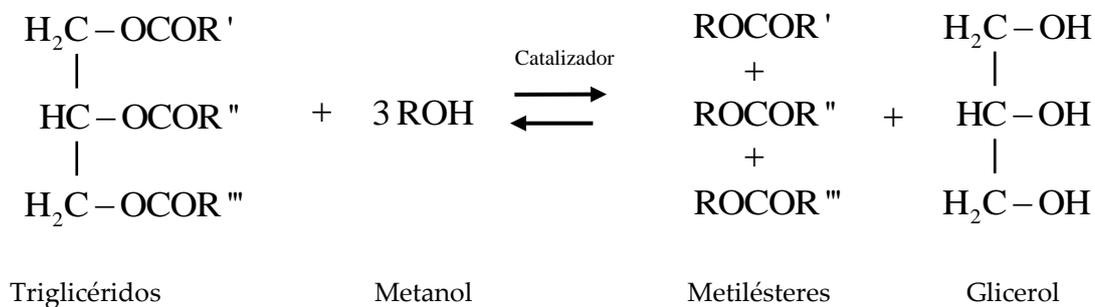


Figura 19. Reacción de transesterificación.

En la reacción de transesterificación (Figuras 19 y 20), un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos alquilésteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción. Estas fases pueden ser separadas después de decantar o centrifugar.

Existen varios tipos de catálisis para la transesterificación pero comercialmente para la producción de biodiesel la más comúnmente utilizada es la catálisis homogénea, que se puede dividir principalmente en alcalina y ácida. También se han utilizado otros tipos de catalizadores heterogéneos (en fase sólida). Otras alternativas interesantes pueden ser la utilización de catalizadores enzimáticos como las lipasas [101].

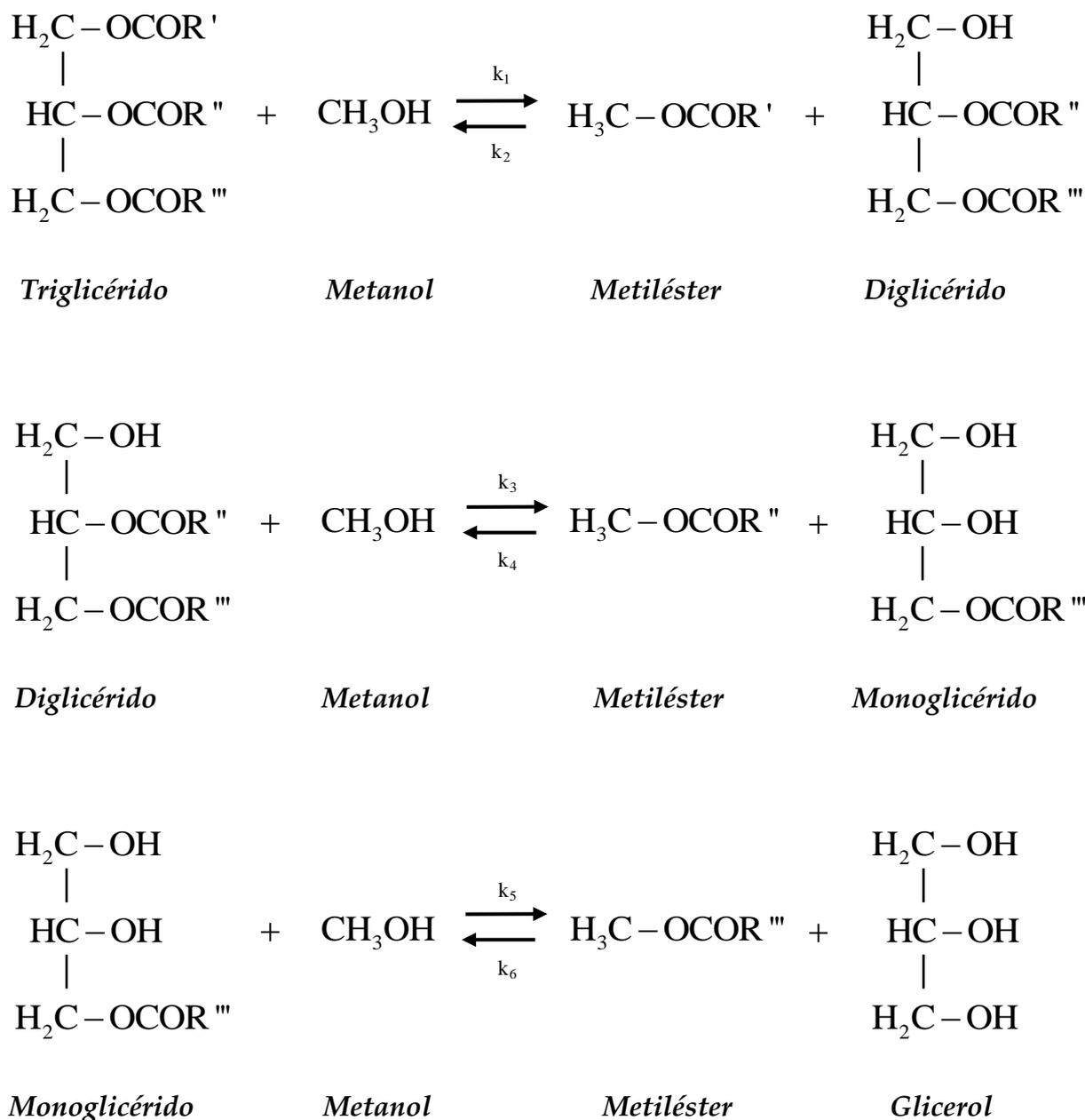
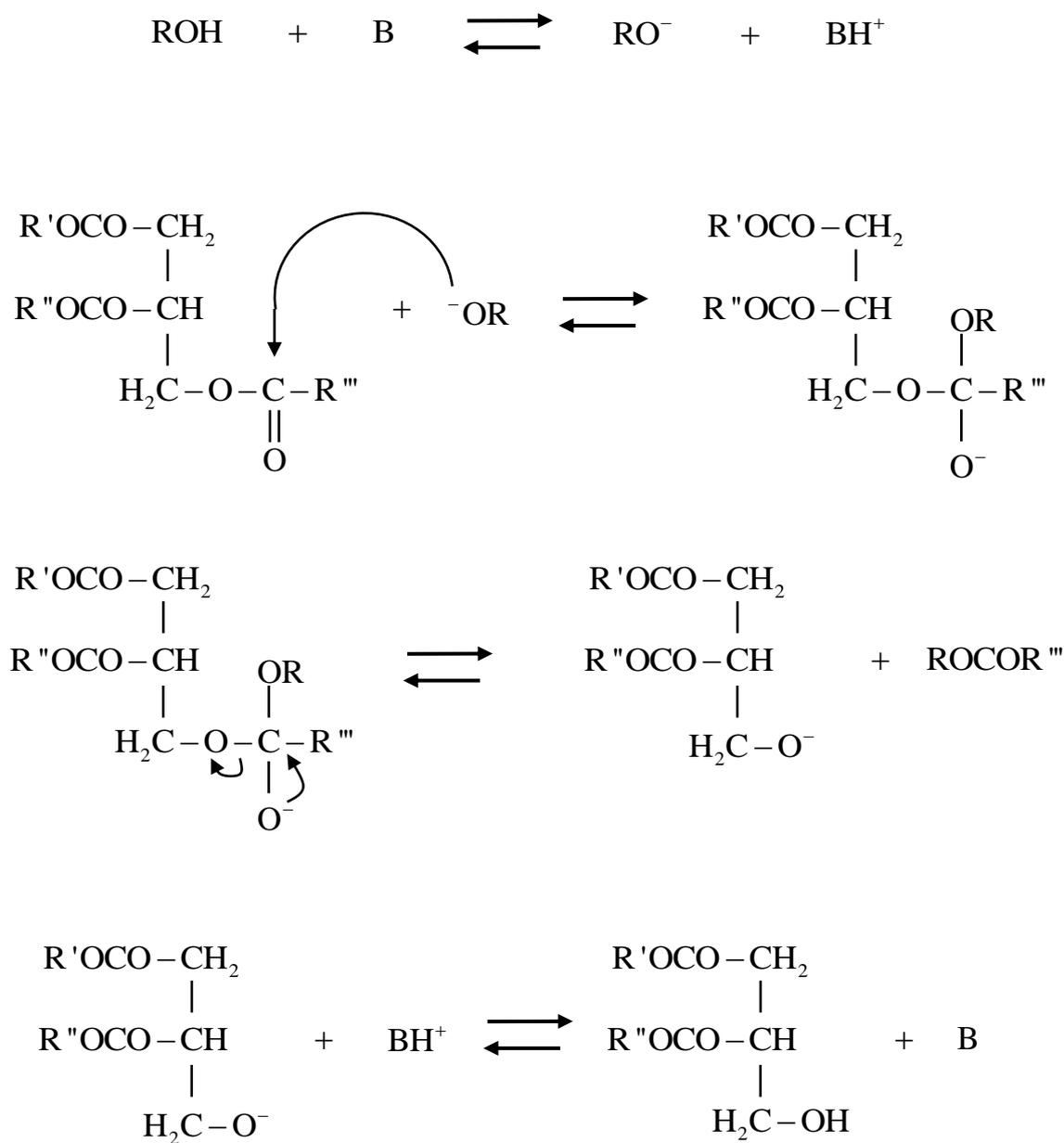


Figura 20. Etapas en la reacción de transesterificación.

1.4.1.2. Catálisis homogénea

1.4.1.2.1. Catálisis básica



ROH: Alcohol

B: Catalizador básico

R, R', R'' y R''': Cadenas alifáticas

Figura 21. Mecanismo de la transesterificación con catálisis básica para los triglicéridos.

En la Figura 21 se explica el mecanismo de la reacción de la transesterificación alcalina para los triglicéridos. Monoglicéridos y diglicéridos reaccionan con el mismo mecanismo [123, 124].

La transesterificación alcalina homogénea es el proceso preferido por la industria para producir biodiesel. Generalmente es más rápida y menos costosa cuando la comparamos con la ácida u otros tipos de catalizador. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores más usados. Estos hidróxidos presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que representa reactores económicos y de menor tamaño [29, 32, 62]. Sin embargo para funcionar óptimamente se requiere de una materia prima de alta calidad, es decir de aceites con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas. También es indispensable que su humedad sea mínima, de lo contrario se presentarán reacciones secundarias de saponificación o de neutralización (ver Figura 22) [34, 73, 99].

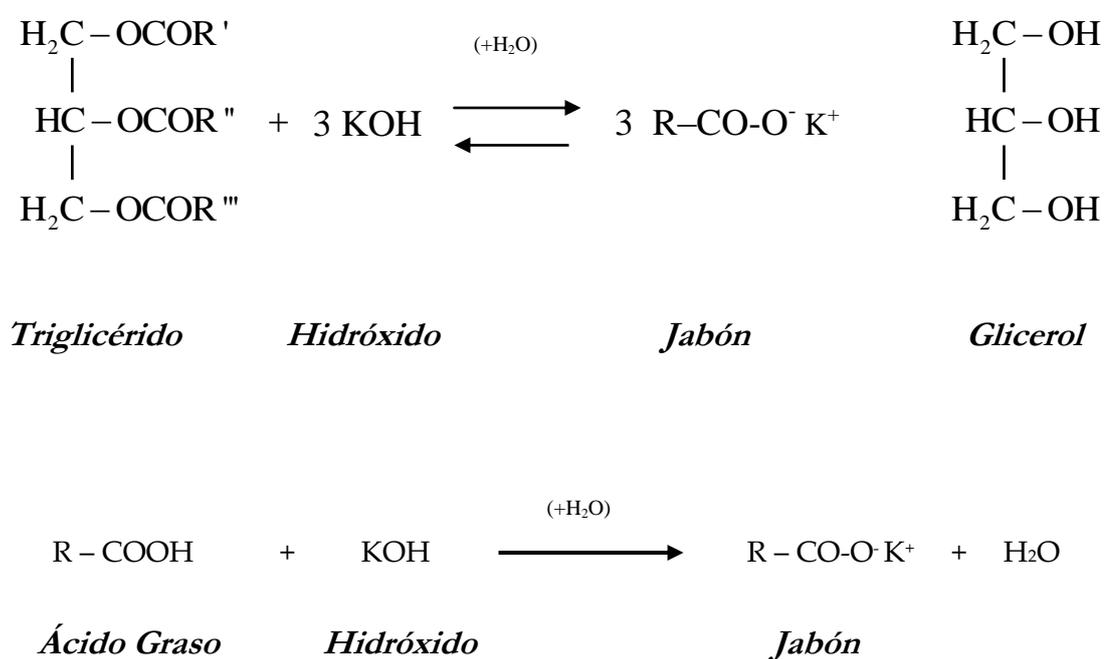


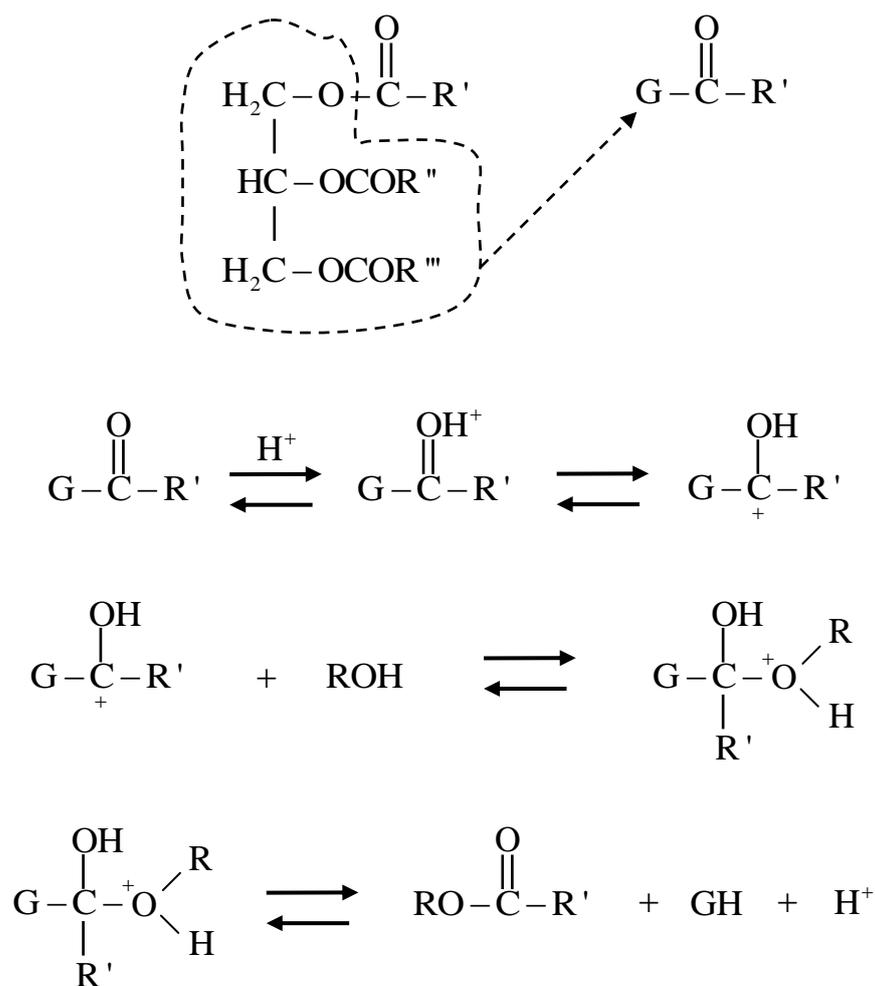
Figura 22. Reacciones de saponificación y neutralización.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono [29, 124]. También se acostumbra a usar metóxido de sodio o de potasio para obtener mejores rendimientos debido a que no forman agua sobre la reacción con los alcoholes, como sí sucede con los hidróxidos [74, 125]. Sin embargo es más tóxico e inflamable, y se puede presentar la formación de otros subproductos además de su mayor costo. Otros alcóxidos, tales como el etóxido de calcio han sido utilizados para la producción de biodiesel, aunque con mayores demandas de alcohol y de catalizador [126].

Además, NaOH, KOH, NaOCH₃ y KOCH₃ han sido usados por muchos investigadores [74, 96, 105, 109, 121, 127] para la transesterificación de aceites usados y refinados, pero sin uniformidad en sus resultados y sus preferencias, debido a que cada aceite tiene un comportamiento diferente, así sea de la misma especie. Los valores más frecuentes van desde 0.4% hasta 1.5% p/p, haciendo obligatoria la optimización en cada caso.

1.4.1.2.2. Catálisis ácida

Los ácidos más utilizados son los ácidos fosfórico, sulfúrico, sulfónico y clorhídrico [128]. Los catalizadores ácidos son recomendados para transesterificar aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres tales como el aceite de palma o los aceites reciclados [129]. La catálisis ácida también se emplea para pretratar algunos aceites como una etapa previa a la transesterificación básica, debido a que también esterifica los ácidos grasos libres contenidos en las grasas y los aceites (ver Figura 18) consiguiéndose altos rendimientos [94]. Sin embargo, la reacción es lenta y requiere temperaturas y presiones más altas, y de igual manera demanda mayores cantidades de alcohol. Al igual que la catálisis básica la reacción es fuertemente afectada por la presencia de agua, disminuyendo el rendimiento de la transesterificación [62, 103]. En la Figura 23 se puede observar el mecanismo de la reacción [123].



ROH: alcohol

R, R', R'' y R''': Cadenas alifáticas

Figura 23. Mecanismo de la transesterificación con catálisis ácida.

1.4.1.3. Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes, es decir que no se encuentran disueltos en el alcohol o en el aceite, sino que son sólidos y son fácilmente recuperables por decantación o filtración al final de la reacción [128].

La transesterificación llevada con la catálisis homogénea presenta problemas como son la formación de jabones y la necesidad de purificación y eliminación de

subproductos de la reacción, el tratamiento de efluentes residuales, además de la corrosión inherente en el caso de catalizadores ácidos [106].

Se han utilizado catalizadores heterogéneos como hidrotalcitas [130], carbonato de calcio, óxidos de estaño, magnesio y zinc, entre otros. Esta catálisis sólo requiere de la evaporación del metanol sin producción de efluentes residuales, además también se obtiene un glicerol puro sin contaminantes [131]. Sin embargo su elevado costo debido a la necesidad de elevadas condiciones de temperatura y presión como también de grandes volúmenes de alcohol, no permiten todavía una aplicación comercial en la producción de biodiesel [32].

1.4.1.4. Catálisis enzimática

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas son capaces de catalizar la transesterificación de los triglicéridos [128]. Tienen la ventaja de ser reutilizables y hacer que el glicerol sea fácilmente eliminado, convierten los ácidos grasos libres en ésteres y no son inhibidas por la presencia de agua. Sin embargo, el metanol o el glicerol pueden inactivar las enzimas al acumularse, pero su mayor inconveniente es que los costos de producción de las lipasas son mayores que los catalizadores alcalinos o los ácidos [47, 101, 124, 132].

1.4.1.5. Alcoholes

Los alcoholes que tradicionalmente se usan en la transesterificación son de cadena corta, principalmente metanol [73] y etanol [133]. Se pueden utilizar otros alcoholes como propanol, isopropanol, butanol y pentanol [96, 122, 134], pero estos son mucho más sensibles a la contaminación con agua, además son más costosos y requieren grandes relaciones molares y temperaturas altas .

El metanol tiene un menor costo y presenta algunas ventajas químicas y físicas sobre el resto de los alcoholes, como su rapidez de reacción con los triglicéridos y que disuelve fácilmente el NaOH [122]. Es importante resaltar la alta toxicidad del metanol y su inflamabilidad, y que éste se obtiene principalmente de fuentes fósiles no renovables como el gas metano.

El etanol, en cambio, proviene de materias primas renovables: caña de azúcar, remolacha azucarera, y otros vegetales celulósicos [35]. Por eso el etanol es de

particular interés principalmente porque es menos costoso que el metanol en algunas regiones del mundo [62]. También es posible obtenerlo mediante destilación seca de la madera, pero este proceso aún no se aplica a gran escala. Sin embargo, la formación de éster etílico comparativamente es más difícil que la de éster metílico, especialmente la formación de una emulsión estable durante la etanolisis es un problema [125].

El etanol y el metanol no se disuelven con los triglicéridos a temperatura ambiente y la mezcla debe ser agitada mecánicamente para permitir la difusión. Durante la reacción generalmente se forma una emulsión, en la metanolisis esta emulsión desciende rápidamente formándose una capa rica en glicerol quedándose en la parte superior otra zona rica en éster metílico. En cambio en la etanolisis esta emulsión no es estable y se complica mucho la separación y purificación de los ésteres etílicos. La emulsión está causada en parte por la formación de monoglicéridos y diglicéridos intermedios que contienen tanto grupos hidróxidos polares como cadenas de hidrocarburos no polares.

La relación estequiométrica para la transesterificación requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicérido para producir tres moles de ésteres y un mol de glicerol. La transesterificación es una reacción de *equilibrio reversible* que necesita un exceso de alcohol para conducir la reacción hacia la derecha. El exceso de metanol puede ser recuperado después de la reacción [103]. Para una conversión máxima se recomienda utilizar una relación molar de 6:1, sin embargo esta relación dependerá del tipo de materia prima utilizada. Un valor alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres. Por otro lado si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar obstrucción de los filtros y otros problemas en el motor [29, 34, 42, 121].

1.4.1.6. Temperatura y presión

La transesterificación puede ocurrir a presión atmosférica y a diferentes temperaturas dependiendo de la materia prima utilizada. El rendimiento de la reacción es directamente proporcional a la temperatura [122, 124]. Frecuentemente la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol (a 60°C cuando se utiliza metanol); sin embargo se han estudiado temperaturas que varían desde 25 a 250°C [132].

El biodiesel también puede ser producido mediante métodos a alta presión, por ejemplo a 100 bares y 250°C usando grandes cantidades de metanol y sin necesidad de pretratamiento de la materia prima o también usando metanol a condiciones supercríticas a 350°C y 43 MPa. Sin embargo, debido a los altos costos estos procesos no son apropiados para la producción de biodiesel [26, 32].

1.4.1.7. Tiempo de reacción

El rendimiento de la transesterificación es directamente proporcional al tiempo de reacción, sin embargo puede variar dependiendo del tipo de materia prima y del catalizador que se utilice [122]. La formación de metilésteres es abundante en los primeros minutos con una buena agitación y condiciones óptimas, pero es casi nula con el avance de la reacción después de 90 minutos [135].

1.4.2. Homogenización de los reactivos

El aceite es inmisible con el metanol, lo que indica que la reacción debe ser homogeneizada de alguna manera. La agitación mecánica de los componentes es el método de homogeneización más comúnmente usado, porque permite el contacto íntimo de los reactivos con buenos resultados en el proceso batch y en continuo [129, 135]. Otra forma de homogeneizar ha sido la agitación con ultrasonidos. Esta induce cavitaciones de gotas asimétricas para colapsar en la interfase alcohol-aceite, mezclando diminutas gotas de un líquido en el otro [40, 108, 136].

También existe como alternativa la de añadir un solvente común al alcohol y al aceite, tales como el tolueno o tetrahidrofurano [32]. Sin embargo el consumo de solvente puede ser muy alto y al final el metanol y el solvente deben ser recuperados por destilación.

1.4.3. Separación de fases

Después de la reacción de transesterificación ocurre una separación espontánea de fases debido a su inmiscibilidad; entre ellas el glicerol (fase inferior) debe ser retirado y se puede hacer por simple decantación o centrifugado. Si se utiliza etanol es posible que se dificulte esta separación por lo cual puede ser útil tratar con un ácido

débil la mezcla para descomponer los jabones y reducir emulsiones [103]. Algunas formas de favorecer la separación de fase, recopiladas por Mittelbach, son las siguientes [32]:

- La adición de agua, glicerol extra o hexano.
- Enfriar la mezcla.
- Aplicación de alto voltaje para facilitar la separación de la fase polar (glicerol y residuos de alcohol y catalizador) de la no polar (ésteres y alcohol).

1.4.4. Purificación del biodiesel

Después de la separación de fases, cada una debe lavarse para purificarse y alcanzar la mayor concentración de metilésteres. En la industria el metanol es recuperado por calentamiento de la fase éster. Las trazas de glicerol y catalizador pueden ser eliminadas por lavados con agua acidulada o agua pura hasta neutralizar. Los ácidos grasos libres pueden ser recuperados de la fase éster por destilación, aprovechando el hecho de que los FAME por lo general destilan a 30-50°C menos que los AGL, sin embargo este proceso eleva demasiado los costos de producción [32, 42, 103]. Otra alternativa es hacer pasar los metilésteres a través de materiales adsorbentes como la sílica gel o silicatos de magnesio sintetizados, así como también se acostumbra usar sulfato ácido de sodio [102].

1.4.5. Secado y almacenaje

Una vez lavado el biodiesel, éste debe ser secado a 110°C con una agitación suave para eliminar el agua remanente. El agua puede presentarse disuelta en el biodiesel o en forma de gotas en superficie. La normativa de calidad permite una cantidad de agua máxima de 500 ppm. Sin embargo el biodiesel debe mantenerse seco. Esto es una dificultad debido a que muchos tanques contienen agua en el fondo debido a la condensación. El agua suspendida en el biodiesel es un problema en el equipo de inyección porque corroe las partes del sistema. El agua también puede contribuir al crecimiento de microorganismos en el combustible (también sucede en el diesel), que

contribuyen al aumento en la acidez y la formación de lodos que taponarán los filtros del combustible [29, 62].

El contacto con aire (estabilidad oxidativa) y agua (estabilidad hidrolítica) son los mayores factores que afectan la estabilidad del biodiesel. La oxidación es usualmente acompañada por un incremento en la acidez y en la viscosidad del combustible o sus mezclas. Cualquier biodiesel que vaya a ser almacenado por largos períodos deberá ser tratado con aditivos antioxidantes [34, 47, 137]. De igual manera, con el fin de evitar la oxidación del biodiesel, a la carga de los camiones y los tanques de almacenamiento se les aplica una inyección de nitrógeno para evitar su degradación durante el transporte.

Recientemente se ha descubierto un problema de excesiva sedimentación en el biodiesel de soja y de palma debido al transporte y los tanques de almacenamiento industrial. Estos precipitados evitan que el producto cumpla con los requerimientos sobre contaminación y filtrabilidad. Estos sedimentos reciben el nombre de esterilglucósidos [138, 139].

Nota: Los valores reportados en la literatura varían en éste y todos los parámetros anteriormente expuestos, incluso para un mismo tipo de aceite. Es por ello que lo primero que se debe hacer en cualquier investigación de biodiesel es optimizar estas variables y estandarizar el método de producción para cada aceite utilizado. Una gran variedad de artículos recopilan algunas de estas condiciones para diferentes materias primas, [32, 39, 62, 63, 103, 128, 131] entre muchos otros.

1.5. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL

Las tecnologías existentes para transesterificar son relativamente simples, y pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la alimentación del mismo. La elección de la tecnología será en función de la capacidad deseada de producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del catalizador. En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación (utilización al mismo tiempo de aceites refinados y reutilizados) suelen utilizar procesos batch o discontinuos. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifique el mayor número de personal y requieren una alimentación más uniforme [32].

1.5.1. Proceso discontinuo (batch)

El proceso discontinuo es el método más simple para la producción de biodiesel. Sin embargo para obtener un biodiesel que cumpla con las normas existentes se requiere de tecnologías y condiciones apropiadas que pueden dificultar la producción a pequeña escala [35]. Este tipo de proceso se realiza en reactores tipo “batch” que están equipados con agitación y con un condensador de reflujo. Las condiciones de operación son establecidas previamente de acuerdo a la calidad de la materia prima. Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Luego en etapas posteriores se realiza la separación, purificación y estabilización del biodiesel [34]. El tiempo de reacción suele variar entre 20 minutos y dos horas, y varios autores han estudiado la cinética de esta reacción en modo batch [135, 140]. En la Figura 24 se reproduce un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación en discontinuo.

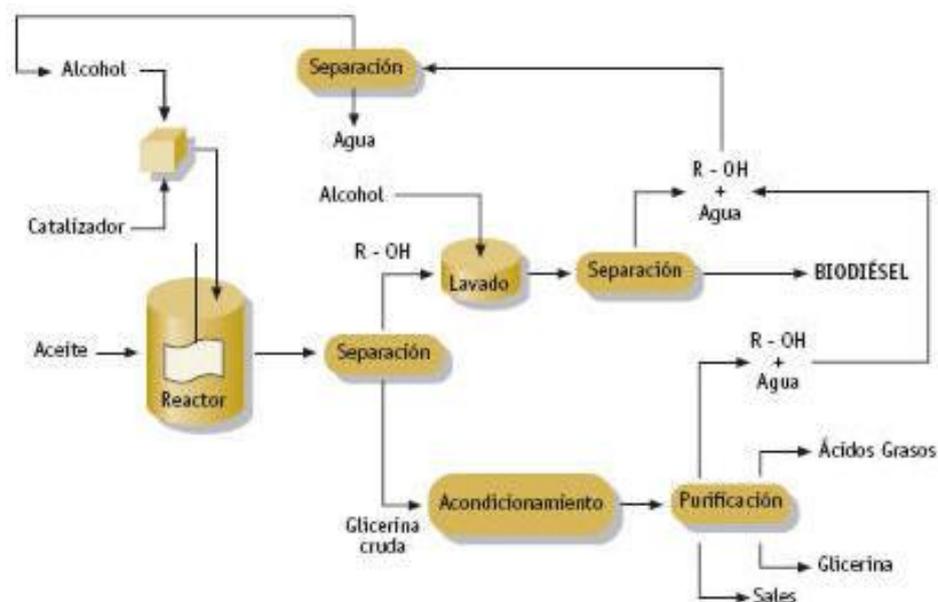


Figura 24. Proceso de transesterificación en discontinuo [141].

1.5.2. Proceso en continuo

Una variación del proceso discontinuo es la utilización de reactores continuos del tipo tanque agitado (reactores CSTR). Este tipo de reactores permite mayores tiempos de residencia y lograr aumentar los resultados de la reacción. Así, tras la decantación

de glicerol en el decantador la reacción en un segundo CSTR es mucho más rápida. Un elemento esencial en el diseño de los reactores CSTR es asegurarse que la mezcla se realiza convenientemente para que la composición en el reactor sea prácticamente constante. Esto tiene el efecto de aumentar la dispersión del glicerol en la fase éster [88].

Otra forma del proceso continuo es el reactor de tipo tubular. En este caso la mezcla de reacción se mueve longitudinalmente, los reactivos se mezclan en la dirección axial, y se aprovechan los flujos turbulentos inducidos por bombas, agitadores estáticos [142, 143] y ultrasonidos [136] para mezclar los reactivos. La agitación o el flujo turbulento causan la dispersión de pequeñas gotas de la fase oleosa en la metanólica. La agitación ultrasónica induce cavitaciones de gotas asimétricas para colapsar en la interfase alcohol-aceite, mezclando diminutas gotas de un líquido en el otro.

El resultado es un sistema en continuo que requiere tiempos de residencia menores con el consiguiente ahorro energético. Este tipo de reactor puede operar a elevada temperatura y presión para aumentar el porcentaje de conversión. Assman reporta tiempos de 15 minutos a 2 horas aguas-abajo de un reactor tubular en régimen turbulento [143]. De igual manera Narváez et al. [142] estudia y caracteriza una metanólisis continua con aceite refinado de palma (desgomado, blanqueado y desodorizado) en un reactor de pared líquida en cocorriente.

1.6. CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIESEL

1.6.1. Estándares de calidad

La calidad del biodiesel determina el funcionamiento y la vida útil de los equipos de inyección de combustible en los motores diesel, de igual manera determina el éxito en el mercado y la satisfacción o el rechazo de sus consumidores, principalmente a largo plazo.

La composición química del biodiesel y del diesel fósil es diferente, dando origen a propiedades similares o diferentes según el caso. El diesel no contiene oxígeno y contiene 30-35% de hidrocarburos aromáticos, 65-70% de parafinas y trazas de olefinas, teniendo componentes principalmente en el rango de C_{10} a C_{16} . El biodiesel contiene ácidos grasos de alquilésteres principalmente en el rango de C_{16} a C_{18} , con un contenido de oxígeno del 11% p/p [32].

Propiedad	Unidades	Mínimo	Máximo	Método
Contenido de metilésteres	% p/p	96.5	-	EN 14103
Densidad (15°C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Residuo carbonoso Conradson	% p/p	-	0.30	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51.0	-	EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas.	% p/p	-	0.02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24.0	EN 12662
Corrosión a la lámina de Cu	-	-	Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	h (110°C)	6.00	-	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0.50	EN 14104
Numero de Yodo	g I ₂ /100 g	-	120	EN 14111
Metil linolenato	% p/p	-	12.0	EN 14103
Metilésteres poliinsaturados	% p/p	-	1.00	EN 14103
Contenido de metanol	% p/p	-	0.20	EN 14110
Contenido de monoglicéridos	% p/p	-	0.80	EN 14105
Contenido de diglicéridos	% p/p	-	0.20	EN 14105
Contenido de triglicéridos	% p/p	-	0.20	EN 14105
Glicerol libre	% p/p	-	0.02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% p/p	-	0.25	EN 14105
Grupo I metales (Na + K)	mg/kg	-	5.00	EN 14108 EN 14109
Grupo II metales (Ca + Mg)	mg/kg	-	5.00	EN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg	-	10.0	EN 14107
POFF				
Verano	°C	-	0	EN 116
Invierno		-	-15	

Tabla 12. Requerimientos del biodiesel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN).

Propiedad	Unidades	Mínimo	Máximo	Método
Número de cetano	-	51.0	-	EN ISO 5165
Índice de cetano	-	46.0	-	EN ISO 4264
Densidad (15°C)	kg/m ³	820	845	EN ISO 3675
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	% p/p	-	11.0	EN 12916
				EN ISO 20846
Contenido de azufre	mg/kg	-	50	EN ISO 20847
				EN ISO 20884
Punto de inflamación	°C	55	-	EN ISO 2719
Residuo carbonoso Conradson	% p/p	-	0.30	EN ISO 10370
Contenido de cenizas sulfatadas.	% p/p	-	0.01	EN ISO 6245
Contenido de agua	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión a la lámina de Cu	-	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	g/m ³	-	25	EN ISO 12205
Lubricidad	µm	-	460	ISO 12156-1
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	2.00	4.50	EN ISO 3104
Destilación				
Recuperado a 250°C	% v/v	-	65	EN ISO 3405
Recuperado a 350°C		85	-	
95% v/v recuperado	°C	-	360	
POFF (España)				
Verano		-	0	EN 116
Invierno	°C	-	-10	

Tabla 13. Requerimientos para diesel según la norma europea (EN 590).

Las normas estandarizadas son documentos aprobados y reconocidos por un grupo de expertos de cada país para asegurar la alta calidad del biodiesel, y se basan

en una serie de parámetros físicos y químicos establecidos para medir sus propiedades. El cumplimiento de éstos es necesario para que el biodiesel pueda ser comercializado.

Existe una gran variedad de materias primas utilizadas en la producción de biodiesel, y el uso de unas u otras implica importantes diferencias en las propiedades del biodiesel obtenido. A nivel regional esta amplia gama de materias primas se reduce a aquellas que se encuentran con una mayor disponibilidad. De este modo, en los países europeos el biodiesel se produce principalmente a partir de aceite de colza, mientras que en los americanos se realiza con aceite de soja, excepto en las zonas tropicales y subtropicales de Centroamérica, donde se produce con aceite de palma al igual que en Indonesia y Malasia. Por esta razón cada país implementa sus propias normas debido a que copiar estándares extranjeros puede constituir una barrera, ya que en muchos casos estos estándares son diseñados con el objetivo de controlar el mercado en lugar de facilitar su implementación [25].

Las principales normas técnicas para biodiesel son la europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN, ver Tabla 12) [144] y la estadounidense ASTM D6751 (American Standard Test Methods). Además hace poco fue implementada la norma ASTM D7467 para regular la mezcla de biodiesel con diesel de 6 a 20% v/v (B6 a B20).

Por su parte la norma CEN EN 590 (Tabla 13), que regula la calidad de los gasóleos y mezclas de hasta el 5% de biodiesel, establece que todo biodiesel mezclado en diesel convencional debe cumplir con los estándares de la EN 14214.

Las diferencias entre ellas no sólo incluyen los estándares de calidad considerados y los valores límites aplicados a cada uno de ellos, sino también los métodos de medida, que aunque en muchos casos se tratan de técnicas similares, emplean procedimientos distintos que implican una difícil comparación entre los valores límite de los estándares.

Otra diferencia esencial entre las especificaciones técnicas europea y norteamericana es que la norma ASTM D6751 se aplica tanto a los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) como a los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE), mientras que la norma EN 14214 sólo es de aplicación para los primeros (FAME).

Las propiedades medidas para hacer las caracterizaciones hechas en esta tesis a los biodiesel obtenidos están basados en la estandarización europea EN 14214 [144].

1.6.2. Propiedades del biodiesel y métodos evaluativos

Las propiedades del biodiesel dependen tanto del proceso de fabricación como de la naturaleza de los lípidos a partir de los cuales se ha producido. En las Tablas 14 y 15 se pueden observar algunas propiedades de los aceites más usados y las de algunos biodiesel producidos.

Tipo de aceite	Viscosidad mm ² /s a 40°C	Densidad g/cm ³ a 21°C	Número cetano	Punto Nube °C	Índice acidez mg KOH/g	Índice Yodo g l/100 g	Ref.
Soja	33.1	0.914	38.1	-3.9	0.3-3.0	121-143	[32, 63]
Colza	37.3	0.912	37.5	-3.9	>8.0	96-117	[32, 63]
Girasol	34.4	0.916	36.7	7.2	0.6	127-142	[32, 63]
Palma	39.6	0.918	42.0	-	6.9	53-57	[29, 32]
Jatropha	36.80	0.916	-	-	10.1	-	[26, 91]
Sebo	51.2	0.920	40.2	-	-	35-48	[29, 63]

Tabla 14. Algunas propiedades de aceites vegetales usados en la producción de biodiesel.

Tipo de biodiesel	Viscosidad mm ² /s a 40°C	Densidad g/cm ³ a 21°C	Número cetano	Punto Nube °C	Flash Point	Ref.
Diesel	2.0-4.5	0.82-0.86	51	-18		
Soja	3.05-4.08	0.884	45-54	-2 a 2	178	[32, 63]
Colza	3.50-5.00	0.87-0.90	49-62	-2 a -1	155	[32, 63]
Girasol	4.20-4.40	0.880	59.7	1	183	[32, 63]
Palma	4.3-6.3	0.918	62	13	164	[29, 32]
Jatropha	3.5-5.0	0.881	50-58	4	164	[26, 91]
Sebo	4.57-4.73	0.877	58	12-15	150	[29, 63]
UCO	4.25-4.63	0.873	50-52	9	110-166	[32]

Tabla 15. Algunas propiedades de biodiesel de diferentes orígenes.

Los aspectos más importantes que se deben procurar en la producción de biodiesel para asegurar una operación libre de problemas en los motores diesel son:

- Reacción completa (evitar la presencia de mono, di y triglicéridos).
- Eliminación de la glicerina.
- Eliminación del catalizador y otras sustancias.
- Eliminación de alcohol.
- Ausencia de ácidos grasos libres.
- Ausencia de agua en el producto final.

Si alguno de estos aspectos no se logra adecuadamente haciendo que cumplan las especificaciones, se presentan diferentes tipos de problemas en el motor tales como formación de depósitos en las boquillas de inyección, corrosión, etc. Otros aspectos, tales como la eliminación del metanol, son de importancia desde el punto de vista de la manipulación segura del combustible. Por otro lado el biodiesel en función de la naturaleza de la fuente, animal o vegetal, proporcionará unas características particulares al nuevo combustible.

Por estas razones se deben realizar una serie de ensayos para comprobar la calidad del combustible, que dependerá del nivel de impurezas remanentes en el producto final. Las especificaciones propuestas por la normativa EN 14214 son las que se describen a continuación.

1.6.3. Normas para analizar la composición del biodiesel

1.6.3.1. Contenido de metilésteres (EN 14103)

El contenido de metilésteres (% FAME) se mide usando cromatografía gaseosa (CG) con una columna de composición polar como fase estacionaria. Los metilésteres son separados de acuerdo a la longitud de sus cadenas (cantidad de C) y el número de dobles enlaces. La norma estandarizada EN 14103 considera los ésteres contenidos

entre el miristato (C14:0) y el metil éster del ácido nervónico (C24:1). Se utiliza metilheptadecanoato (99.5% de pureza) como patrón interno.

Este parámetro nos indica la pureza que tiene el biodiesel. Un biodiesel de calidad debe ser mínimo un contenido de metilésteres del 96.5% p/p cuando es puro. Un bajo contenido de metilésteres indica unas condiciones de reacción no apropiadas, o la presencia de contaminantes tales como alcohol residual, glicéridos, glicerol, metales o componentes menores como tocoferoles, fosfolípidos, esteril glucósidos (fitoesteroles), clorofilas, grasas solubles, vitaminas e hidrocarburos (alcanos, escualenos, carotenos e hidrocarburos policíclicos policarbonados) [62].

Con este mismo método es posible determinar la composición original del aceite después de la transesterificación (EN 5508 y EN 5509). De igual manera también es posible determinar el contenido de ácido linolénico (C18:3). Este ácido insaturado está limitado por las especificaciones hasta un máximo de 12% p/p debido a que causa baja estabilidad oxidativa y depósitos en el motor. De igual manera sólo admite un máximo de metilésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces) de 1.0% p/p.

Las normas ASTM no tienen una norma equivalente, siendo uno de los objetivos más importantes y de mayor dificultad a la hora de producir biodiesel.

Este análisis cromatográfico es aplicado a los metilésteres, pero ellos podrían necesitar modificaciones para analizar etil, isopropil o alquilésteres más grandes, donde se presenta un pequeño desplazamiento de picos en los cromatogramas [34].

1.6.3.2. Contenido de mono-, di-, y triglicéridos (EN 14105)

La norma EN 14105 se utiliza para determinar simultáneamente el contenido de glicerol, mono-, di y triglicéridos por cromatografía gaseosa (CG), con una columna resistente de alta temperatura de composición no-polar como fase estacionaria. El cromatógrafo debe tener un inyector "on-column" para la correcta introducción de los triglicéridos en la columna cromatográfica, manteniendo así la representatividad de la muestra. Se necesitan dos patrones internos para calibrar la columna y los análisis: el primer patrón (P₁) es el 1,2,4-butanotriol (P₁) para determinar y calibrar el contenido de glicerol, y el segundo patrón (P₂) es 1,2,3-tricaproylglicerol (tricaprina) que se usa para detectar y analizar el contenido de mono-, di y triglicéridos. Previamente al análisis las muestras son derivatizadas con N-metil-N-trimetilsilil-trifluoracetamida (MSTFA) para mejorar las propiedades cromatográficas de los glicéridos analizados. Sustancias

de referencia tales como glicerol, monooleína, monopalmitina, monoestearina, dioleína y trioleína son usadas para obtener curvas de calibración apropiadas.

La presencia de estos glicéridos indica una reacción incompleta, por eso dependen de los procesos de producción. Pueden ser reducidos optimizando las condiciones de la reacción o destilando el producto final [32]. Un valor alto de mono y diglicéridos puede causar depósitos en los inyectores y en los cilindros, debido a que poseen altos puntos de fusión y cristalizan a bajas temperaturas. Por otro lado valores altos de triglicéridos indican que hay aceite o grasa sin reaccionar, lo que produce un incremento en la viscosidad [29]. Los valores máximos permitidos son: 0.8% p/p para monoglicéridos y 0.2% p/p para diglicéridos y triglicéridos. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente y por lo tanto no los evalúan.

1.6.3.3. Contenido de glicerol libre y total (EN 14105, EN14106)

El glicerol libre es determinado por CG de acuerdo a la norma EN 14105 (sección anterior). El glicerol total es calculado a partir de la contribución del glicerol libre y de las cantidades medidas de mono-, di, y triglicéridos.

La mayoría del glicerol se separa del biodiesel por decantación o centrifugación, pero el glicerol puede permanecer en forma de gotas suspendidas o disuelto en la fase éster. Las grandes cantidades de alcohol aumentan la solubilidad del glicerol en el biodiesel.

Su presencia normalmente se debe a una mala purificación del biodiesel. Se soluciona mejorando o aumentando los pasos de lavado, por lo que se recomienda lavar con agua caliente o con agua acidulada.

Niveles altos de glicerol pueden causar problemas de depósitos en el inyector, así como colmatación de filtros. Pueden dañar los sistemas de inyección debido a los compuestos inorgánicos y jabones que se acumulan en la glicerina. Si la cantidad de glicerol es superior al 0.5% esta puede afectar al contenido del residuo carbonoso [34].

Para el glicerol libre la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.02% p/p, y para el glicerol total se establece un valor máximo de 0.25% p/p. La norma americana equivalente es la ASTM D6584.

1.6.3.4. Contenido de metanol (EN 14111)

Para determinar el contenido de metanol en el biodiesel, las muestras son calentadas a 80°C en viales herméticamente sellados para evaporar el metanol presente. Un volumen de la fase gaseosa es analizado por cromatografía de gases, usando 2-propanol como patrón interno. Metanol libre de FAME es usado como referencia para obtener la curva de calibración.

La mayoría de alcoholes usados en la transesterificación son más solubles en la fase de glicerol que en la fase éster y por eso son eliminados con el glicerol. Sin embargo, después de la separación, casi 2-4% del alcohol permanece en la fase éster. Procesos de evaporación y lavados con agua son usados para eliminar los restos de alcohol. Las cantidades de alcohol en el biodiesel son usualmente bajas y no causan problemas en el funcionamiento del biocombustible pero disminuyen el punto de ignición, y enmascaran la viscosidad y la densidad. Además también pueden causar corrosión en las piezas de zinc y de aluminio [62].

Para el contenido de metanol la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.20% p/p. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

1.6.3.5. Contenido de agua (EN ISO 12937)

La medida del contenido de agua se realiza mediante el método Karl Fisher por medio de valoraciones coulombimétricas. La muestra previamente pesada se introduce en el recipiente de valoración de un equipo Karl Fisher que induce la generación de yoduro en el ánodo por oxidación electroquímica. Cuando se ha valorado toda el agua el exceso de yoduro se detecta mediante un electrodo de punto final electrométrico (la ausencia de yodo). De la cantidad de yoduro generado se calcula la cantidad de electricidad requerida de acuerdo con la Ley de Faraday. El contenido de agua es proporcional al yoduro generado.

El biodiesel puede contener pequeñas cantidades de agua disueltas o como gotas suspendidas. El agua se puede formar por condensación en el tanque de almacenamiento, ya que depende de cómo se manipule y transporte el combustible. El biodiesel es muy higroscópico y puede absorber hasta 40 veces más agua que el diesel.

El agua puede provocar dos problemas en el motor:

- ☑ Corrosión en los componentes del motor, generalmente herrumbre. El agua se acidifica y acaba atacando a los tanques de almacenamiento.
- ☑ Contribución al crecimiento de microorganismos. Forman lodos y limos que pueden colmatar los filtros. Además, algunos de estos microorganismos pueden convertir el azufre que posea el combustible en ácido sulfúrico, que corroe la superficie metálica del tanque.

Para el contenido de agua la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 500 mg/kg. La norma americana equivalente es la ASTM D2709.

1.6.3.6. Contenido de azufre (EN ISO 20846, EN ISO 20884)

El contenido de azufre del diesel se determina mediante la espectrometría por fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersa (UNE 14596). La muestra se mezcla con un patrón interno y se expone a la radiación primaria de un tubo de rayos X. El contenido de S se determina mediante una curva de calibración a partir de patrones de calibración de azufre.

El azufre presente en el biodiesel se puede determinar mediante fluorescencia de energía dispersa de rayos X (UNE 20884), o por fluorescencia de ultravioleta dispersa (UNE – 20846).

El biodiesel en general presenta contenidos de azufre próximos a cero que se obtienen a partir de aceites frescos, sin embargo el biodiesel preparado a partir de aceites usados o mediante catálisis ácida puede presentar cantidades considerables de azufre.

En el mercado existen variedades de diesel que contienen cantidades muy pequeñas de azufre, implicando una pérdida de lubricidad. Las mezclas con biodiesel tienen la ventaja que no sólo reducen el contenido en azufre sino que la lubricidad aumenta considerablemente.

Las mezclas de biodiesel mejoran este parámetro para el diesel original ya que los metilésteres presentan un contenido muy bajo o nulo de azufre. Conocido el contenido de azufre en ambos componentes por separado, el valor en la mezcla se puede calcular

con un balance de materia. A partir de aquí se podrá saber qué porcentaje de biodiesel es necesario para recuperar un diesel que no cumple la norma [32].

Altos contenidos de azufre contribuyen al desgaste del motor y a la aparición de depósitos que varían considerablemente en importancia dependiendo en gran medida de las condiciones de funcionamiento del motor. También pueden afectar al funcionamiento del sistema de control de emisiones y a límites medioambientales.

Para el contenido de azufre la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 10.0 mg/kg. La norma americana equivalente es la ASTM D5453, la que permite un máximo de 0.0015 ppm para el biodiesel Grado S15 y un máximo de 0.05 ppm para el de grado S500 [62].

1.6.3.7. Contenido de cenizas sulfatadas (EN ISO 3987)

Para medir el contenido de cenizas se pesa exactamente una muestra del material en un recipiente adecuado y se calienta hasta la temperatura del punto de ignición, luego se le acerca una llama y se permite que se queme toda la muestra. Luego se crema en una mufla a 775°C durante un tiempo determinado para oxidar completamente el carbón. Posteriormente a las cenizas que quedan se les agrega ácido sulfúrico concentrado y se vuelven a calcinar a 775°C. Luego se enfría en un desecador y se pesa hasta que la diferencia entre dos mediciones consecutivas sea menor a 0.1 mg.

El contenido de cenizas en un biodiesel puede presentarse debido a tres causas:

- Sólidos abrasivos
- Jabones metálicos solubles (sulfatos de Na y K)
- Catalizadores no eliminados en el proceso

Tanto los sólidos abrasivos como los catalizadores no eliminados favorecen el desgaste del inyector, bomba de inyección, pistón y anillos, además de contribuir a la formación de depósitos en el motor [29, 34].

Debido a que el contenido de cenizas permitido para el biodiesel es superior al del diesel es probable que algunas mezclas dejen de cumplir la norma para bajos porcentajes de biodiesel. Conocido el porcentaje de cenizas sulfatadas en ambos componentes por separado, el valor en la mezcla se puede calcular con un balance de materia. A partir de aquí se podrá saber el valor máximo de biodiesel que permite cumplir la norma.

Para el contenido de azufre la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.020% p/p. La norma americana equivalente es la ASTM D874.

1.6.3.8. Residuo carbonoso Conradson (EN ISO 10370)

La medida del residuo carbonoso para el diesel o el biodiesel se realiza en condiciones de evaporación y pirólisis. Se pesa una porción de muestra en un vial de vidrio y se calienta a 500°C en una corriente de gas inerte de forma controlada durante un tiempo determinado. Las fracciones volátiles son arrastradas por el gas inerte. La masa que queda en el vial después de la prueba se pesa. Este residuo no solo está compuesto solamente por carbón, pero se denomina comúnmente residuo carbonoso.

Este parámetro es muy importante por ser un indicador de restos de impurezas en el mismo tales como glicéridos sin reaccionar, residuos de catalizador, jabones, ácidos grasos libres, polímeros y FAME poliinsaturados que tienden a formar depósitos en el motor [29]. El alto contenido se debe a una transesterificación incompleta o la oxidación producida por el tiempo o malas condiciones de almacenamiento.

Conocido el porcentaje de residuo carbonoso en ambos componentes por separado, el valor en la mezcla se puede calcular con un balance de materia. Si ambos componentes cumplen la norma entonces las mezclas de ambos en cualquier proporción la cumplirán también

Para el residuo carbonoso Conradson (determinado sobre el 10% del residuo destilado) la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.30% p/p. La norma americana equivalente es la ASTM D4530 y acepta un máximo de 0.050% p/p [32, 62].

1.6.3.9. Contenido de fósforo (EN 14107)

El contenido de fósforo del biodiesel es medido usando un espectrómetro de emisión de plasma acoplado con argón (ICP). Indica la presencia de fosfolípidos en el producto debido a la presencia de gomas en la materia prima, y puede reducirse desgomando o refinando el aceite base. La presencia de fósforo puede dañar los convertidores catalíticos de los autos.

Para el contenido de fósforo la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 10.0 mg/kg. La norma americana equivalente es la ASTM D4951 y acepta un máximo de 0.001% p/p.

1.6.3.10. Contenido de metales alcalinos (EN 14108, EN 14109, EN 14538)

El sodio y el potasio (Na y K) son determinados por espectrometría de absorción atómica de llama (Norma EN 14108 -14109), mientras que el magnesio y el calcio (Mg y Ca) son determinados por Espectrometría ICP.

La presencia de metales alcalinos indica la presencia de catalizadores o jabones solubles en el producto que producen depósitos abrasivos que deterioran en el motor o taponan los filtros. También pueden catalizar reacciones de polimerización no deseadas [34].

Para el contenido de metales alcalinos ya sean del grupo I (Na + K) como del grupo II (Mg + Ca) la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 5.0 mg /kg. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

1.6.3.11. Contaminantes totales (EN 12662)

La contaminación total del combustible es una medida del material insoluble después de su filtración. El combustible se calienta previamente a 40°C, y luego se usa un filtro estándar de 0.8 µm de celulosa. Un alto valor de impurezas insolubles causa taponamientos en los filtros del motor y en las bombas de inyección [95]. La contaminación total en el biodiesel es principalmente causada por la presencia de jabones y sedimentos. La destilación del producto final puede ser una alternativa para reducir esta contaminación total [32].

Para el contenido de contaminación total la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 24.0 mg/kg. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

1.6.3.12. Corrosión a la lámina de Cobre (EN ISO 2160)

La corrosión a la lámina de cobre es una medida de la tendencia del combustible a corroer las partes del motor o los tanques de almacenamiento que están hechos de material de cobre, o aleaciones de cobre como el bronce. La forma de medirla es sumergiendo durante 3 horas una lámina de cobre pulida en la muestra a analizar, que se ha calentado a 50°C. La lámina de cobre se retira y se compara su color con un patrón que posee diferentes niveles de corrosión. La corrosión en el biodiesel es principalmente causada por componentes sulfurosos y ácidos grasos libres (AGL).

La corrosión a la lámina de cobre la norma europea EN 14214 establece un valor de 1 grado de corrosión. La norma americana equivalente es la ASTM D130 y acepta un #3 de corrosión máximo.

1.6.3.13. Estabilidad a la oxidación (EN 14112)

Sirve para determinar la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. Para determinar la estabilidad a la oxidación en el biodiesel se utiliza un equipo de oxidación acelerada llamado Rancimat. La muestra a analizar se coloca en un recipiente a través de la cual se hace pasar una corriente de aire purificado y se calienta a la temperatura determinada (110°C). Durante la oxidación se liberan vapores que son recogidos por el aire en un matraz con agua destilada en el cual un electrodo mide la conductividad y su variación con el tiempo. Cuando la conductividad aumenta rápidamente finaliza el periodo de inducción y el tiempo transcurrido hasta un máximo (en horas), este valor representa la estabilidad a la oxidación.

El contacto con el aire es la mayor causa de oxidación, produciendo un aumento en el índice de acidez y la viscosidad del biodiesel. Esto también produce un oscurecimiento en el color y causa mal olor. En los aceites originales existen antioxidantes naturales, pero algunos de ellos son extraídos durante el refinado, por eso se permite el uso de aditivos para mejorar este parámetro [47]. El número de dobles

enlaces (ácidos poliinsaturados) en el biodiesel favorece la estabilidad a la oxidación [63].

La oxidación de un combustible suele venir acompañada de la formación de gomas solubles e insolubles que pueden colmatar los filtros y formar depósitos en las boquillas de los inyectores. Además, dicha estabilidad a la oxidación se puede ver alterada por los diversos contaminantes que pueden estar presentes en el biodiesel. Un tiempo inferior de estabilidad a la oxidación no aseguraría la estabilidad del biodiesel durante su almacenaje y distribución [29].

Para la estabilidad a la oxidación la norma europea EN 14214 establece un valor mínimo de 6.0 horas. Las normas ASTM establecen un valor de 3 horas como mínimo con el mismo procedimiento.

1.6.3.14. Índice de Yodo (UNE 14110)

El índice de yodo mide el total de insaturaciones de un aceite o su correspondiente biodiesel como la cantidad de I_2 necesario para saturar a 100g de muestra. Es expresado como g $I_2/100g$. Para determinar el índice de yodo, una muestra pesada es diluida en un solvente (una mezcla de ácido acético y ciclohexano) y se hace reaccionar con reactivo de Wijs (contiene monocloruro de yodo) durante una hora en la oscuridad. Luego las muestras son tituladas con tiosulfato de sodio, luego se les adiciona agua y una cantidad de solución de KI usando almidón como indicador. La titulación es comparada con un blanco.

Valores altos de índices de Yodo favorecen procesos de polimerización y procesos de hidrólisis. Para el índice de yodo la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 120 g $I_2/100 g$. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

1.6.3.15. Número de cetano (EN ISO 5165)

Es un parámetro adimensional que sirve como medida de la calidad de la ignición de un combustible para un motor Diesel. Un mayor número de cetano indica una menor demora entre la inyección y la ignición del combustible. De esta manera se asegura un buen encendido en frío, una arrancada suave y un funcionamiento más silencioso del motor. Un Numero de Cetano (NC) bajo indica una combustión incompleta, lo que genera mayores emisiones de gases y partículas, además aumenta

los depósitos en el motor. Algunos aditivos como los peróxidos pueden ser utilizados para aumentar el NC del combustible.

El NC de los metilésteres aumenta con la longitud de la cadena del ácido graso (o del éster) y disminuye con el número de dobles enlaces. Esto representa una ventaja para el aceite de palma y los sebos, como también el uso de alcoholes de cadena larga para transesterificar. El NC aumenta con el tiempo, así como algunos productos formados durante la oxidación son considerados como mejoradores del número de cetano [62].

Para determinar el número de cetano de un combustible se utiliza un motor estándar. Sin embargo, pocos laboratorios poseen este estándar debido a su alto precio. El rendimiento de la ignición es comparada con muestras de combustible de referencia con valores de NC conocidos. Números de Cetano de referencia de 100 y 15 han sido asignados al hexadecano ($C_{16}H_{34}$, conocido como cetano) y 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ($C_{16}H_{34}$, conocido como HMN), respectivamente [32].

Para el Número de Cetano la norma europea EN 14214 establece un valor mínimo de 51. La norma americana equivalente es la ASTM D613 y acepta un mínimo de 47.

1.6.3.16. Índice de cetano

Debido a que el equipo necesario para medir el número de cetano no suele estar disponible en los laboratorios por su elevado costo y gran cantidad de muestra, en el caso del Diesel se puede calcular un índice de cetano que si bien no es similar, permite estimar su valor.

Esta propiedad no es aplicable al biodiesel y por lo tanto no se puede interpolar a las mezclas. Sin embargo es un valor que se utiliza para reemplazar el número de cetano cuando no es posible medirlo. El biodiesel tiene siempre números de cetano más altos que el diesel, por lo que el índice de cetano aumenta al incrementar el porcentaje de biodiesel en la mezcla. No se puede considerar un comportamiento lineal y no interpolable con el biodiesel debido a las características de la curva de destilación del biodiesel [62].

1.6.3.17. Densidad (EN ISO 3675, EN ISO 12185)

La medida de la densidad, tanto para el diesel como para el biodiesel, se realiza mediante el método del aerómetro. La muestra que se va a analizar debe estar a una temperatura especificada y se trasvasa a una probeta a la misma temperatura. Se introduce el aerómetro en la muestra y se deja estabilizar. Una vez alcanzado el equilibrio térmico se lee en la escala del aerómetro. Se lee la temperatura de la muestra y se convierte la lectura del aerómetro a 15°C utilizando tablas de medición estandarizadas. Si fuese necesario se coloca la probeta en un baño a temperatura constante para evitar variaciones durante el experimento.

El biodiesel generalmente es más denso y menos compresible que el diesel, esta diferencia afecta el poder calorífico y el consumo del combustible. La densidad del biodiesel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces. De otra manera depende de su pureza, ya que disminuye con contaminantes de baja densidad como el metanol o gomas [32, 63].

La densidad es un parámetro determinante del porcentaje de biodiesel máximo en la mezcla. Por tanto se puede dar el caso de mezclas que no cumplen con la norma. Eso ocurrirá con mezclas que contengan un alto porcentaje de biodiesel, o aquellas en las cuales la densidad de diesel sea próxima al límite superior permitido [95].

Para la densidad la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 860 – 900 kg/m³. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

1.6.3.18. Viscosidad (EN ISO 3104)

La medida de la viscosidad se realiza utilizando un viscosímetro de Oswald, con el que se determina la viscosidad cinemática y se calcula la viscosidad dinámica. Se introduce un volumen exacto de la muestra a analizar en un viscosímetro capilar calibrado, a una temperatura conocida y controlada, generalmente dentro de un baño maría. Aplicando una presión o mediante aspiración se succiona la muestra sobre la marca superior, y se deja fluir por gravedad. Con un cronómetro se mide el tiempo que tarda el menisco de la muestra en fluir desde la marca superior hasta la inferior. La viscosidad es calculada como un producto del tiempo por la constante del viscosímetro. La viscosidad dinámica se calcula multiplicando la viscosidad cinemática por el valor de la densidad de la muestra a la misma temperatura.

El combustible puro o la mezcla con biodiesel deben poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, esta propiedad le da características de lubricidad al sistema de combustible. Por otro lado, también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características del sistema de inyección [43].

El biodiesel generalmente presenta viscosidades mayores a las del diesel, ya que la viscosidad del biodiesel aumenta con la longitud de la cadena del éster y el grado de saturación. Una alta viscosidad puede afectar la atomización del combustible por lo que causa una mala combustión y formación de depósitos en el motor. La alta viscosidad también puede facilitar la dilución del lubricante [34].

Para la viscosidad (40°C) la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 3.5 – 5.00 mm²/s. La norma americana equivalente es la ASTM D445 y acepta un intervalo entre 1.9 – 6.0 mm²/s.

1.6.3.19. Índice de acidez (UNE EN 14104)

El índice de acidez es la medida de la cantidad de KOH que se necesita para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) y los ácidos minerales presentes en un gramo de biodiesel, y es indicado como mg KOH/g muestra. Para determinar el índice de acidez la muestra a analizar es pesada y diluida en un solvente orgánico (isopropanol o una mezcla de tolueno y etanol), luego se titula con una solución de KOH en etanol estandarizada.

Este valor depende de la materia prima y del proceso de refinado del aceite y de producción del biodiesel, pero puede también ser causada por el uso de catalizadores ácidos y la presencia de agua después de largos tiempos de almacenamiento. Valores altos de acidez producen corrosión en diversas partes del motor y aumentan la velocidad de degradación del biodiesel [110].

Para el índice de acidez la norma europea EN 14214 establece un máximo permitido de 0.50 mg KOH/g. La norma americana equivalente es la ASTM D664.

1.6.3.20. Punto de inflamación (EN ISO 3679)

Es la temperatura más baja a la cual los vapores liberados por un líquido pueden formar una llama con el oxígeno del aire. El punto de inflamación (Flash Point) es una medida de la inflamabilidad de un combustible, por lo que es un parámetro de seguridad importante para su transporte y su almacenaje.

El método de determinación del flash point para el biodiesel y para el diesel es diferente, pero sólo difieren en el equipamiento utilizado, sin embargo el método es el mismo. En ambos casos la muestra se introduce en un recipiente agitado que se calienta con un incremento de temperatura constante. A intervalos regulares de temperatura se interrumpe la agitación y a través de un orificio se somete la muestra a una fuente de ignición, con el fin de que los vapores entren en ignición y la llama producida se propague sobre la superficie de la muestra. La temperatura más baja a la que este fenómeno ocurre se le denomina punto de inflamación.

El punto de inflamación del biodiesel es siempre superior al del gasoil, siendo en ocasiones por encima de 170°C. Esto es una ventaja importante en la utilización de este biocombustible. Bajos puntos de inflamación indican la presencia de alcohol residual en el biodiesel [63].

Para el punto de inflamación la norma europea EN 14214 establece un mínimo permitido de 120°C. La norma americana equivalente es la ASTM D93 y acepta un mínimo de 93°C.

1.6.3.21. Punto de obstrucción de filtro frío (POFF) (EN 116)

Es la temperatura más baja a la cual 20 mL del combustible pasan a través de un filtro en 60 segundos. El POFF (Cold Filter Plugging Point, CFPP) predice la mínima temperatura a la cual el motor puede operar con ese combustible.

La medida del POFF tanto para el diesel como para el biodiesel se realiza utilizando el mismo método en el cual la muestra se enfría en determinadas condiciones, se aspira con una pipeta y se hace pasar por un equipo de filtración. El método se repite disminuyendo en cada etapa 1°C y finaliza cuando se superan los 60 segundos para salir de la pipeta o cuando el combustible no gotea en su totalidad antes que la temperatura disminuya otro grado centígrado. La temperatura inicial de este último filtrado se registra como POFF.

El biodiesel se congela a temperaturas más altas que el diesel convencional. Todas las propiedades de flujo en frío del combustible (punto de taponamiento de los filtros, punto de niebla, punto de escurrimiento) son superiores a las del diesel, lo que significa que a bajas temperaturas los motores con biodiesel pueden tener dificultades para arrancar. Esto es debido a que en el biodiesel se forman cristales sólidos, básicamente de grasas saturadas, que pueden bloquear los conductos de combustible. Igualmente a temperaturas relativamente bajas, la viscosidad del combustible también se incrementa, pudiendo causar estrés en las bombas de combustible y el sistema de inyección.

Estas propiedades de flujo a bajas temperaturas dependen de la materia prima con la que se fabricó el biodiesel, siendo los aceites con ácidos grasos saturados los que más dificultad presentan. Por tal motivo, el biodiesel hecho de aceite de girasol o de colza, poseen menores puntos de fusión, lo que no sucede con el biodiesel proveniente de grasas animales, aceites reciclados o de aceite de palma. Este es uno de los mayores problemas que se encuentra a la hora de decidir el uso de biodiesel como combustible en estaciones de invierno o en zonas de temperaturas bajas, aunque se puede corregir agregando aditivos anticongelantes, como se acostumbra con el diesel en algunos casos [34, 37, 63, 89]. En este sentido la norma UNE EN 14214 permite adicionar aditivos para mejorar el POFF y la estabilidad a la oxidación.

El valor requerido depende del país, de acuerdo al clima y de la estación del año, Para el POFF la norma europea EN 14214 en España establece un mínimo permitido de 0°C en verano y de -10°C en invierno (Real Decreto 1700/2003, de 15 de diciembre) [145]. La norma americana equivalente es la ASTM D2500 pero se le denomina el “punto de turbidez” o “punto de nube” (Cloud Point), y obliga sólo a reportarlo. El punto de nube es la temperatura a la cual se empiezan a formar cristales en el combustible.

Otra propiedad que establece el comportamiento de un fluido a bajas temperaturas es el “Punto de vertido” (Pour point), y es la menor temperatura a la cual el combustible aún fluye (se derrama) de un contenedor. Corresponde a la menor temperatura a la cual el combustible puede ser bombeado.

1.6.3.22. Cold Soak filterability ASTM 6217 (ANEXO A1 de D6751)

Una reciente actualización de la ASTM D6751 introduce una nueva norma (Anexo A1) que está diseñada para detectar la presencia de precipitados que se forman

por encima del Punto de Nube en el combustible; este método es llamado “Cold Soak Filtration”[146, 147].

Se define como el tiempo en segundos que necesita el biodiesel frío para pasar a través de dos filtros de 0.8 μm . La cantidad de partículas recogidas en el filtro se expresa en mg/L. El máximo valor aceptado son 360 segundos. El B100 utilizado para mezclas con diesel se espera que funcione satisfactoriamente a temperaturas por debajo de -12°C y que cumpla con un límite máximo “Cold Soak filterability” de 200 s.

Los componentes menores en el biodiesel pueden incluir tocoferoles, fosfolípidos, esteril glucósidos, clorofilas, vitaminas e hidrocarburos solubles en grasas (tales como alcanos, escualenos, carotenos e hidrocarburos policíclicos aromáticos). Las cantidades de estos componentes depende de la materia prima a partir de la cual se prepara el biodiesel, cómo es purificado y el grado de procesamiento del aceite antes de la transesterificación. Muchos componentes menores, tales como los tocoferoles, pueden ser beneficiosos y servir como antioxidantes. Los carotenos, por otro lado son sensibles a la luz y catalizan la oxidación [62].

La presencia de esteril glucósidos (también llamados esterol glucósidos, esteril glicósidos, esterol glicósidos o fitoesteroles) en el biodiesel ocasionan problemas para operar a bajas temperaturas por debajo del punto de nube (Cloud Point). Estos precipitan después de la producción del biodiesel y producen fallas en el motor debido al taponamiento de los filtros. Si se presentan en concentraciones suficientes, después de un tiempo, precipitan y forman sólidos por encima del punto de nube del combustible.

Este problema es más común en el biodiesel basado en aceites de palma y soja. Estos precipitados forman una capa delgada o se depositan en el fondo de los tanques de almacenamiento. Los esteril glucósidos pueden ser determinados por cromatografía de gases o por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) [138, 139].

1.6.3.23. Destilación (ASTM D1160)

Esta norma establece los límites de las proporciones respectivas de las cantidades recuperadas por condensación cuando se destila el diesel o el biodiesel. La norma indica la temperatura máxima a la que se debe evaporar el combustible a unas condiciones de presión y temperaturas dadas. Un combustible tiene tres franjas de compuestos bien definidas [32]:

- Los que destilan a temperaturas bajas que son los que caracterizan el momento de la arrancada y calentamiento del motor
- Los que destilan a temperaturas intermedias que son los compuestos que caracterizan la reacción del motor
- Y los que destilan a mayor temperatura que son los más pesados que determinan la potencia que pueden generar este combustible

La curva de destilación señala el porcentaje de combustible que se evapora a determinada temperatura (T vs % v/v). El biodiesel tiene prácticamente un punto de destilación que se ubica en el rango más alto de la curva del diesel. Este parámetro se incorpora para controlar que el combustible no haya sido contaminado con materiales de mayor punto de evaporación [95].

Aunque para el biodiesel la norma europea no aplica la norma, sirve para verificar mediante experimentación si las mezclas con diesel la cumplen. La norma americana ASTM D6751 establece un máximo de 360°C para una temperatura de destilación del 90% v/v de combustible recuperado. Análogamente la norma ASTM D86 que rige para mezclas permite un máximo de 343°C para el mismo porcentaje recuperado.

1.6.3.24. Lubricidad

La medida de la lubricidad para el diesel se realiza mediante un equipo con movimiento alternativo de alta frecuencia (HFRR). La muestra a analizar se coloca en un recipiente a la temperatura del ensayo. Una bola de acero sujeta en un péndulo vertical, aplica una carga sobre una placa fija horizontal. La bola del ensayo oscila con una frecuencia y longitud determinadas, manteniendo la superficie de contacto con la placa totalmente sumergida en el recipiente que contiene el fluido. La diferencia en el peso (o el diámetro) de la bola desgastada es una medida de la lubricidad del fluido.

Si bien la normativa no exige la determinación de la lubricidad, podría hallarse de la misma manera al diesel. El biodiesel aumenta considerablemente la lubricidad del diesel debido a su bajo contenido de azufre [43, 95].

1.7. OBJETIVOS DE ESTA TESIS

El primer objetivo de esta tesis es evaluar y seleccionar las mejores condiciones para producir biodiesel (a nivel de laboratorio en un reactor batch) a partir de aceite crudo, desgomado o preesterificado de palma y de un aceite de cocina reciclado, de manera tal que se maximice su contenido en FAME y se disminuyan las pérdidas durante el proceso global.

El segundo objetivo es diseñar un reactor tubular (dispuesto en forma helicoidal) con el cual se pueda transesterificar el aceite de palma y el aceite reciclado en forma continua, para obtener un biodiesel de igual o mayor pureza (en % FAME) que el obtenido con el proceso batch y en el menor tiempo de residencia posible.

Los objetivos específicos relacionados con los objetivos generales son:

- ☑ Caracterizar las materias primas (aceites crudo, desgomado, preesterificado de palma colombiano y aceite reciclado en la provincia de Tarragona).
- ☑ Pretratar el aceite crudo de palma (desgomar y preesterificar), estableciendo unas condiciones apropiadas para el desgomado y el preesterificado, con base en experiencias adquiridas, pruebas preliminares y recomendaciones hechas por la literatura.
- ☑ Determinar las mejores condiciones de la transesterificación a partir de los aceites crudo, desgomado y preesterificado de palma, como también del aceite reciclado. En cada caso determinar su concentración de FAME y su rendimiento teniendo en cuenta sus pérdidas por el pretratamiento y la transesterificación.
- ☑ Comparar y seleccionar las condiciones que produzcan en cada caso un biodiesel con mayor contenido de metilésteres y con menores pérdidas durante el proceso.
- ☑ Caracterizar los biodiesel obtenidos a las mejores condiciones (en el caso del aceite de palma y del aceite reciclado) de acuerdo a la norma Europea 14214.
- ☑ Diseñar y construir un reactor helicoidal para la producción continua de biodiesel.
- ☑ Experimentar y evaluar la composición del biodiesel de aceite reciclado y el de aceite preesterificado de palma producido con el reactor helicoidal para compararlo con el obtenido en el reactor batch.

1.8. LINEAMIENTOS

Esta tesis está dividida en tres partes principales, cada una de las cuales se analiza en capítulos separados.

El Capítulo 2 presenta un estudio experimental llevado a cabo con el objetivo de comparar y optimizar la producción de biodiesel a nivel de laboratorio, mediante una metanólisis básica de aceite de palma. Los experimentos se realizaron variando la relación molar de metanol:aceite y la cantidad de catalizador (NaOH) usada, así como el pretratamiento aplicado al aceite, usando entonces aceite crudo, desgomado (con ácido fosfórico), o preesterificado (con un catalizador ácido como el ácido sulfúrico). El mejor biodiesel producido fue analizado de acuerdo a la norma estándar europea UNE 14214 para evaluar su calidad global.

El Capítulo 3 utiliza un aceite reciclado y pretratado para comparar una transesterificación convencional con una transesterificación de forma continua en un reactor tubular nunca antes utilizado para producir biodiesel. Este reactor tubular hace que los reactivos (aceite, metanol e hidróxido de sodio) fluyan a través de una tubería dispuesta en forma helicoidal sumergida en un baño calefactor a 60°C. Este reactor dispone de cinco salidas distribuidas no uniformemente que permiten tomar muestras a diferentes tiempos de reacción. Tanto el aceite reciclado, como el biodiesel obtenido son caracterizados y analizados de acuerdo a las normas europeas UNE EN14214 para biodiesel. Con el objetivo de mejorar la calidad del biodiesel obtenido, se aplicaron variaciones al sistema helicoidal antes mencionado tales como la incorporación de un micro-mezclador estático y el suministro energético en forma de ultrasonidos provenientes del mismo baño calefactor.

En el Capítulo 4 se unifican las experiencias adquiridas en los anteriores capítulos para producir biodiesel de aceite de palma con el reactor helicoidal teniendo en cuenta los logros y los aspectos por corregir en el reactor. Se hace un estudio más detallado de la optimización del biodiesel producido del aceite preesterificado en el Capítulo 2 para elegir las condiciones más convenientes para el funcionamiento del nuevo reactor. De igual manera se analiza la variación de la composición del biodiesel obtenido en diferentes tiempos de residencia.

1.9. BIBLIOGRAFÍA

1. Mohedano, J.E. (2009). *Energía e Historia: Pocos recursos y muchos residuos*. Red Científica. <http://www.redcientifica.com/doc/doc200210070300.html>. Consultado en Septiembre 2009.
2. Altshuler, J. (2007). *La energía y el hombre*. <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia23/HTML/articulo09.htm>. Consultado en Septiembre 2009.
3. Feliu, G., Sudrià, C. (2007) *Introducción a la historia económica mundial*. Valencia: Universitat de Valencia. p. 552.
4. Bustelo, F. (1994) *Historia Económica*. Madrid: Editorial Complutense. p. 382.
5. Wauquier, J.P. (2004) *El Refino del Petróleo*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. p. 462.
6. CDIAC. (2009). *Carbon Dioxide Information Analysis Center: Global Fossil-Fuel Carbon Emissions- Graphics*. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/glo.html>. Consultado en Diciembre 2009.
7. EIA. (2009). *U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2009*. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>. Consultado en Diciembre 2009.
8. Mieres, F. (1989) *En la nueva era del petróleo: problemas y perspectivas*. México: Universidad Nacional Autónoma de México. p. 344.
9. Menéndez, E.P. (1997) *Las energías renovables*. Madrid: Los libros de la Catarata. p. 237.
10. Marzo, M. (2006) *¿Un mundo sin petróleo?* Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
11. Figueroa, E. (2006) *El comportamiento económico del mercado del petróleo*. Madrid: Díaz de Santos. p. 283.
12. CMNUCC. (1994). *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/convsp.pdf>. Consultado en Noviembre 2009.
13. Rahmstorf, S. (2009) *Cambio climático debido a los gases de efecto invernadero: ¿cuánto tiempo nos queda?* En *Dossier Diario La Vanguardia (España)*. p. 114.
14. Stern. (2006). *Stern Review on the Economics of Climate Change*. http://www.hm-treasury.gov.uk/d/stern_shortsummary_spanish.pdf.

15. IPCC. (2007). *El cambio climático. Informe de síntesis. Panel Intergubernamental de Cambio Climático*. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf. Consultado en Diciembre 2009.
16. EIA. (2006). *U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2006*. [http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/aeo06/pdf/0383\(2006\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/aeo06/pdf/0383(2006).pdf). Consultado en Diciembre 2009.
17. CDIAC. (2009). *Carbon Dioxide Information Analysis Center: Fossil-Fuel CO₂ Emissions*. http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.html. Consultado en Diciembre 2009.
18. Muñoz, M.C. (2009) *La cumbre de Copenhague*. En *Dossier Diario La Vanguardia (España)*. p. 114.
19. UNFCCC. (2009). *UN Climate Change Conference in Copenhagen COP15/CPM. December 2009*. http://unfccc.int/meetings/cop_15/items/5257.php. Consultado en Enero 2010.
20. COP15. (2009). *Decision CP.15. Copenhagen Accord*. http://www.denmark.dk/NR/rdonlyres/C41B62AB-4688-4ACE-BB7B-F6D2C8AAEC20/0/copenhagen_accord.pdf. Consultado en Enero 2010.
21. Fonseca, C. (2007). *Biocombustibles sostenibles para Colombia*. http://planea.utp.edu.co/PDI_2007-2019/Documentos/C_Material_Comunicacion/Jornadas_Trabajo/Biocombustibles_Sostenibles_Colombia.pdf. Consultado en Noviembre 2009.
22. Ballesteros, M. (2008). *Los Biocarburantes*. http://imagenes.racc.es/pub/ficheros/adjuntos/adjuntos_mercedes_ballesteros_jzq_ed94ed27.pdf. Consultado en Octubre de 2009.
23. Ballesteros, I., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M.J., Oliva, J.M., Sáez, F. (2008) *Dilute sulfuric acid pretreatment of cardoon for ethanol production*. *Biochemical Engineering Journal* 42 (1): p. 84-91.
24. Ballesteros, I., Oliva, J.M., Negro, M.J., Manzanares, P., Ballesteros, E. (2002) *Proceso de sacarificación y fermentación simultáneas para la conversión de la fracción celulósica del residuo de la extracción del aceite de oliva en etanol*. *Grasas y Aceites* 53 (3): p. 282-288.
25. Castro, P., Coello, J., Castillo, L. (2007) *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú*. Perú: Soluciones Prácticas -ITDG. p. 173.
26. Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., de Castro, M.D.L., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009) *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. *Energy & Fuels* 23: p. 2325-2341.

27. Avellaneda, F. (2007). *Los Biocombustibles. Desafío Inteligente para Países en Desarrollo*. http://www.revistavirtualpro.com/files/ED01_200707.pdf. Consultado en
28. NBB. (2009). *National Biodiesel Board*. <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>. Consultado en Enero 2009.
29. Agarwal, A.K. (2007) *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (3): p. 233-271.
30. EPA. (2002). *U.S. Environmental Protection Agency: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust . United States*. http://www.westfield-bus.org/documents/Biodeisel_EPA_Report.pdf. Consultado en Octubre 2009.
31. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009) *Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diesel engine*. *Fuel* 88 (4): p. 725-731.
32. Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M. p.
33. EBB. (2009). *European Biodiesel Board*. <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>. Consultado en Enero 2009.
34. Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. USA: AOCS Press. p.
35. Girard, P., Fallot, A. (2006) *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. *Energy for Sustainable Development* 10 (2): p. 92-108.
36. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Petróleo crudo Brent*. <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=petroleo-crudo-brent&meses=120>. Consultado en Diciembre 2009.
37. Majer, S., Mueller-Langer, F., Zeller, V., Kaltschmitt, M. (2009) *Implications of biodiesel production and utilisation on global climate - A literature review*. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (8): p. 747-762.
38. CIEMAT. (2006). *Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. Análisis de ciclo de vida de combustibles alternativos para el transporte*. http://www.energiasrenovables.ciemat.es/adjuntos_documentos/Analisis%20de%20Ciclo.%20biodiesel.pdf. Consultado en Diciembre de 2008.
39. Singh, S.P., Singh, D. (2010) *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (1): p. 200-216.

40. Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C.P. (2010) *Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication*. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (3): p. 555 - 559.
41. do Nascimento, M.A.R., Silva Lora, E.E., Sierra Ramírez, G.A., Rendón, M.A. (2006) *El biodiesel de palma como combustible para microturbinas a gas: una evaluación experimental*. *Biomassa & Energía* 3 (2): p. 73-82.
42. Van Gerpen, J. (2005) *Biodiesel processing and production*. *Fuel Processing Technology* 86 (10): p. 1097-1107.
43. Demirbas, A. (2007) *Importance of biodiesel as transportation fuel*. *Energy Policy* 35 (9): p. 4661-4670.
44. Pasqualino, J.C., Montané, D., Salvadó, J. (2006) *Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels*. *Biomass and Bioenergy* 30 (10): p. 874-879.
45. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2008) *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends*. *Fuel* 87 (10-11): p. 2069-2075.
46. Diaz, M.A.L. (2005) *El biodiesel una alternativa al transporte*. 1ª Edición ed. España: Ediciones MADU S.A. p.
47. Mittelbach, M., Schober, S. (2003) *The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel*. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80 (8): p. 817-823.
48. Wassell, C.S., Dittmer, T.P. (2006) *Are subsidies for biodiesel economically efficient?* *Energy Policy* 34 (18): p. 3993-4001.
49. Frondel, M., Peters, J. (2007) *Biodiesel: A new Oildorado?* *Energy Policy* 35 (3): p. 1675-1684.
50. GRFA. (2009). *GHG Emission reductions from world biofuel production and use*. *Global Renewable Fuels Alliance*.
http://www.globalrfa.org/pdf/120809_final_report_ghg_emissions_biofuels_1.pdf. Consultado en Noviembre 2009.
51. EBB. (2009). *European Biodiesel Board. Press Release. 2008-2009*. <http://www.ebb-eu.org/EBBpressreleases/EBB%20press%20release%202008%20prod%202009%20cap%20FINAL.pdf>. Consultado en Diciembre 2009.
52. Tomei, J., Upham, P. (2009) *Argentinean soy-based biodiesel: An introduction to production and impacts*. *Energy Policy* 37 (10): p. 3890-3898.
53. APPA. (2009). *Asociación de Productores de Energías Renovables*.
<http://www.acbiodiesel.net/docs/news/appaAbr09.pdf>. Consultado en Diciembre 2009.

54. Renovables, I. (2009). *Biodiesel. Presente y Futuro. Infinita Renovables*.
<http://www.infinitarenovables.es/noticia.php?id=56>. Consultado en Diciembre 2009.
55. Ecopetrol. (2005). *Empresa Colombiana de petróleos. Estadísticas de la industria petrolera*.
<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/estadisticas2005/colombiaencifras/colombiaencifras.htm>. Consultado en Diciembre 2009.
56. Ecopetrol. (2009). *Empresa Colombiana de petróleos. Estadísticas de ventas nacionales*.
<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=36&conID=35299>. Consultado en Diciembre 2009.
57. CONPES. (2008). *Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia*.
http://www.fedebiocombustibles.com/files/Conpes_3510.pdf. Consultado en Diciembre 2009.
58. USDA. (2009). *Oilseeds: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 12-09*.
<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/December/oilseedsfull12-09.pdf>. Consultado en Noviembre 2009.
59. Fedebiocombustibles. (2009). *Federación Nacional de Biocombustibles. Plantas productoras de biodiesel*. <http://www.fedebiocombustibles.com/v2/nota-web-id-271.htm>. Consultado en Diciembre 2009.
60. Johnston, M., Holloway, T. (2007) *A Global Comparison of National Biodiesel Production Potentials*. *Environmental Science & Technology* 41 (23): p. 7967-7973.
61. IPM. (2007). *Sustainable production of biomass: Testing framework for sustainable biomass. Energy Transition's Interdepartmental Programme Management*.
<http://cgse.epfl.ch/webdav/site/cgse/shared/Biofuels/April2007ReportNL.pdf>. Consultado en Diciembre 2009.
62. Moser, B. (2009) *Biodiesel production, properties, and feedstocks*. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45 (3): p. 229-266.
63. Canakci, M., Sanli, H. (2008) *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35 (5): p. 431-441.
64. ITGA. (2007). *Manual del cultivo de colza de otoño. Instituto Técnico y de Gestión Agrícola*.
http://www.itga.com/docs/Folletocolzadeotono2008_navarra%280%29.pdf. Consultado en Noviembre 2009.

65. Iriarte, L.B. (2005). *El cultivo de colza en Argentina*.
<http://www.inta.gov.ar/ediciones/idia/oleaginosa/colza01.pdf>. Consultado en
Noviembre 2009.
66. Fernandez Madrid, J. (2009). *Colza Tecnología de cultivo*.
http://www.imd.uncu.edu.ar/contenido/skins/www_imd/download/20%20-%20Inza.pdf. Consultado en
Noviembre 2009.
67. Kimber, D.S., McGregor, D.I. (1995) *The species and their origin, cultivation and world production*. En *Brassica oil seeds. Production and Utilization*. 1995, Kimber and D.I. McGregor Eds.: Wallingford, Oxon, UK. p. 416.
68. Rashid, U., Anwar, F. (2008) *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*. Fuel 87 (3): p. 265-273.
69. USDA. (2009). *Oilseeds: World Markets and Trade*. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 11-09.
<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/November/oilseedsfull1109.pdf>
. Consultado en Noviembre 2009.
70. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Rapeseed oil*.
<http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rapeseed-oil&months=12>. Consultado en
Diciembre 2009.
71. ASAGIR. (2008). *Asociación Argentina de Girasol*.
http://www.asagir.org.ar/asagir2008/news_detail.asp?id=85. Consultado en
Noviembre 2009.
72. Díaz Zorita, M., Duarte, G.A., Plante, E. (2004). *El cultivo de Girasol*.
http://www.asagir.org.ar/Publicaciones/cuadernillo_web.pdf. Consultado en
Noviembre 2009.
73. Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S. (2008) *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis*. Biomass & Bioenergy 32 (12): p. 1202-1205.
74. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. Fuel 87 (17-18): p. 3572-3578.
75. Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J. (2007) *Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils*. Fuel 86 (16): p. 2596-2602.
76. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Sunflower oil*.
<http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=sunflower-oil&months=12>. Consultado en
Diciembre 2009.

77. Tobar Torres, D.B. (2008). *Determinación y comparación de proteínas y grasas de la leche de soja*. http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/06/06_2640.pdf. Consultado en Diciembre 2009.
78. Infoagro. (2009). *El cultivo de la soja*. <http://www.infoagro.com/herbaceos/industriales/soja.htm>. Consultado en Noviembre 2009.
79. Piquer Vidal, F.J. (2003). *Haba de soja y derivados. Composición y estructura*. http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/93CAP_9.pdf. Consultado en Diciembre 2009.
80. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Soybean oil*. <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=soybean-oil&months=12>. Consultado en Diciembre 2009.
81. Killmann, W. (2001). *Food and Agriculture Organization of the United Nations. Forestry Department. "Forest plantations thematic papers"*. <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/006/ac126e/ac126e00.pdf>. Consultado en Noviembre 2009.
82. FEDEPALMA. (2009). *The oil palm. Federación Nacional de Cultivadores de palma de aceite en Colombia*. http://www.fedepalma.org/oil_palm.htm. Consultado en Noviembre 2009.
83. Rica, M.d.A.y.G.d.C. (2008). *Cultivo e industria de la palma aceitera (Elaeis guineensis)*. http://www.mag.go.cr/biblioteca_virtual_ciencia/tec_palma.pdf. Consultado en Julio 2008.
84. CORPODIB. (2005). *Evaluación de las variedades más promisorias para la producción de aceite vegetal y su potencial implementación en Colombia. Corporación para el desarrollo industrial de la biotecnología y producción limpia*. <http://www.si3ea.gov.co/si3ea/documentos/documentacion/Biodiesel/Capitulo%202.pdf>. Consultado en Diciembre 2008.
85. Gibon, V., De Greyt, W., Kellens, M. (2007) *Palm oil refining*. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109 (4): p. 315-335.
86. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Palm oil*. <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=aceite-de-palma&meses=12>. Consultado en Diciembre 2009.
87. FEDEPALMA. (2009). *Balance económico del sector palmero colombiano en el primer semestre de 2009. Federación Nacional de Cultivadores de palma de aceite en Colombia*. http://www.fedepalma.org/documen/2009/Bol_Eco_Semestral2009.pdf. Consultado en Noviembre 2009.

88. Leevijit, T., Tongurai, C., Prateepchaikul, G., Wisutmethangoon, W. (2008) *Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production*. *Bioresource Technology* 99 (1): p. 214-221.
89. Benjumea, P., Agudelo, A., Cano, G.J. (2004) *Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para producción de biodiesel*. *Scientia et Technica* 10 (24): p. 169-174.
90. Georgogianni, K.G., Kontominas, A.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., Gergis, V. (2008) *Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel*. *Energy & Fuels* 22 (3): p. 2110-2115.
91. Lu, H., Liu, Y., Zhou, H., Yang, Y., Chen, M., Liang, B. (2009) *Production of biodiesel from Jatropha curcas L. oil*. *Computers & Chemical Engineering Chemical Products: From conceptualization to commercialization* 33 (5): p. 1091-1096.
92. Naik, M., Meher, L.C., Naik, S.N., Das, L.M. (2008) *Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil*. *Biomass & Bioenergy* 32 (4): p. 354-357.
93. Da Silva, N.D., Maciel, M.R.W., Batistella, C.B., Filho, R.M. (2006) *Optimization of biodiesel production from castor oil*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 130 (1-3): p. 405-414.
94. Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009) *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. *Energy & Fuels* 23 (5): p. 2325-2341.
95. Pasqualino, J. (2006) *Cynara Cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*. Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain.
96. Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tejedor, A. (2002) *Biodiesel fuels from vegetables oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. oil with ethanol*. *Energy & Fuels* 16: p. 443-450.
97. Kaya, C., Hamamci, C., Baysal, A., Akba, O., Erdogan, S., Saydut, A. (2009) *Methyl ester of peanut (Arachis hypogea L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production*. *Renewable Energy* 34 (5): p. 1257-1260.
98. Li, S., Wang, Y., Dong, S., Chen, Y., Cao, F., Chai, F., Wang, X. (2009) *Biodiesel production from Eruca Sativa Gars vegetable oil and motor emissions properties*. *Renewable Energy* 34 (7): p. 1871-1876.
99. Canakci, M., Van Gerpen, J. (2001) *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. *Transactions of the ASAE* 44 (6): p. 1429 - 1436.

100. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2008) *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*. Fuel Processing Technology 89 (8): p. 740-748.
101. Haas, M.J. (2005) *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock*. Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1087-1096.
102. Predojevic, Z.J. (2008) *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel 87 (17-18): p. 3522-3528.
103. Enweremadu, C.C., Mbarawa, M.M. (2009) *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (9): p. 2205-2224.
104. Bansal, G., Zhou, W., Tan, T., Neo, F., Lo, H. (2009) *Analysis of trans fatty acids in deep frying oils by three different approaches*. Food Chemistry 116 (2): p. 535-541.
105. Phan, A.N., Phan, T.M. (2008) *Biodiesel production from waste cooking oils*. Fuel 87 (17-18): p. 3490-3496.
106. Meng, X., Chen, G., Wang, Y. (2008) *Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test*. Fuel Processing Technology 89 (9): p. 851-857.
107. Wu, Y., Lin, Y., Chang, C. (2007) *Combustion characteristics of fatty acid methyl esters derived from recycled cooking oil*. Fuel 86 (17-18): p. 2810-2816.
108. 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: p. 3023-3027.
109. Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S. (2003) *Methanolysis of used frying oil*. Fuel Processing Technology 81 (1): p. 1-6.
110. Mittelbach, M. (2004) *Fatty acid methyl esters from animal fat as oleochemical feedstock*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 227: p. 049.
111. Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S. (2010) *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (1): p. 217-232.
112. Lawson, H. (1994) *Aceites y grasas alimentarios -Tecnología, utilización y nutrición*. Zaragoza: Editorial Acribia. p. 333 pp.
113. Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. (2002) *Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols*. Journal of the American Oil Chemists Society 79 (10): p. 947-953.

114. Ong, K.K., Fakhru'l-Razi, A., Baharin, B.S., Hassan, M.A. (1999) *Degumming of crude palm oil by membrane filtration*. *Artificial Cells Blood Substitutes and Immobilization Biotechnology* 27 (5-6): p. 381-385.
115. Iwuoha, C.I., Ubbaonu, C.N., Ugwo, R.C., Okereke, N.U. (1996) *Chemical and physical characteristics of palm, palm kernel and groundnut oils as affected by degumming*. *Food Chemistry* 55 (1): p. 29-34.
116. Hernandez, C., Mieres, A., Niño, Z., Pérez, S. (2007) *Efecto de la Refinación Física Sobre el Aceite de la Almendra del Corozo (Acrocomia aculeata)*. *Información Tecnológica* 18 (5): p. 59-68.
117. Nasirullah, Ramanatham, G. (2000) *Physical refining of rice bran and soybean oils*. *Journal of Food Science and Technology-Mysore* 37 (2): p. 135-138.
118. Nasirullah. (2005) *Physical refining: electrolyte degumming of nonhydratable gums from selected vegetable oils*. *Journal of Food Lipids* 12 (2): p. 103-111.
119. Aryasuk, K., Puengtham, J., Lilitchan, S., Jeyashoke, N., Krisnangkura, K. (2008) *Effects of Crude Rice Bran Oil Components on Alkali-Refining Loss*. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (5): p. 475-479.
120. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S. (2006) *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (1-2): p. 107-112.
121. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., Krause, R. (2002) *An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils*. *Transactions of the ASAE* 45 (3): p. 525 - 529.
122. Ma, F.R., Hanna, M.A. (1999) *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology* 70 (1): p. 1-15.
123. Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. (1998) *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1): p. 199 - 210.
124. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (3): p. 248-268.
125. Zhou, W.Y., Boocock, D.G.B. (2006) *Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil*. *Journal of the American Oil Chemists Society* 83 (12): p. 1041-1045.
126. Liu, X.J., Piao, X.L., Wang, Y.J., Zhu, S.F. (2008) *Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel*. *Energy & Fuels* 22 (2): p. 1313-1317.

127. Felizardo, P., Neiva Correia, M.J., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., Bordado, J.M. (2006) *Production of biodiesel from waste frying oils*. Waste Management 26 (5): p. 487-494.
128. Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N. (2009) *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*. Applied Catalysis A: General 363 (1-2): p. 1-10.
129. May, C.Y. (2004) *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*. Journal of Oil Palm Research 16 (2): p. 1-11.
130. Trakarnpruk, W., Porntangjitlikit, S. (2008) *Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties*. Renewable Energy 33 (7): p. 1558-1563.
131. Melero, J.A., Iglesias, J., Morales, G. (2009) *Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges*. Green Chemistry 11 (9): p. 1285-1308.
132. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. (2001) *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering 92 (5): p. 405 - 416.
133. Alamu, O.J., Waheed, M.A., Jekayinfa, S.O. (2008) *Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield*. Fuel 87 (8-9): p. 1529-1533.
134. Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., Gergis, V. (2008) *Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel*. Fuel Processing Technology 89 (5): p. 503-509.
135. Darnoko, D., Cheryan, M. (2000) *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society 77 (12): p. 1263-1267.
136. Stavarache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., Bandow, H. (2007) *Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification*. Ultrasonics Sonochemistry 14 (4): p. 413-417.
137. Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V., Dunn, M.L. (2008) *Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 771-776.
138. Moreau, R.A., Scott, K.M., Haas, M.J. (2008) *The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 761-770.
139. Van Hoed, V., Zyaykina, N., De Greyt, W., Maes, J., Verhe, R., Demeestere, K. (2008) *Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 701-709.

140. Slinn, M., Kendall, K. (2009) *Developing the reaction kinetics for a biodiesel reactor*. *Bioresource Technology* 100 (7): p. 2324-2327.
141. Miliarium. (2009). *Biodiesel*.
<http://www.miliarium.com/Monografias/Biocombustibles/Biodiesel/Biodiesel.a.sp>. Consultado en Noviembre 2009.
142. Narvaez, P.C., Sanchez, F.J., Godoy-Silva, R.D. (2009) *Continuous Methanolysis of Palm Oil Using a Liquid-Liquid Film Reactor*. *Journal of the American Oil Chemists Society* 86 (4): p. 343-352.
143. Assmann, G., Blasey, G., Gutsche, B., Jeromin, L., Rigal, J., Armengaud, R., Cormary, B. (1996) *Continuous process for the production of lower alkyl esters*. En *UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE GRANTED PATENT*. US5514820.
144. CEN. (2002). *European Committee for Standardization. Final draft prEN 14214*.
<http://www.acbiodiesel.net/docs/FAME%20Euro%20standard%20draft%20Oct02.pdf>. Consultado en Julio 2006.
145. MEE. (2003). *Ministerio de Economía de España. Real Decreto 1700/2003, de 15 de diciembre, por el cual se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes*.
http://www.biodieselpain.com/articulos/real_decreto_1700_2003.pdf. Consultado en Diciembre de 2009.
146. Alleman, T. (2009) *Influence of time on Cold Soak Filtration results and trace component analysis*. En *2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies*. Munich, Alemania.
147. Zyaykina, N., Echim, C., De Greyt, W., Soragna, F., Kellens, M. (2009) *Factors affecting the Cold Soak Filtration Test of biodiesel*. En *2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies*. Munich, Alemania.

CAPÍTULO 2. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN PROCESO BATCH

**Biodiesel obtenido a partir de aceite crudo, desgomado y
preesterificado usando palma africana como materia prima**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

2.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el aumento de los precios del petróleo, la disminución de las reservas de combustibles y la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ con el objetivo de limitar el calentamiento global, hacen que se enfoquen los esfuerzos a la búsqueda de fuentes alternativas de energía [1, 2]. Entre estas alternativas están los biocombustibles para motores de combustión interna [3].

El biodiesel es una excelente alternativa para contribuir a la demanda mundial energética, por lo que puede ser una fuente renovable, sustentable y segura que disminuye las emisiones de dióxido y monóxido de carbono, óxidos de azufre, así como también las de metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos y de compuestos orgánicos volátiles [4-6].

Tradicionalmente el biodiesel es obtenido de un aceite vegetal o una grasa animal el cual es sometido a una reacción química llamada transesterificación. En esta reacción, el aceite vegetal o la grasa animal reacciona en presencia de un catalizador (en este caso NaOH) con un alcohol (usualmente metanol) para dar el correspondiente alquiléster (metiléster en el caso del metanol) de la mezcla de ácidos grasos [7, 8].

La metanólisis alcalina se debe optimizar para obtener un biodiesel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo con los precios del diesel de petróleo, pero que cumpla con las especificaciones internacionales de calidad (Norma UNE 14214), para su uso como combustible en motores diesel [4, 9].

Las principales materias primas para la producción de biodiesel son los aceites de soja, girasol, canola y palma, aunque estos cultivos también tienen una gran demanda en el mercado de la alimentación. La selección de una materia prima en una región específica depende principalmente de las condiciones climáticas y de su costo en el mercado [4, 10, 11].

El principal problema del biodiesel es su precio, debido a los altos costos de las materias primas, además de los procesos necesarios de extracción, pretratamiento y transesterificación de los aceites, los cuales dependen de las características del tipo de aceite seleccionado [5, 11-13].

El cultivo de palma aceitera se caracteriza por ser el cultivo de mayor productividad por hectárea/año (ver Tabla 16). Su aceite tiene un precio bajo y estable en el mercado mundial comparado con otros aceites vegetales [14, 15].

Aceites vegetales	Producción (kg aceite/Ha/año)
Aceite de soja (<i>Glycine max</i>)	375
Aceite de girasol (<i>Helianthus annuus</i>)	800
Aceite de colza (<i>Brassica napus</i>)	1000
Aceite de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	5000

Tabla 16. Producción de cantidad de aceite/hectárea/año de diferentes cultivos oleaginosos[14].

El excelente potencial de crecimiento de su cultivo en los principales productores a nivel mundial como Indonesia, Malasia, Tailandia, Nigeria y Colombia, unido a su bajo precio (ver Tabla 11 y Figura 14 del Capítulo 1), lo hacen altamente competitivo en el mercado mundial y económicamente viable para la producción de biodiesel [16, 17].

Sin embargo, el aceite de palma presenta características particulares que lo diferencian de los demás aceites utilizados comúnmente en la obtención de biodiesel en Europa y Norteamérica. Mientras que la naturaleza química de los aceites de colza, girasol y soja es predominantemente insaturada (presencia de dobles enlaces en las moléculas), el aceite de palma posee ácidos grasos saturados e insaturados en proporciones aproximadamente iguales, que producen valores altos del punto de obstrucción de filtro frío (+11°C) y puntos de nube (+13°C) en el biodiesel [14]. Estos valores impiden su utilización en temporadas invernales pero son muy apropiados en verano o en países tropicales [18].

Por otro lado el aceite crudo se caracteriza por un alto contenido de ácidos grasos libres, además de contener sustancias mucilaginosas disueltas o suspendidas que causan problemas en la eficiencia y la calidad del biodiesel por catálisis alcalina. De esta manera es necesario un pretratamiento (refinado) del aceite para disminuir su alta acidez y eliminar impurezas antes de la transesterificación.

Generalmente el proceso de refinamiento de los aceites para fines comestibles comprende las etapas de desgomado, neutralizado, blanqueado y desodorizado, que producen pérdidas importantes de aceite y formación de emulsiones en cada etapa del proceso [19]. Para algunos aceites crudos con alto contenido de ácidos grasos libres

(AGL o FFA en inglés) estas pérdidas pueden llegar hasta un 50% o incluso más [20], además de producir grandes volúmenes de aguas residuales contaminantes.

La cuantificación y disminución de estas pérdidas es fundamental para la economía del proceso y deben tenerse en cuenta a la hora de cuantificar el rendimiento de la transesterificación (g de biodiesel producido/g aceite crudo utilizado). Algunos estudios se han hecho sobre la transesterificación del aceite de palma pero utilizan el aceite refinado como base de cálculo, los cuales reportan rendimientos superiores al 96% pero no tienen en cuenta las pérdidas por dicho refinado [21-23].

El rendimiento del producto está definido como el porcentaje en masa del producto final (transesterificado, purificado y seco) relacionado a la masa inicial de aceite crudo utilizado (antes de cualquier pretratamiento). La pureza del biodiesel producido está indicada por porcentaje en masa de los metilésteres (FAME) en el producto final después de la purificación [24].

La calidad y la eficiencia del producto final (biodiesel) dependen del proceso elegido de refinado del aceite, el cual depende de la calidad del aceite crudo, en particular de su acidez. Por ello se debe disminuir el contenido de AGL por debajo del 3% [25, 26] lo cual se puede lograr con una catálisis ácida (preesterificación) [27]. También es importante remover los fosfátidos, razón por la cual en este caso el desgomado es una buena opción [28]. El desgomado es un método simple utilizado para eliminar impurezas del aceite, el cual se basa en la floculación o la coagulación de las sustancias mucilaginosas disueltas o suspendidas, generalmente fosfátidos hidratables, los cuales se separan posteriormente del aceite [29, 30].

La preesterificación por catálisis ácida es el método más comúnmente usado cuando se utilizan aceites reciclados, grasas animales o aceites con alto contenido de AGL. La preesterificación depende de la cantidad de catalizador, el tiempo de reacción y el contenido de AGL en el aceite [31].

Por estas razones este capítulo se enfoca en encontrar un pretratamiento simple, único y apropiado para el aceite crudo de palma que reduzca las pérdidas de aceite y que a la vez influya favorablemente en la cantidad de producto final sin afectar su calidad. Este estudio experimental fue hecho a escala de laboratorio, orientado a la optimización de la producción de biodiesel a partir de la metanólisis básica del aceite de palma, en el cual se comparan los rendimientos y el contenido en FAME de la transesterificación del aceite crudo, así como dos tipos de pretratamiento para este aceite, un desgomado con ácido fosfórico y un preesterificado (catálisis ácida) con ácido sulfúrico.

2.2. METODOLOGÍA

2.2.1. Caracterización de la materia prima (aceite crudo de palma)

El aceite crudo de palma (ACP) fue obtenido de la empresa PALMALLANO S.A (Departamento del Meta, Colombia). Se procedió a caracterizarlo de acuerdo a las siguientes normas:

La acidez de los aceites se determinó mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal. El experimento consiste en una titulación ácido base, en el cual el índice de acidez se expresa en mg de KOH necesarios para neutralizar un gramo de aceite. La materia insaponificable fue hallada mediante la norma UNE EN ISO 18609 - Método con extracción de hexano. La materia insaponificable se expresa como porcentaje en masa de materia insaponificable de la muestra. El índice de yodo se determinó con la norma UNE EN ISO 3961, y el resultado se expresa en g de yodo absorbidos por 100 g de muestra. La densidad y la viscosidad fueron determinadas con la norma UNE-55005 y UNE EN ISO 3104, respectivamente. La viscosidad de los aceites fue necesario medirla a 60°C de temperatura para evitar obstrucciones en el capilar del viscosímetro de Oswald debido a la formación de cristales de estearina a 40°C. La cantidad de agua (en ppm) se midió siguiendo la norma UNE EN ISO 12037.

2.2.2. Montaje experimental

Para las reacciones de transesterificación, desgomado y preesterificación, se utilizó un reactor de vidrio con reflujo en el cual fue posible controlar la temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$) y la agitación, evitando las pérdidas de alcohol y observando la evolución de la reacción (ver Figura 25).

En cada experimento, aproximadamente 35 g de aceite de palma líquido, previamente secado a 110°C, fueron transferidos a un erlenmeyer de vidrio (250 mL). Este reactor fue introducido en un baño de agua que estaba sobre una placa calefactora equipada con un agitador magnético.

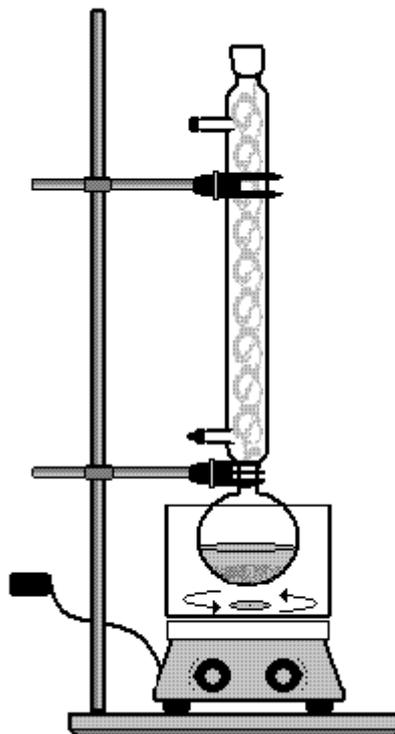


Figura 25. Reactor equipado con reflujo y agitación magnética.

2.2.3. Pretratamiento del aceite

2.2.3.1. Desgomado del aceite crudo de palma

En el mismo reactor descrito anteriormente se calienta el ACP a una temperatura de 50°C con agitación magnética, agregándole lentamente una solución acuosa de ácido fosfórico equivalente al 5% p/p del aceite. La mezcla se calienta a 70°C durante 30 minutos [28]. La mezcla se deja decantar en un embudo de separación y se retira la fase acuosa inferior. La fase superior se lava con agua destilada (tres veces), luego se seca a 105°C (90 minutos), se enfría, se pesa y se almacena en frascos de vidrio ámbar. Una vez terminado este proceso el aceite desgomado de palma (**ADP**) queda disponible para su posterior análisis y también para la transesterificación.

2.2.3.2. Preesterificación del aceite crudo de palma (esterificación ácida)

En el mismo reactor descrito anteriormente se calienta el ACP a una temperatura de 60°C con agitación magnética. Se le adiciona metanol muy lentamente hasta tener una relación molar metanol:aceite 6:1, utilizando ácido sulfúrico como catalizador (0.6% p/p de aceite). La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60°C durante 60 minutos y agitación constante [31].

Después de reaccionar, se deja decantar la mezcla en un embudo de separación y se retira la fase superior. El aceite preesterificado (fase inferior) se lava con agua destilada (tres veces), luego se seca a 110°C (90 minutos), se enfría, se pesa y se almacena en frascos de vidrio ámbar. Una vez terminado este proceso el aceite preesterificado de palma (APP) queda disponible para su posterior análisis y también para la transesterificación. Todos los pretratamientos y los análisis fueron hechos por duplicado.

2.2.4. Producción de biodiesel

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, agitación, presión, tiempo de reacción, el contenido de humedad y de ácidos grasos libres [14, 25, 26, 32].

La reacción de transesterificación fue llevada a cabo utilizando cada uno de los tres tipos de aceites (ACP, ADP y APP) en las condiciones de reacción que aparecen en la Tabla 17.

Relación molar metanol:aceite	6:1	9:1	12:1
Concentración másica de NaOH (% p/p)	0.6/ 1.0		
Temperatura (°C)	60		
Tiempo de reacción (min)	90		

Tabla 17. Condiciones experimentales para la transesterificación de los aceites ACP, ADP y APP.

La mezcla formada por la solución de alcohol (metanol, 99.5% v/v grado analítico) junto con el catalizador (NaOH 99%), fue vertida en el balón junto con el aceite. Los experimentos se realizaron utilizando aceite crudo, desgomado y preesterificado de palma. El reactor fue calentado bajo reflujo a las diferentes condiciones experimentales (ver Tabla 17). Cuando se alcanzó el tiempo de reacción (90 minutos), se detuvo la reacción y se dejó reposar en un embudo de decantación (100 mL) durante un mínimo de 12 horas (para garantizar la separación de las fases), dentro de una estufa a 40°C.

La fase inferior (mezcla de glicerina residual y sales) se separó, registrando su peso, dejando en el embudo la fase superior (conteniendo el biodiesel) para proceder a su lavado. El biodiesel se lavó tres veces con agua acidulada (H_3PO_4) y finalmente dos veces con agua destilada. El biodiesel limpio se centrifuga y se seca durante dos horas (en la estufa a 110°C) para luego enfriarlo a temperatura ambiente, pesarlo y almacenarlo en frascos de vidrio ámbar para su posterior análisis. Todos los experimentos y los análisis fueron hechos por duplicado.

2.2.5. Análisis del biodiesel obtenido a partir de la reacción de transesterificación.

Para cada una de las muestras obtenidas de biodiesel los parámetros a analizar serán la cantidad del producto (biodiesel seco), el contenido en gramos de la fase inferior después del decantado (fase residual de glicerina) y el contenido de FAME.

Se elegirá el tipo de aceite y las condiciones óptimas de transesterificación que permitan obtener mayor rendimiento de biodiesel, con mayor contenido de metilésteres. El biodiesel obtenido a partir de estas condiciones será analizado en términos de su calidad de acuerdo a la normativa europea (UNE EN-14214), evaluando los siguientes parámetros:

- Densidad
- Viscosidad
- Contenido de metilésteres
- Contenido de monoglicéridos

- Contenido de diglicéridos
- Contenido de triglicéridos
- Contenido de glicerol libre y total
- Índice de acidez
- Índice de Yodo
- Contenido de agua
- Índice de Oxidación (Rancimat)

2.2.6. Métodos analíticos

El contenido en metilésteres fue analizado por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14103). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un inyector split/splitless, un detector FID y una columna HP-INNOWAX.

El contenido en glicerol libre y total, y en mono-, di- y triglicéridos se analizó también por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14105). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un inyector on-column, un detector FID y una columna DB-5. Cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado en el cromatógrafo.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Análisis de los diferentes tipos de aceites utilizados en la transesterificación.

2.3.1.1. Aceite crudo de palma

El aceite crudo de palma presenta un color rojo anaranjado muy fuerte, debido al alto contenido en carotenoides, ya que posee ácidos grasos saturados e insaturados en proporciones aproximadamente iguales. Como consecuencia de su naturaleza química, el aceite de palma, a temperaturas por debajo de los 25°C, se separa naturalmente en

dos fases conocidas como *Oleína* (la más fluida y menos densa) y la *Estearina* de apariencia semisólida.

En la Tabla 18 se presentan las principales propiedades obtenidas para los diferentes tipos de aceite.

Las propiedades encontradas del ACP en general coinciden con las referidas por Mittelbach et al. [14]. Sin embargo el rango de acidez es ligeramente más bajo que el reportado, lo cual es normal ya que este índice varía incluso en un mismo aceite dependiendo de su lugar de origen, la calidad del aceite, el tiempo de haber sido extraído de la semilla y las condiciones de almacenamiento [33].

Propiedad del aceite	Norma UNE-EN	ACP*	ADP*	APP*
Densidad (g/cm ³)	ISO 55005	0.920	0.919	0.918
**Viscosidad cinemática a 60°C (mm ² /s)	ISO 3104	11.45	15.71	13.19
Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	ISO 660	4.7	5.5	1.0
Índice de yodo (g de I/100 g aceite)	ISO 3961	53.73	52.21	51.18
Materia insaponificable (% p/p)	ISO 18609	0.29	0.36	0.34
Contenido de agua (ppm)	ISO 12937	125.8	127.4	128.2
Ácidos Saturados (% p/p)	ISO 14103	48.81	49.03	48.51
Ácidos Insaturados (% p/p)	ISO 14103	51.08	50.97	51.49
FAME (% p/p)	ISO 14103	0	0	8.5
Pérdidas por pretratamiento (% p/p)		0	8.0	7.0

* ACP, ADP, APP: Aceite Crudo, Desgomado y Preesterificado de Palma respectivamente

** Temperatura necesaria para permitir el flujo en el capilar del viscosímetro de Oswald.

Tabla 18. Propiedades obtenidas para los diferentes tipos de aceites de palma.

2.3.1.2. Aceite desgomado de palma

El desgomado del aceite se basa en la floculación o la coagulación de las sustancias mucilaginosas disueltas o suspendidas, que se separan posteriormente del aceite. Los mucílagos se agregan y luego sedimentan. Posteriormente se pueden eliminar estos componentes (gomas) mediante decantación, filtración o centrifugación. El desgomado tiene un rendimiento del 92% p/p respecto al aceite original.

Un efecto no deseado se puede observar para el ADP con la adición de la solución acuosa de H_3PO_4 , que aunque permite la eliminación de las gommas, sube ligeramente el índice de acidez del aceite crudo (aproximadamente en 1.0 mg KOH/g aceite en cada caso respecto al ACP), aunque se haya lavado tres veces con agua destilada. El mismo inconveniente se registra en el desgomado hecho por Iwuoha con el mismo ácido [29], quien obtiene un rendimiento del 82% para la misma concentración de ácido fosfórico pero utiliza otras condiciones.

Este aumento en la acidez se explica por la disminución del volumen debido a la eliminación de las gommas que hace que los AGL estén en mayor proporción.

El método aplicado y las condiciones elegidas resultan muy apropiados para eliminar las gommas sin implicar considerables pérdidas del aceite pero por otro lado no se favorece la disminución ácidos grasos libres.

2.3.1.3. Aceite preesterificado de palma

El aceite preesterificado tiene un rendimiento del 93% p/p respecto al aceite original. El APP fue analizado en su contenido de FAME (Norma UNE 14103) obteniéndose un 8.5% de metilésteres. El índice de acidez se reduce favorablemente, desde 4.7 para ACP hasta 1.0 mg KOH/g aceite para el APP. De igual manera simultáneamente se lleva a cabo un favorable efecto de desgomado debido a la acción del ácido sulfúrico. Como puede observarse en la Tabla 18, además del contenido en FAME del APP, la principal diferencia que se puede apreciar entre los aceites analizados (ACP, ADP y APP) es su índice de acidez, el cual es un parámetro determinante de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Este hecho, el cual sumado a su simplicidad y su excelente eficiencia comparada con el 50% o más de pérdidas totales producidas por otros procesos de refinamiento [20, 34] hacen de esta preesterificación ácida junto a las condiciones aquí aplicadas un pretratamiento apropiado y muy recomendable.

2.3.2. Producción de biodiesel

La reacción de transesterificación se realizó utilizando dos concentraciones másicas de catalizador respecto al aceite: 1.0% p/p y 0.6% p/p junto con tres relaciones molares metanol:aceite.

2.3.2.1. Resultados utilizando una concentración másica de NaOH de 1.0% p/p respecto al aceite.

En la Figura 26 puede observarse el rendimiento de biodiesel obtenido cuando se utiliza 1.0% p/p de catalizador NaOH (CMC), correspondiente a los tres tipos de aceites utilizados, variando su relación molar metanol:aceite. En todos los casos de este estudio el rendimiento se calcula respecto al aceite crudo original, es decir incluyendo las pérdidas por desgomar o por preesterificar.

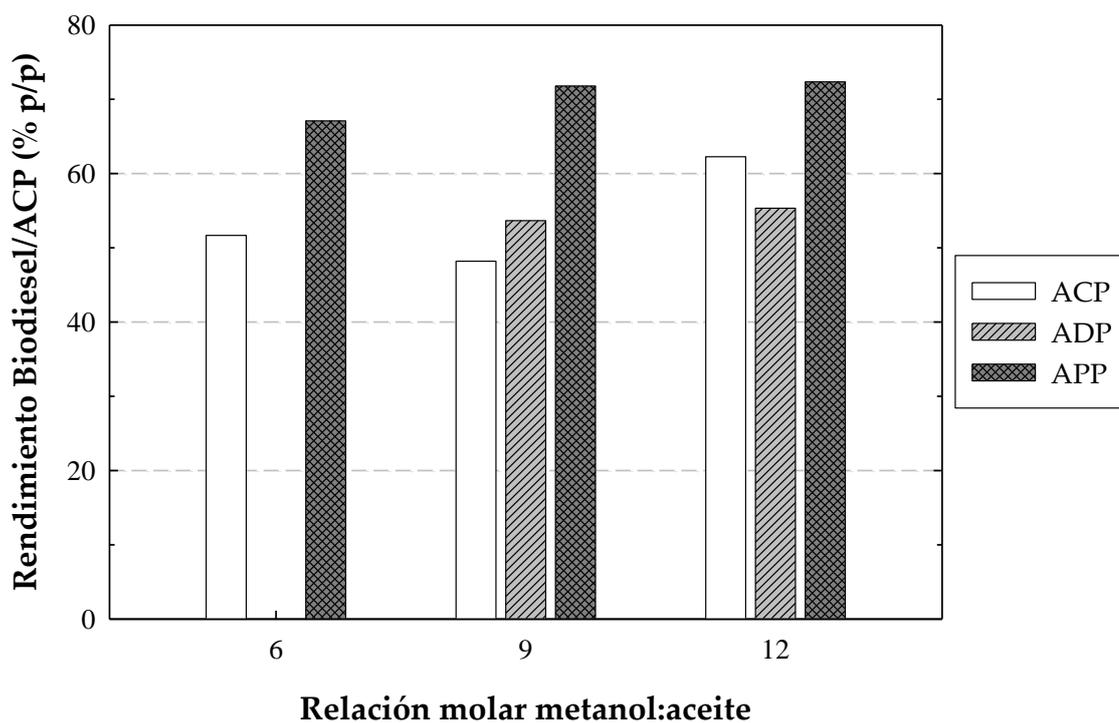


Figura 26. Rendimiento del biodiesel dependiendo de su relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica de 1.0% p/p de NaOH respecto al aceite.

En general, cuando se utilizó una concentración másica de NaOH de 1.0% se reportaron los más bajos rendimientos para los tres tipos de aceites. Este efecto se observa sobre todo con el ACP y el ADP. Pero incluso con el APP, que fue el que más biodiesel produjo, solo se alcanzó un 72% de eficiencia pero con poca reproducibilidad (debido a la formación de geles y emulsiones) y utilizando relaciones molares metanol:aceite de 9 y 12. Sin embargo debe resaltarse la alta concentración de FAME (aprox. 98%) que se obtiene con el aceite preesterificado sin importar la relación molar de metanol:APP a estas condiciones (ver Figura 27).

El incremento en AGL producido al desgomar el aceite afecta desfavorablemente el rendimiento de la transesterificación hecha con el ADP, alcanzando incluso una producción menor que la del ACP. De igual manera la transesterificación con el ADP utilizando una relación molar metanol:aceite de 6:1 y a esta concentración de 1.0% de catalizador, el resultado fue una emulsión gelificada que no fue posible separar y que no reportó metilésteres (Figuras 26 y 27).

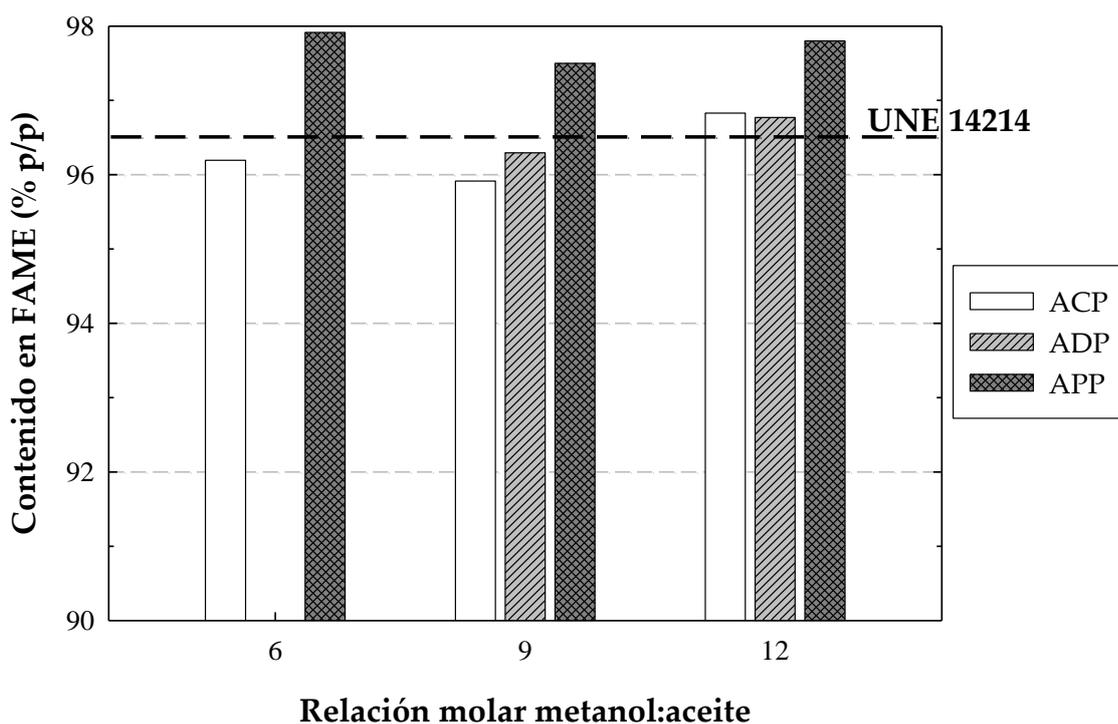


Figura 27. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel producidos con una concentración másica de 1.0% p/p de NaOH respecto al aceite.

Los AGL reaccionan con el catalizador básico formando jabones, los cuales disminuyen la actividad catalítica, reducen el rendimiento de la reacción y emulsifican

el producto final impidiendo la separación del glicerol [25]. Esto se refleja también en la disminución de la calidad del biodiesel tal como se puede observar en la Figura 27, la línea punteada nos indica el límite mínimo de concentración en % FAME que exige la norma UNE EN 141214 para un biodiesel de calidad. Para cumplir este parámetro la transesterificación con el ACP y el ADP requiere de la mayor relación molar alcohol:aceite (12:1) aquí utilizada, consiguiéndose rendimientos menores al 63%. Es por ello que se considera que esta concentración másica de NaOH de 1.0% p/p no es apropiada para los objetivos de este estudio.

2.3.2.2. Resultados utilizando una concentración másica de NaOH de 0.6% (p/p) respecto al aceite.

Por otro lado en la Figura 28 puede observarse el rendimiento de biodiesel obtenido cuando se utiliza una concentración másica de NaOH de 0.6% p/p, correspondiente a los tres tipos de aceites utilizados variando la relación molar metanol:aceite. En este caso, se obtuvieron mejores rendimientos que cuando se utilizó 1.0% de CMC.

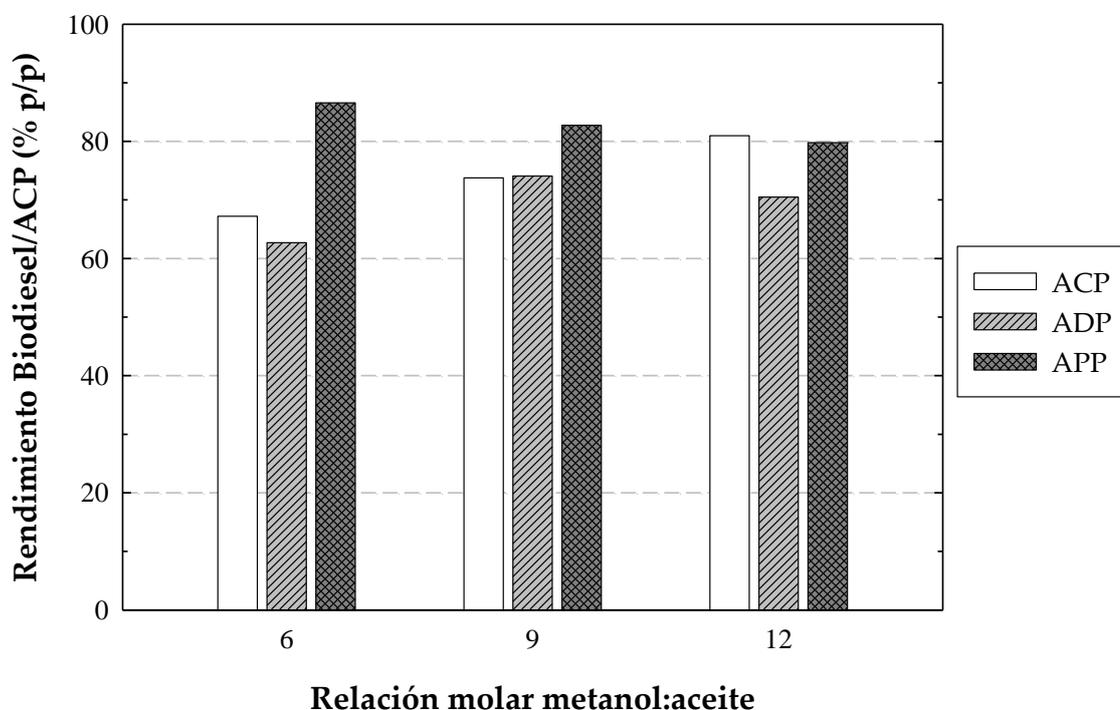


Figura 28. Rendimiento del biodiesel respecto al aceite crudo de palma dependiendo de la relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica NaOH de 0.6% p/p.

Podemos observar que con el aceite crudo de palma se favorece la producción de biodiesel (81%) cuando se aumenta la relación molar de metanol:aceite a 12:1. Sin embargo, su % de FAME fue de 96.23%, y este valor no cumpliría las exigencias de la norma UNE EN 14103 para biodiesel (ver Figura 29).

Estos resultados se obtuvieron con un ACP con un contenido de AGL menor o igual al 2.6% p/p, valor que resulta muy alto para la producción de biodiesel por catálisis alcalina según la literatura [5, 25, 26, 32, 35].

Es un hecho que para el ACP con sus características como el alto contenido de AGL, las gomas y las impurezas, favorecen la formación de geles y jabones, dificultan la separación del glicerol, lo cual reduce sustancialmente el rendimiento de la transesterificación y la pureza del biodiesel sugiriendo la necesidad de un pretratamiento para disminuir su índice de acidez y su contenido en gomas e impurezas [28]. Sin embargo con esta relación másica de catalizador y una relación molar de metanol:aceite de 9:1 se obtiene un rendimiento de 73.76% y un biodiesel con una pureza de 97.03% de FAME, las cuales serían las mejores condiciones para la producción de biodiesel a partir del ACP sin ninguna clase de pretratamiento.

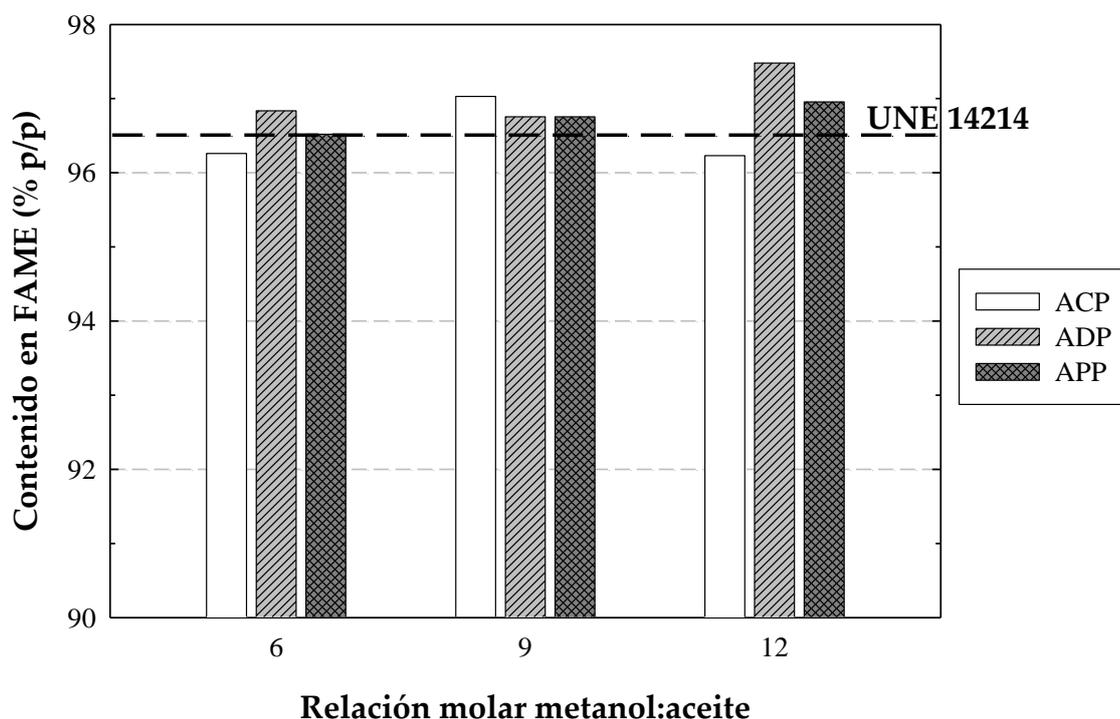


Figura 29. Porcentaje de FAME de los diferentes biodiesel obtenidos con una concentración másica de 0.6% p/p de NaOH respecto al aceite.

Utilizando una concentración másica de catalizador del 0.6% aplicada al aceite desgomado de palma durante la transesterificación, independientemente de la relación molar de metanol, se obtiene biodiesel con una alta concentración de metilésteres (superiores al 96.5%), pero menores rendimientos que no hacen recomendable este método de desgomado. Sin embargo su máximo rendimiento fue de 74.1%, con una pureza de FAME del 96.76%, utilizando una relación molar metanol:ADP de 9:1.

Una relación molar metanol:ADP mayor (12:1) disminuyó este rendimiento (70.5%). Es posible que aunque el desgomado hace precipitar fosfolípidos y otras impurezas, el exceso de metanol afecte la separación de la glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción de transesterificación revierta hacia la izquierda (reacción reversible), disminuyendo la eficiencia de la transesterificación y aumentando los subproductos residuales [35]. Esto puede observarse en la Figura 30 que grafica el % p/p de la solución residual de la fase inferior respecto a la cantidad de aceite utilizado para la transesterificación. La fase inferior que se define como "residuo" y es la que queda después de la separación del biodiesel; está compuesta por glicerina y restos de catalizador, metanol, mono, di y triglicéridos.

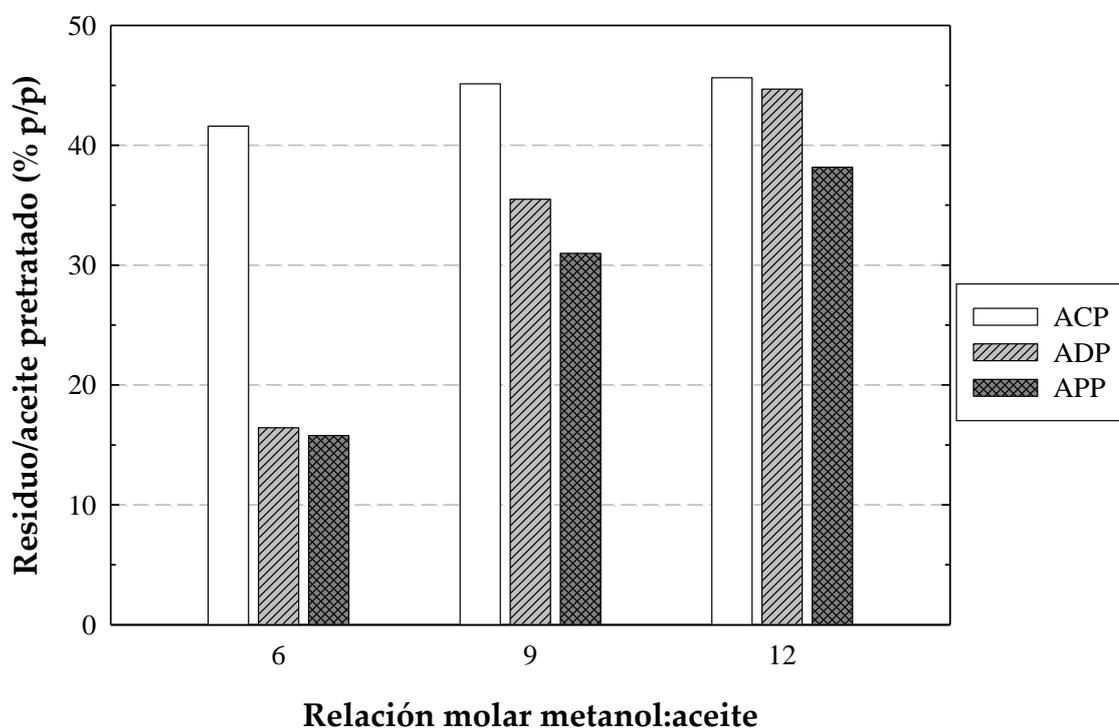
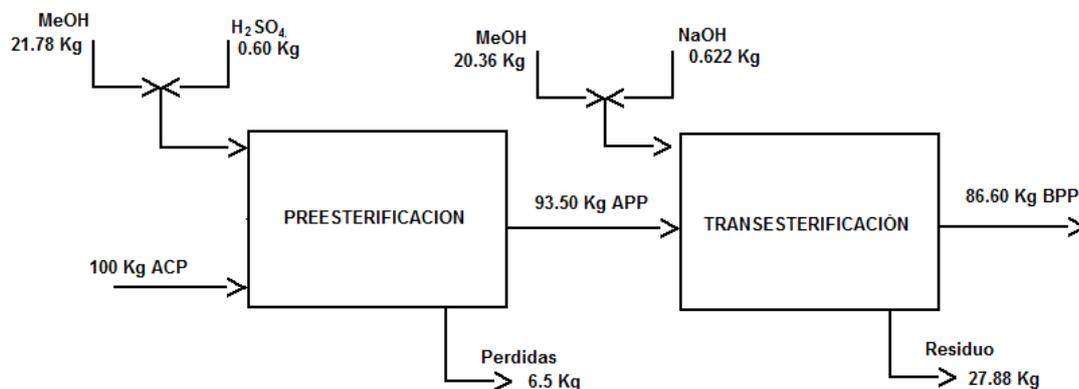


Figura 30. Rendimiento del producto residual (después de decantar) respecto a la cantidad de aceite utilizado para la transesterificación dependiendo de la relación molar metanol:aceite utilizando una concentración másica de 0.6% p/p de NaOH respecto al aceite.

Analizando la producción y la pureza del biodiesel a partir del APP con una concentración másica de 0.6% (ver Figuras 28 y 29), podemos observar un incremento en el rendimiento de la transesterificación en todos los casos cuando se lo compara con los demás tipos de aceites. Además se obtiene un biodiesel con un % de FAME que cumple con la normativa UNE 14214 para un biodiesel industrial.

Un aspecto muy favorable para la economía del proceso se puede observar en el aumento de la producción del biodiesel inversamente proporcional a la relación molar metanol:aceite. De igual manera que se explicó anteriormente para el aceite desgomado, el exceso de metanol aumenta la solubilidad de glicerina dificultando la separación y disminuyendo el rendimiento. En la Figura 30 podemos ver el aumento del producto residual proporcionalmente con la relación metanol:aceite para el APP.

La mayor cantidad de biodiesel (BPP) respecto al aceite crudo original con una concentración de metilésteres aceptada por la normativa, se obtuvo utilizando una concentración másica de catalizador de 0.6% p/p, junto con una relación molar metanol:aceite de 6:1, condiciones con las que se obtiene un 86.6% p/p de rendimiento y con un % de FAME del 96.52%. El balance de materia para este proceso en particular se explica detalladamente en la Figura 31.



Pérdidas: Gomas, mucílago, e impurezas.

Residuo: Glicerina, metanol, mono, di, triglicéridos, catalizador, jabones y agua.

Figura 31. Balance de materia para todo el proceso.

Esta producción de BPP del 86.6% respecto al ACP, resulta superior al comparar rendimientos obtenidos en algunos trabajos análogos utilizando aceites refinados de

palma, si se tienen en cuenta las grandes pérdidas de materia prima al neutralizar, desgomar, blanquear y desodorizar el aceite crudo de palma [20-22, 29].

La relación molar metanólica de 9:1 produce un 82.8% de rendimiento de biodiesel y con una relación molar de 12:1 se produce un 79.8%. En ambos casos se reportó un 97% en FAME para el biodiesel producido.

De esta manera podría decirse que la preesterificación ácida corrige los defectos que presenta el aceite crudo de palma para transesterificar. La preesterificación ácida es una manera de “transformar” los ácidos grasos libres del aceite, pero permite, al contrario del desgomado o la neutralización, reaprovecharlos para producir biodiesel también a partir de ellos, facilitando la transesterificación básica.

Es por ello que únicamente con esta preesterificación, con las condiciones aquí expuestas, es suficiente para mejorar las características del aceite crudo de palma, debido a que es un pretratamiento simple y apropiado para el aceite que reduce las pérdidas de materia prima y que a la vez influye favorablemente en la cantidad de producto final sin afectar su calidad.

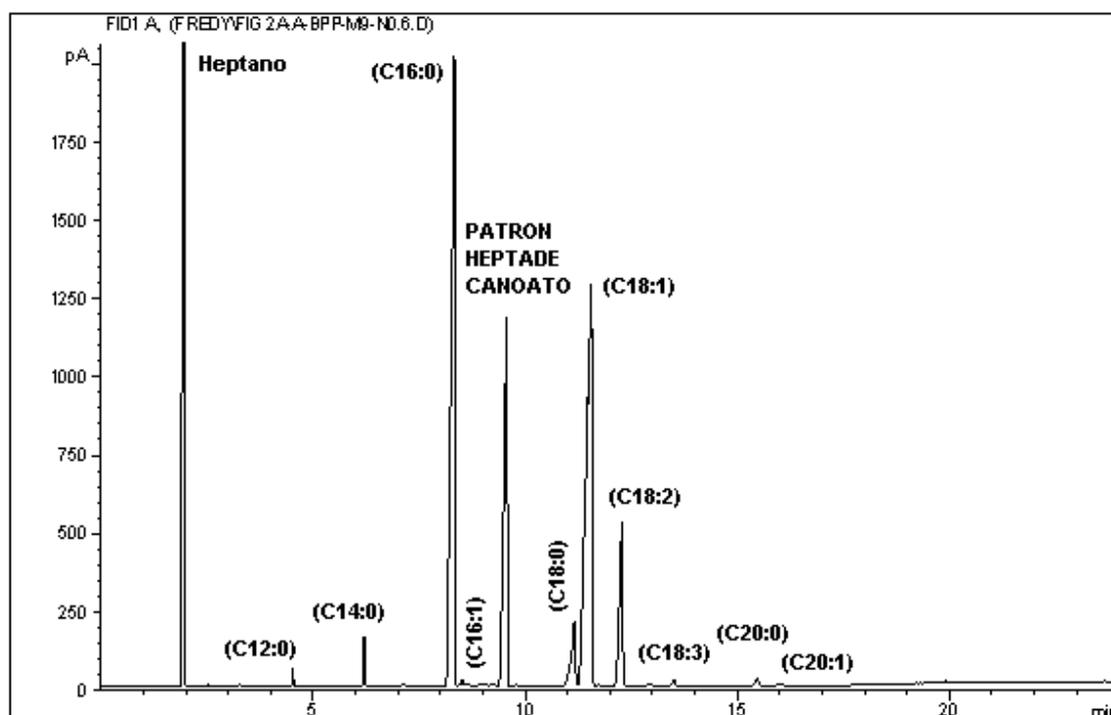
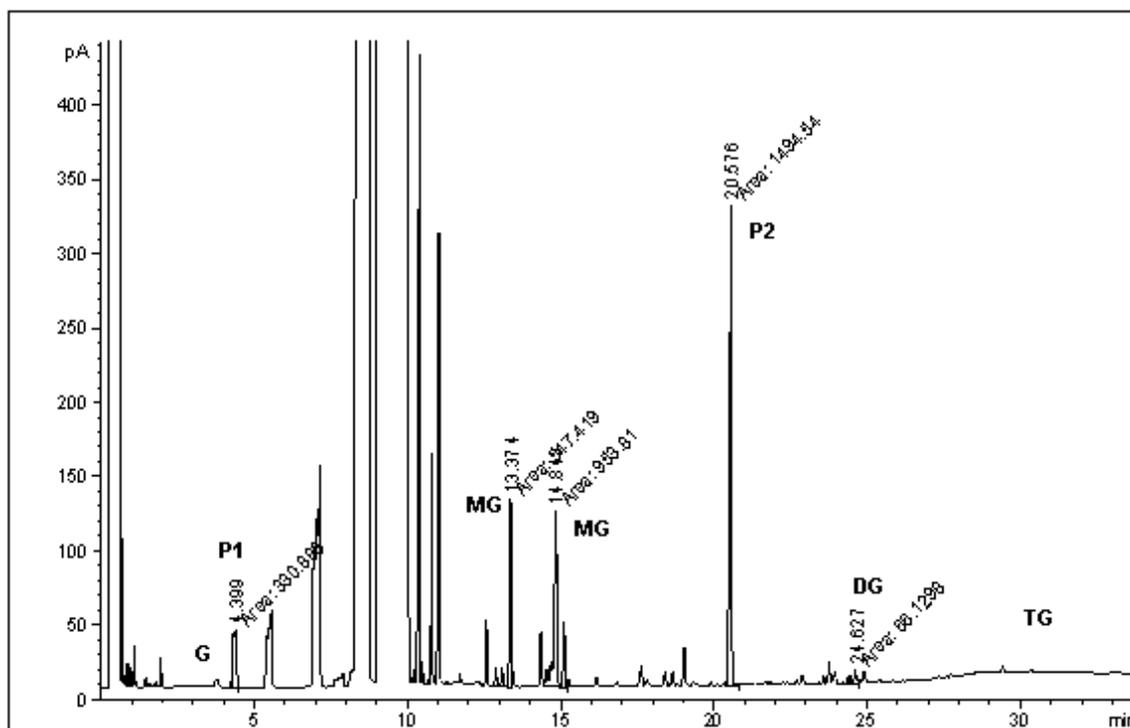


Figura 32. Cromatograma de biodiesel de palma con el contenido de metilésteres de acuerdo a la norma UNE 14103 (ver nombres en la Tabla 19).



P1: Patrón interno No 1 MG: Monoglicéridos TG: Triglicéridos
 P2: Patrón interno No 2 DG: Diglicéridos G: Glicerol

Figure 33. Cromatograma de biodiesel de palma con el contenido de mono, di y triglicéridos de acuerdo a la norma UNE 14105.

2.3.3. Propiedades del biodiesel obtenido a partir del aceite preesterificado de palma

En las Figuras 32 y 33 podemos observar un cromatograma representativo de un biodiesel de palma con sus contenidos en metilésteres, mono, di y triglicéridos, según las condiciones establecidas por las normas UNE 14103 y UNE 14105 respectivamente.

En la Tabla 19 se reportan los resultados obtenidos de las propiedades del biodiesel producido a partir del APP. El biodiesel de aceite de palma posee un contenido de metilésteres de ácidos grasos saturados del 49%, constituyéndose en el biocombustible más saturado de los que actualmente se utilizan a nivel mundial. Los biodiesel de colza, girasol y soja poseen un contenido típico de metilésteres saturados del 7%, 12.5% y 16%, respectivamente [14].

Propiedad	Valor	Límites	Norma UNE-EN
Densidad a 15°C (g/cm ³)	0.877	0.860-0.900	ISO 55005
Viscosidad Cinemática (mm ² /s)	3.61	3.5-5.0	ISO3104
Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	0.15	0.5 max.	ISO 660
Índice de yodo (g de I/100g biodiesel)	51.7	120 max.	ISO 14111
Estabilidad a la oxidación (Rancimat) (h)	13.6	6.0 minim.	ISO 14112
Contenido de agua (ppm)	237.9	500 max.	ISO 12937
Composición química (% p/p)			ISO 14103
Metil Laureato (C12:0)	0.35		
Metil Miristato (C14:0)	1.04		
Metil Palmitato (C16:0)	41.90		
Metil Palmitoleato (C16:1)	0.25		
Metil Estearato (C18:0)	4.85		
Metil Oleato (C18:1)	41.28		
Metil Linoleato (C18:2)	9.51		
Metil Linolenato (C18:3)	0.28		
Metil Arachidato (C20:0)	0.38		
Metil Cis-11-eicosenoato (C20:1)	0.15		
% p/p total de FAME	96.76	96.5 min.	ISO 14103
% p/p Monoglicéridos	0.43	0.8 max.	ISO 14105
% p/p Diglicéridos	0.02	0.2 max.	ISO 14105
% p/p Triglicéridos	0.00	0.2 max.	ISO 14105
% p/p Glicerol Libre	0.010	0.020 max.	ISO 14105
% p/p Glicerol Total	0.12	0.25 max.	ISO 14105

Tabla 19. Propiedades del biodiesel obtenido del aceite preesterificado de palma.

Como se puede observar el biodiesel preesterificado de palma colombiano cumple con las exigencias de la normatividad europea UNE 14214 aquí analizadas. El biodiesel producido sobresale por su alta estabilidad química (estabilidad a la oxidación). Aunque aquí no se ha determinado, una deficiencia de calidad del biodiesel del aceite de palma es su bajo valor en la determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), lo que no afectaría en gran medida a países tropicales o durante la estación de verano [18, 36].

2.3. CONCLUSIONES

Es posible obtener porcentajes altos de FAME con una metanolisis básica del ACP con una acidez relativamente alta, siempre y cuando se agregue una cantidad apropiada de catalizador y de alcohol que garantice la neutralización de los ácidos grasos libres. Sin embargo el rendimiento de la reacción se ve significativamente afectado por la acidez, debido a que se presentan reacciones secundarias de neutralización que conduce a la formación de jabones los cuales forman una interfase entre los metilésteres y el agua de lavado, dificultando su separación

El ADP produce un biodiesel caracterizado por altos % de FAME pero aumenta el contenido de ácidos grasos respecto al ACP lo que afecta desfavorablemente el rendimiento de la transesterificación. Convendría investigar otros métodos de desgomado que no aumenten el índice de acidez o mejor aún que lo disminuya y tenga un buen rendimiento.

El APP reduce significativamente la concentración de ácidos grasos libres pero no los elimina, como sucede con la neutralización, sino que los convierte en metilésteres, preparando el aceite para la transesterificación. Este único proceso, con las condiciones aquí recomendadas, transforma el ACP en una materia prima de características apropiadas para la transesterificación mediante un proceso simple y rápido, reduciendo significativamente las pérdidas inherentes a la refinación, el contenido de impurezas y el índice de acidez, favoreciendo de esta manera el rendimiento y produciendo un biodiesel de muy buena calidad.

La mayor cantidad de biodiesel respecto al aceite crudo original con una concentración de metilésteres aceptada por la normativa, se obtuvo utilizando una concentración másica de NaOH de 0.6% p/p respecto al aceite, junto con una relación molar metanol:aceite de 6:1, condiciones con las que se obtiene un 86.6% p/p de rendimiento y con un % de FAME de 96.52%.

El biodiesel producido a partir del aceite preesterificado de palma colombiano cumple con las especificaciones técnicas que exige la norma europea 14214 para las propiedades evaluadas. El biodiesel producido sobresale por su alta estabilidad química (estabilidad a la oxidación). La principal deficiencia de calidad del biodiesel del aceite de palma es su bajo valor en la determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), lo que no afectaría en gran medida a países tropicales o durante la estación de verano.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

1. EIA. (2009). *U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2009*. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>. Consultado en Diciembre 2009.
2. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Petróleo crudo Brent*. <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=petroleo-crudo-brent&meses=120>. Consultado en Diciembre 2009.
3. Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., de Castro, M.D.L., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009) *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. *Energy & Fuels* 23: p. 2325-2341.
4. Moser, B. (2009) *Biodiesel production, properties, and feedstocks*. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45 (3): p. 229-266.
5. Canakci, M., Sanli, H. (2008) *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35 (5): p. 431-441.
6. Van Gerpen, J. (2005) *Biodiesel processing and production*. *Fuel Processing Technology* 86 (10): p. 1097-1107.
7. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. *Fuel* 87 (17-18): p. 3572-3578.
8. Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. USA: AOCS Press.
9. Rashid, U., Anwar, F. (2008) *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*. *Fuel* 87 (3): p. 265-273.
10. Dorado, M.P., Cruz, F., Palomar, J.M., Lopez, F.J. (2006) *An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain*. *Renewable Energy* 31 (8): p. 1231-1237.
11. Girard, P., Fallot, A. (2006) *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. *Energy for Sustainable Development* 10 (2): p. 92-108.
12. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2008) *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*. *Fuel Processing Technology* 89 (8): p. 740-748.

13. Haas, M.J. (2005) *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock*. Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1087-1096.
14. Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M.
15. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Palm oil*.
<http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=aceite-de-palma&meses=12>. Consultado en Diciembre 2009.
16. USDA. (2009). *Oilseeds: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 11-09*.
<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/November/oilseedsfull1109.pdf>. Consultado en Noviembre 2009.
17. USDA. (2009). *Oilseeds: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 12-09*.
<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/December/oilseedsfull12-09.pdf>. Consultado en Noviembre 2009.
18. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2008) *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends*. Fuel 87 (10-11): p. 2069-2075.
19. Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., Stanga, F. (2001) *The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil*. Journal of the American Oil Chemists Society 78 (10): p. 1051-1055.
20. Aryusuk, K., Puengtham, J., Lilitchan, S., Jeyashoke, N., Krisnangkura, K. (2008) *Effects of Crude Rice Bran Oil Components on Alkali-Refining Loss*. Journal of the American Oil Chemists' Society 85 (5): p. 475-479.
21. Narvaez, P., Rincón, S., Sanchez, F. (2007) *Kinetics of Palm Oil Methanolysis*. Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (10): p. 971-977.
22. May, C.Y. (2004) *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*. Journal of Oil Palm Research 16 (2): p. 1-11.
23. Darnoko, D., Cheryan, M. (2000) *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society 77 (12): p. 1263-1267.
24. Predojevic, Z.J. (2008) *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel 87 (17-18): p. 3522-3528.
25. Canakci, M., Van Gerpen, J. (2001) *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. Transactions of the ASAE 44 (6): p. 1429 - 1436.

26. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., Krause, R. (2002) *An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils*. Transactions of the ASAE 45 (3): p. 525 - 529.
27. Naik, M., Meher, L.C., Naik, S.N., Das, L.M. (2008) *Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil*. Biomass & Bioenergy 32 (4): p. 354-357.
28. Gibon, V., De Greyt, W., Kellens, M. (2007) *Palm oil refining*. European Journal of Lipid Science and Technology 109 (4): p. 315-335.
29. Iwuoha, C.I., Ubbaonu, C.N., Ugwo, R.C., Okereke, N.U. (1996) *Chemical and physical characteristics of palm, palm kernel and groundnut oils as affected by degumming*. Food Chemistry 55 (1): p. 29-34.
30. Moreau, R.A., Scott, K.M., Haas, M.J. (2008) *The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 761-770.
31. Pasqualino, J. (2006) *Cynara Cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*. Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain.
32. Ma, F.R., Hanna, M.A. (1999) *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology 70 (1): p. 1-15.
33. Van Hoed, V., Zyaykina, N., De Greyt, W., Maes, J., Verhe, R., Demeestere, K. (2008) *Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 701-709.
34. Ong, K.K., Fakhru'l-Razi, A., Baharin, B.S., Hassan, M.A. (1999) *Degumming of crude palm oil by membrane filtration*. Artificial Cells Blood Substitutes and Immobilization Biotechnology 27 (5-6): p. 381-385.
35. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (3): p. 248-268.
36. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009) *Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diesel engine*. Fuel 88 (4): p. 725-731.

CAPÍTULO 3. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN PROCESO CONTINUO I

**Transesterificación continua de biodiesel
en un reactor helicoidal usando aceite reciclado**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

3.1. INTRODUCCIÓN

El principal problema del biodiesel es la disponibilidad y el precio de las materias primas tradicionales (aceites de soja, colza, girasol y palma). Es por ello que se han analizado diferentes materias primas para reducir el costo de producción y conseguir un producto que compita con los precios del diesel de petróleo. Sin embargo, la necesidad de refino o pretratamiento de algunos aceites vegetales no los hace económicamente factibles para la producción de biodiesel, debido al alto costo de la materia prima y de producción [1, 2].

Una posible reducción en el costo de la materia prima es utilizar aceites de cocina residuales. Los aceites usados presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible.

El aceite residual de cocina es uno de los grandes responsables de la contaminación del agua. Los aceites comestibles provenientes de materias primas como girasol, soja, oliva, maíz o palma, forman en la superficie del agua una película difícil de eliminar que afecta su capacidad de intercambio de oxígeno y altera el ecosistema.

Por estos motivos, una gran variedad de investigadores, han trabajado con diferentes aceites de fritura reciclados desde hace más de 26 años [3-9]. Coinciden en considerar estos aceites como una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitarían los costes de tratamiento como residuo.

Sin embargo la utilización de aceites usados presenta dificultades logísticas, no sólo por su recogida, sino también por su control y trazabilidad debido a su carácter de residuo. Otros problemas encontrados al utilizar aceites reciclados para producir biodiesel tienen que ver con los altos contenidos de material insaponificable, cantidad de agua y el alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), así como también presentan una baja estabilidad a la oxidación. Finalmente la calidad del biodiesel producido normalmente no cumple con las especificaciones de pureza requeridas, por lo que debe ser sujeto a una destilación, lo cual eleva los costos de producción.

Otra manera de disminuir costos es transformando el proceso. Actualmente en la mayoría de industrias se emplea una metanólisis básica para transesterificar el aceite utilizando reactores batch, los cuales demandan grandes cantidades de energía y necesitan reactores de gran volumen. Utilizar un reactor que pueda trabajar en continuo simplificaría el proceso y podría abaratar los costos del mismo.

En este capítulo se utiliza como materia prima un aceite reciclado de bajo costo con un bajo índice de acidez, estandarizado por una empresa recicladora de aceites. Se compara la transesterificación de este aceite reciclado a escala de laboratorio con dos reactores, uno es un reactor batch y el otro es un reactor tubular en continuo.

El objetivo de este trabajo es producir biodiesel con este reactor tubular, el cual permite que los reactivos (aceite, metanol y NaOH) fluyan y entren en contacto a través de una tubería dispuesta en forma helicoidal sumergida en un baño calefactor.

Adicionalmente se aplicaron variaciones al sistema helicoidal antes mencionado, tales como la incorporación de un micro-mezclador, y/o el suministro energético en forma de ultrasonidos (originados del mismo baño calefactor) para favorecer la interacción de los reactivos. Esto permitió evaluar cuál fue la mejor configuración de cuatro disponibles para la calidad del biodiesel obtenido.

3.2. METODOLOGÍA.

3.2.1. Caracterización de la materia prima

El aceite fue obtenido de la empresa recicladora de aceites COMPALSA (Tarragona, España). Esta empresa recolecta aceites usados para luego estandarizar su contenido mediante un pretratamiento que lo purifica y disminuye su índice de acidez. Se procedió a caracterizarlo de acuerdo a la normativa europea.

La acidez del aceite reciclado se determinó mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal. El experimento consiste en una titulación ácido base, en la cual el índice de acidez se expresa en mg de KOH necesarios para neutralizar un gramo de aceite. La materia insaponificable fue hallada mediante la norma UNE EN ISO 18609 - Método con extracción de hexano. La materia insaponificable se expresa como porcentaje en masa de materia insaponificable de la muestra. El índice de yodo se determinó con la norma UNE EN ISO 3961 para aceites de origen animal y vegetal, y su resultado se expresa en gramos de yodo absorbidos por 100 g de muestra. La densidad y la viscosidad fueron determinadas con la norma UNE-55005 y UNE EN ISO 3104, respectivamente. La viscosidad del aceite fue necesario medirla a 60°C de temperatura para evitar obstrucciones en el capilar del viscosímetro de Oswald debido a la formación de cristales a 40°C. El contenido de agua (en ppm) se midió por el método Karl Fischer siguiendo la norma UNE EN ISO 12937.

3.2.2. Transesterificación en modo discontinuo (batch)

Inicialmente la transesterificación del aceite reciclado se hizo en un reactor discontinuo a escala de laboratorio. Para ello se utilizaron cantidades diferentes de alcohol y catalizador manteniendo constante la temperatura, la agitación y el tiempo de reacción.

3.2.2.1. Montaje experimental

Para las reacciones de transesterificación convencional se utilizó un reactor de vidrio con reflujo en el cual fue posible controlar la temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$) y la agitación, evitando las pérdidas de alcohol y observar la evolución de la reacción (ver la Figura 25 del Capítulo 2).

En cada experimento, aproximadamente 50 g de aceite reciclado, previamente secado a 110°C , fueron transferidos a un balón de vidrio (250 mL). Este reactor se introdujo en un baño de agua ubicado sobre una placa calefactora equipada con un agitador magnético.

La mezcla formada por la solución de alcohol (metanol, 99.5% v/v grado analítico) junto con el catalizador (NaOH 99% puro), fue vertida en el balón junto con el aceite reciclado. El reactor fue calentado bajo reflujo a las diferentes condiciones experimentales (ver Tabla 20). Transcurrido un tiempo de reacción de 75 minutos, se detuvo la reacción y se dejó reposar en un embudo de decantación (100 mL) durante un mínimo de 12 horas (para garantizar la separación de las fases) a temperatura ambiente.

La fase inferior (mezcla de glicerina residual, metanol y sales) se separó, registrando su peso, dejando en el embudo la fase superior (conteniendo el biodiesel) para proceder a su lavado. El biodiesel se lavó tres veces con agua acidulada (H_3PO_4) y finalmente dos veces con agua destilada. El biodiesel limpio se centrifugó y se secó durante 2 horas (en la estufa a 110°C) para luego ser enfriado en un desecador a temperatura ambiente, pesado y almacenado en frascos de vidrio para su posterior análisis. Todos los experimentos y los análisis fueron hechos por duplicado.

3.2.2.2. Condiciones experimentales para la transesterificación en el reactor batch

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad y de ácidos grasos libres [10-12].

La reacción de transesterificación fue llevada a cabo utilizando el aceite reciclado en las condiciones de reacción que aparecen en la Tabla 20. Estas condiciones se eligieron teniendo en cuenta experiencias anteriores con diferentes materias primas junto con algunas recomendaciones de la literatura para aceites usados o de características parecidas [5, 6, 13, 14].

El objetivo de estos experimentos es obtener biodiesel para analizar su pureza y su rendimiento, que nos sirva como criterio de comparación para el producto obtenido con el reactor helicoidal, optimizando las condiciones más apropiadas para dicho reactor.

Relación molar metanol:aceite	6:1 12:1
Concentración de NaOH respecto al aceite (% p/p)	0.6/ 1.0
Temperatura (°C)	60
Tiempo de reacción (min)	75

Tabla 20. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite reciclado en modo batch.

3.2.2.3. Análisis del biodiesel obtenido a partir del proceso batch

Para cada una de las muestras obtenidas de biodiesel los parámetros a analizar serán la cantidad del producto (biodiesel seco), el contenido en gramos de la fase inferior después del decantado (fase residual de glicerina) y el contenido de FAME, por cromatografía de gases.

Se elegirá la mejor condición de transesterificación que permita obtener mayor rendimiento de biodiesel, con mayor contenido de metilésteres. El biodiesel obtenido a partir de estas condiciones será analizado en términos de su calidad de acuerdo a la normativa europea (UNE EN-14214) evaluando los siguientes parámetros:

- Densidad
- Viscosidad
- Contenido de metilésteres
- Contenido de mono, di y triglicéridos
- Contenido de glicerol libre y total
- Índice de acidez
- Índice de Yodo
- Contenido de agua
- Índice de oxidación (Rancimat)

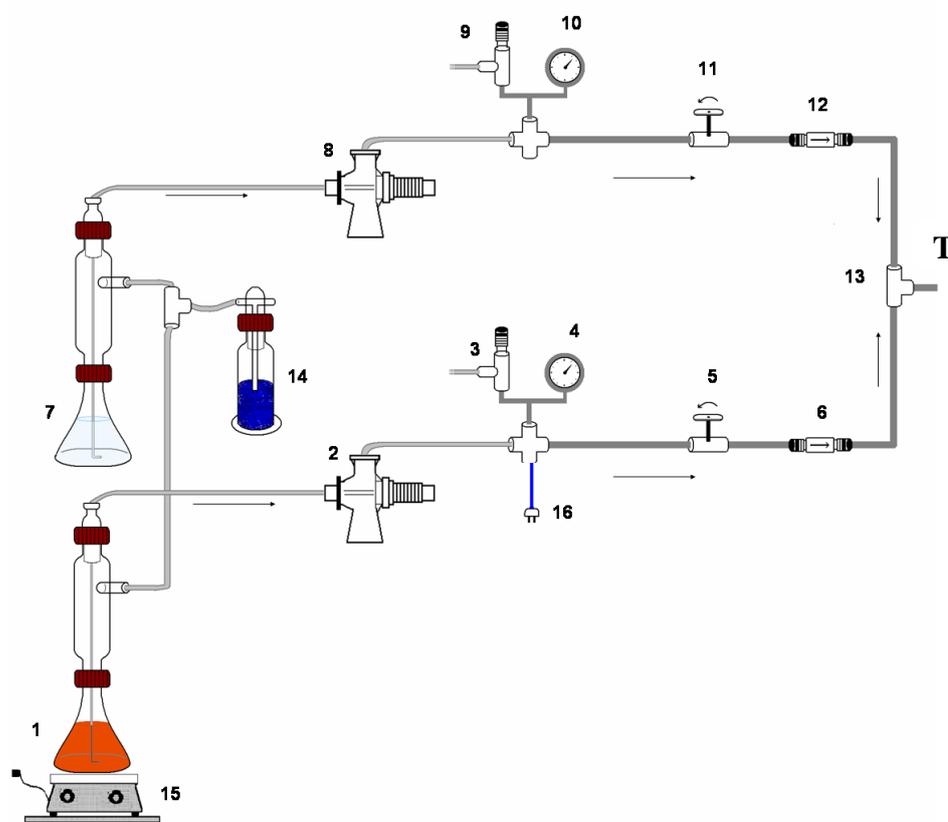
3.2.3. Transesterificación en modo continuo (reactor helicoidal)

La segunda parte de los experimentos se realizó utilizando un reactor helicoidal en continuo teniendo en cuenta los resultados del proceso batch. Las características de este reactor se explican a continuación.

3.2.3.1. Montaje experimental

La primera parte del reactor tubular consta de dos líneas de flujo longitudinales e independientes, que no están sumergidas, cada una compuesta por una tubería de acero inoxidable 316 de 1/8 in. DI 0.2159 cm. (ver Figuras 34 y 36). Por una de las líneas de flujo circula el aceite reciclado y por la otra la mezcla metanol:NaOH a las proporciones elegidas. Cada línea de flujo es alimentada por una bomba dosificadora de pistón de precisión (de 0.60 a 1500 mL/h) serie Mikro marca ProMinent Modelo

061500. Las bombas dosificadoras permiten regular los caudales deseados para la transesterificación.



- 1 y 7 Depósitos del aceite y disolución metanol:NaOH respectivamente.
- 2 y 8 Bombas dosificadoras.
- 3 y 9 Válvulas de seguridad (10 bar).
- 4 y 10 Manómetros.
- 5 y 11 Válvulas de paso.
- 6 y 12 Válvulas antirretorno.
- 13 Accesorio T ó Micro-mezclador (sumergido en el baño).
- 14 Entrada de aire a través de de silica-gel.
- 15 Calentador con agitación magnética.
- 16 Termopar.

Figura 34. Líneas de alimentación del aceite y de la solución metanol:NaOH.

Las dos tuberías convergen en un accesorio "T" (o en un micro reactor "M") donde se mezcla el aceite con la solución de metanol y NaOH. Esta mezcla continúa circulando por una sola tubería distribuida helicoidalmente, la cual a su vez se encuentra sumergida en un baño de agua, donde es posible regular la temperatura así como suministrar agitación ultrasónica.

El baño de ultrasonidos fue provisto por SONOREX®, hecho en acero inoxidable AISI 304. Tiene una capacidad de 12.5 L, puede calentar hasta 80°C y proporciona una frecuencia automática de 35 kHz.

El reactor helicoidal está compuesto por una serie de espiras de longitud L , conectadas entre sí consecutivamente por un accesorio de 4 salidas. Este accesorio permite ensamblar una espira con la siguiente, así como acoplar una válvula para la toma de muestras del fluido interno y un termopar para medir la temperatura del fluido en el punto en cuestión. A lo largo de toda esta tubería helicoidal y a diferentes longitudes, hay distribuidas 5 válvulas, que permiten extraer muestras en 5 puntos diferentes (ver Figuras 35 y 36).

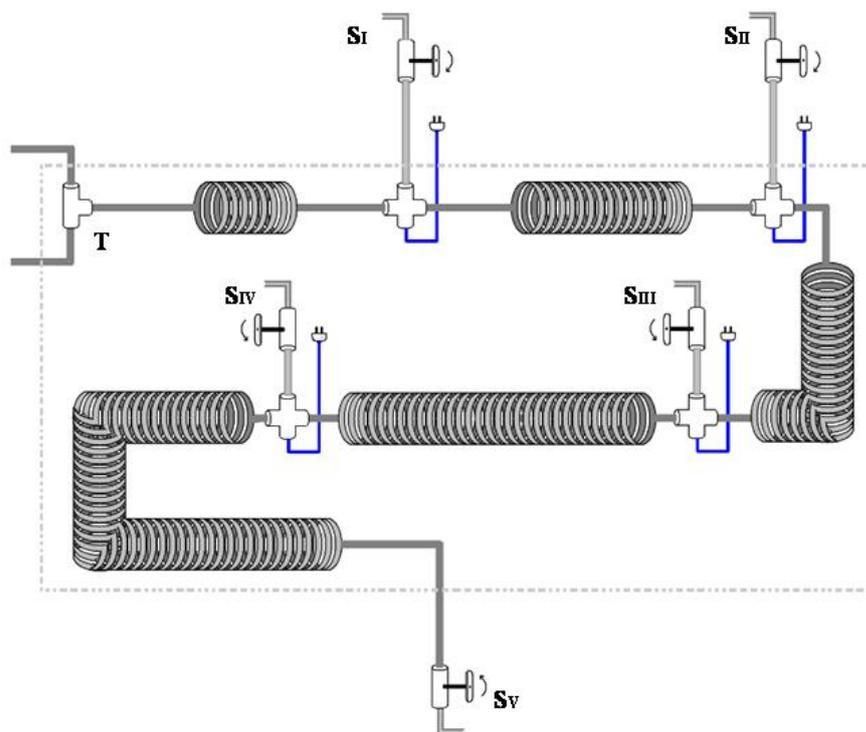


Figura 35. Distribución del reactor helicoidal sumergido en el baño de agua.



Figura 36. Fotografía del montaje experimental completo: líneas de alimentación y reactor helicoidal sumergido en baño termostático y de ultrasonidos.

La distribución de estos accesorios (salidas) se estableció a partir del accesorio T o del Micro-reactor (unión de las líneas de flujo iniciales) de la siguiente manera:

- 1^a Salida: $S_I = 0.88 \text{ m}$ espira formada a partir del accesorio T
- 2^a Salida: $S_{II} = 3.03 \text{ m}$ espira formada a partir de S_I
- 3^a Salida: $S_{III} = 5.93 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{II}
- 4^a Salida: $S_{IV} = 11.05 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{III}
- 5^a Salida: $S_V = 21.56 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{IV} hasta el final del reactor (salida S_V)

Con estas muestras se puede determinar el tiempo de residencia, el cual se calcula con el caudal suministrado por las dos bombas, la longitud y el diámetro interno de la tubería, y se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = V/t = L.A/t \rightarrow t = L. \pi D_i^2 / 4Q$$

3.2.3.2. Configuraciones del reactor helicoidal

Con el objetivo de obtener biodiesel a diferentes tiempos de residencia, con el mayor contenido en % de FAME y la mínima concentración de mono, di, triglicéridos y glicerol libre se dispuso de cuatro configuraciones diferentes del reactor para analizar la variación del producto obtenido.

3.2.3.2.1. Configuración simple de las líneas de flujo (E1-T)

Esta configuración es la más simple de todas. En ella el reactor helicoidal se sumerge en el baño a 60°C y las dos líneas de flujo originales se unen por medio de una conexión simple (accesorio T). La llamaremos como **E1-T**, cuyas salidas se dispondrán así:

$$\mathbf{E1-T: T + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} + S_V}$$

donde **T** es la conexión simple de las líneas del aceite y la disolución de hidróxido de sodio en metanol, y **S_i** es la Salida número **i**.

3.2.3.2.2. Configuración simple de las líneas de flujo suministrando ultrasonidos (E2-TU)

Es exactamente igual a la anterior pero además se suministran ultrasonidos por medio del baño calefactor. La llamaremos **E2-TU** y su manera simplificada será así:

$$\mathbf{E2-TU: T + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} + S_V \text{ (con ultrasonidos)}}$$

3.2.3.2.3. Configuración con micro-mezclador (E3-M):

En este caso las líneas de flujo de los reactivos ahora convergen en un micro-mezclador estático "**M**" que ha reemplazado al accesorio "**T**". Su nombre comercial es Caterpillar Micro Mixer Version 1.2 Sizes R600/12 and R1200/8, es un producto de I&D de IMN Company (Figura 37). Este dispositivo permite mezclar líquidos miscibles como también líquidos y gases en contacto, generando dispersiones o emulsiones según sea el caso [15, 16].

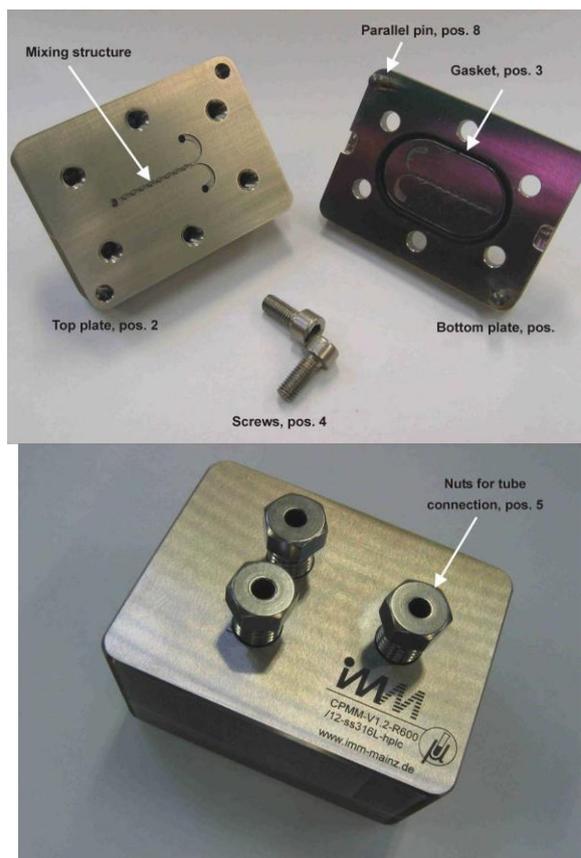


Figura 37. Fotografía del micro-mezclador “M” antes y después de ensamblado [15].

Análogamente que en la configuración 1 sólo se le suministra temperatura a 60°C y su disposición será así:

$$\mathbf{E3-M: M + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} + S_V}$$

donde “M” es el micro-mezclador donde convergen los flujos de aceite y la disolución de NaOH en metanol.

3.2.3.2.4. Configuración con el micro-mezclador y suministro de ultrasonidos (E4-MU):

En esta configuración a la configuración E3-M se le suministran ondas de ultrasonidos a través del baño calefactor. La llamaremos E4-MU y estará dispuesta de la siguiente manera:

$$\mathbf{E4-MU: M + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} + S_V \text{ (con ultrasonidos)}}$$

Para cada configuración la toma de muestra será siempre la misma, teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- ☑ Transcurridos 75 minutos para llegar al estado estacionario se toman tres muestras de cada válvula ubicada entre cada espira y al final de la S_v (para un total de 5) con intervalos de 2 minutos (llamadas muestras A, B y C). Al cambiar de válvula se dejan 8 minutos para estabilizar el flujo entre muestra y muestra.
- ☑ El primer muestreo se inició en la salida final S_v cuando el flujo era constante (75 minutos después de el encendido de las bombas), luego se prosigue con la siguiente S_{iv} y así sucesivamente.
- ☑ Cada muestra se recolectó durante 8 minutos (20 mL aprox.) en un tubo plástico de centrífuga con tapa, previamente pesado, se dejan decantar las fases y se enfrían a temperatura ambiente. La mezcla heterogénea obtenida se pesa y luego se centrifuga, para luego extraer cuidadosamente con una pipeta automática la fase superior. Esta fase (muestra) se pesa y se almacena en frascos de vidrio con tapa, para posteriormente ser analizados cromatográficamente.
- ☑ A cada muestra se le determina el porcentaje de rendimiento (g de biodiesel separado / g totales de producto recolectado), la cantidad de FAME (Norma UNE EN14103), composición másica de mono, di y triglicéridos, así como el glicerol libre y el glicerol total (Norma UNE EN14105).
- ☑ Para cada configuración se toman tres muestras por salida, para un total de 15 muestras, las cuales cada una se analiza por duplicado.

3.2.3.3. Condiciones experimentales para la transesterificación con el reactor helicoidal

De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera parte de este estudio se establecieron los siguientes parámetros para el reactor helicoidal y fueron constantes para todos los experimentos (ver Tabla 21).

Relación molar metanol:aceite (RMM)	6:1
Concentración másica de catalizador % p/p (CMC)	0.6
Temperatura (°C)	60
Caudal total (mL/min) ¹	2.5
Tiempo de residencia máximo en el interior del reactor (min) ²	61

¹ Los cálculos iniciales fueron hechos para un flujo total de reacción de 2.5 mL/min, distribuidos de la siguiente manera:

- Caudal Q_1 (aceite) = 1.875 mL/min (bomba a 25 pulsos/min y 30.85% de su capacidad de bombeo)
- Caudal Q_2 (metanol + NaOH) = 0.625 mL/min (bomba a 12 pulsos/min y 30.00 % de capacidad de bombeo)

² Los tiempos de residencia para cada espira independiente según el caudal considerado de 2.5 mL/min son los siguientes:

$S_I = 0.88 \text{ m}$ correspondiente a 1 min aproximadamente

$S_{II} = 3.032 \text{ m}$ correspondiente a 4 min aproximadamente

$S_{III} = 5.933 \text{ m}$ correspondiente a 8 min aproximadamente

$S_{IV} = 11.052 \text{ m}$ correspondiente a 16 min aproximadamente

$S_V = 21.563 \text{ m}$ correspondiente a 32 min aproximadamente

Tabla 21. Condiciones experimentales para la transesterificación de aceite reciclado en continuo.

3.2.4. Métodos analíticos

El contenido en metilésteres fue analizado por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14103). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un inyector split/splitless, un detector FID y una columna HP-INNOWAX. Cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado.

El contenido en glicerol libre y total, y en mono-, di- y triglicéridos se analizó también por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14105). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un

inyector on-column, un detector FID y una columna DB-5. Cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Caracterización de la materia prima

El aceite reciclado usado como materia prima es de un color ámbar amarillento, semitransparente, de un olor característico, con un alto contenido de agua (1125 ppm). En la Tabla 22 podemos observar las características del aceite reciclado utilizado como materia prima.

Propiedad del aceite	Norma UNE-EN	Valor
Densidad (g/cm ³)	ISO 55005	0.929
Viscosidad cinemática ⁽¹⁾ a 60°C (cSt) (mm ² /s)	ISO 3104	10.94
Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	ISO 660	1.06
Índice de yodo (g de I/100g aceite)	ISO 3961	99
Materia insaponificable (% p/p)	ISO 18609	0.47
Contenido de agua aceite húmedo (ppm)	ISO 12937	1125.8
Contenido de agua aceite seco (2 horas a 110°C) (ppm)	ISO 12937	330.9
Ácidos saturados (% p/p)	ISO 14103	18.67
Ácidos insaturados (% p/p)	ISO 14103	81.33

¹ Fue necesario a esta temperatura para permitir el flujo en el capilar del viscosímetro de Oswald.

Tabla 22. Propiedades del aceite reciclado utilizado en este estudio.

La baja acidez de esta materia prima es consecuencia del proceso de pretratamiento al cual fue sometido para ser purificado, alcanzando este valor de 1.06 mg KOH/g de aceite o equivalente al 0.5%. Este valor de acidez lo hacen viable para una metanólisis alcalina, ya que la literatura recomienda que el contenido de AGL sea menor del 3% [11].

Este aceite también sobresale por su alto contenido de ácidos insaturados de 81.33%. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor, lo que puede dar un biodiesel con un buen comportamiento a bajas temperaturas. El índice de yodo es de 99 g de I/100g aceite, valor aceptado por la norma 14214.

Debido a su alto contenido de agua fue necesario calentarlo a 110°C durante dos horas. La presencia de agua en el aceite produce reacciones secundarias de saponificación o de neutralización; esta formación de jabones dificulta el proceso de separación en la práctica y disminuye el rendimiento de la transesterificación [10, 17].

3.3.2. Producción de biodiesel partir del proceso batch

Los resultados que aparecen en la Tabla 23 se obtuvieron a partir del proceso batch. La cantidad de producto obtenido se registra en términos de porcentaje de biodiesel producido (biodiesel seco) respecto a la masa de aceite inicial. De igual manera el porcentaje del residuo obtenido después de decantado se registra respecto a la masa de aceite inicial.

De los resultados podemos concluir que el aumento en la cantidad de catalizador disminuye la cantidad de producto final obtenido debido a la formación de jabones y la emulsión del producto. En la práctica esto dificulta los lavados y la separación del producto.

El aumento en la cantidad de metanol no favorece significativamente el rendimiento ni tampoco el % de FAME del biodiesel. En cambio contrariamente a lo que se desea, aumenta la masa de residuo después de la decantación lo que nos indica un exceso de metanol desperdiciado. Este hecho no es recomendable siendo este reactivo decisivo para la economía del proceso.

Por las razones anteriormente expuestas se decidió utilizar para la siguiente fase de investigación con el reactor helicoidal en continuo una relación molar de metanol:aceite de 6:1 y una concentración másica de NaOH de 0.6% p/p, utilizando una temperatura de 60°C. En el proceso discontinuo a estas condiciones se obtuvo un

rendimiento del 91.2 % con respecto al aceite inicial, con una concentración de FAME del 89.5%. Este valor es muy bajo si se tiene en cuenta que la normativa europea exige un mínimo de FAME del 96.5%. Es por ello que se intentó mejorar este porcentaje aumentando el tiempo de reacción, pero los resultados no presentaron ninguna mejoría.

Tiempo de reacción (min)	RMA	NaOH/aceite (% p/p)	g producto/g aceite (% p/p)	FAME (% p/p)	g residuo/g aceite (% p/p)
75	6	0.6	91.22 ± 0.05	89.45 ± 0.17	20.37
75	6	1.0	84.53 ± 0.03	87.90 ± 2.17	24.81
75	12	0.6	89.22 ± 3.24	89.08 ± 1.94	34.49
75	12	1.0	78.20 ± 1.12	90.05 ± 0.08	41.33
Aumentando el tiempo de reacción a 2 horas					
120	6	0.6	89.00 ± 0.84	89.00 ± 1.79	20.79

Tabla 23. Rendimiento y pureza del biodiesel producido con el proceso batch.

Dado que nuestro objetivo es comparar el reactor batch con el reactor helicoidal, estos resultados serán los parámetros de comparación entre los dos reactores.

Los rendimientos obtenidos con la metanólisis alcalina en el proceso discontinuo coinciden con otros autores que han transesterificado aceites usados con iguales cantidades de alcohol y catalizador [5, 6]. Resulta claro que las mejores condiciones para transesterificar en cada caso particular, dependen del origen de la materia prima y sus características lo cual nos obliga a experimentar con cada materia prima periódicamente, sobre todo cuando los aceites de cocina son una mezcla de varias materias primas y diferentes lugares de recolección. Algunos estudios recomiendan el uso de mayores concentraciones de catalizador, cuando se trabaja con aceites usados

mezcla de soja y algodón [8]. Otros sugieren el uso de mayores relaciones molares de metanol [6], o utilizando KOH o CH₃ONa como catalizador [4, 5].

3.3.3 Características del biodiesel de aceite reciclado

En la Tabla 24 se pueden observar las propiedades del biodiesel obtenido con las óptimas condiciones.

En la Figura 38 podemos observar un cromatograma de una muestra representativa del biodiesel de aceite reciclado, donde los picos corresponden a los diferentes metilésteres (norma UNE 14103). En la Figura 39 se observa un cromatograma representativo del biodiesel de aceite usado con los picos representativos de glicerol libre, mono, di y triglicéridos además de los patrones internos, según las condiciones establecidas por la norma UNE 14105.

En concordancia con Enweremadu (2009), durante el freído los aceites vegetales sufren varios cambios físicos y químicos, donde las altas temperaturas a la que son sometidos hacen que se formen algunos productos no deseados y otros no conocidos. Algunos de estos compuestos son polímeros los cuales se rompen, y durante la reacción de transesterificación forman ésteres de ácidos grasos monoméricos y diméricos. Estos compuestos reciben el nombre de oligómeros, los cuales aumentan la masa molecular del aceite y reducen su volatilidad. De igual manera los productos formados durante el freído de los alimentos, pueden afectar la producción de la transesterificación y las propiedades del biodiesel [18].

De las propiedades evaluadas del biodiesel obtenido se observa que la gran mayoría cumple la Norma Europea para Biodiesel, excepto la de la estabilidad a la oxidación y la concentración de FAME.

El bajo índice de oxidación se debe a la degradación del aceite producida por haber sido sometido a altas temperaturas, continua y repetidamente en presencia de aire y humedad. Esta propiedad está relacionada con su índice de yodo, el cual es consecuencia del alto contenido de ácidos insaturados (81.33%), los cuales favorecen reacciones de polimerización e hidrólisis las que luego afectan el rendimiento y la calidad del producto. El bajo valor de este parámetro no asegura la estabilidad del biodiesel durante su almacenaje y su distribución [19]. Algunas publicaciones recomiendan el uso de aditivos antioxidantes como la *tert*-butilhidroquinona y una mezcla de tocoferoles para mejorar este parámetro [20, 21].

Propiedad	Valor	Límites	Norma UNE-EN
Densidad a15°C (g/cm ³)	0.890	0.860-0.900	ISO 55005
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt) (mm ² /s*)	3.54	3.5-5.0	ISO 3104
Acidez (mg KOH/g de aceite)	0.38	0.5 max.	ISO 660
Índice de yodo (g de I/100g biodiesel)	97	120 max.	ISO 14111
Estabilidad a la oxidación (Rancimat) (h)	2.7	6.0 mínimo.	ISO 14112
Contenido de agua (ppm)	377.3	500 max.	ISO 12937
Composición química (% p/p)			ISO 14103
Metil Caprilato (C8:0)	0.15	-	
Metil Laureato (C12:0)	0.32	-	
Metil Miristato (C14:0)	0.42	-	
Metil Palmitato (C16:0)	12.69	-	
Metil Palmitoleato (C16:1)	0.45	-	
Metil Estearato (C18:0)	4.33	-	
Metil Oleato (C18:1)	47.63	-	
Metil Linoleato (C18:2)	32.11	-	
Metil Linolenato (C18:3)	1.13	12 max.	
Metil Behenato (C22:0)	0.76	-	
Total de FAME (% p/p)	90.86	96.5 min.	ISO 14103
Monoglicéridos (% p/p)	0.290	0.8 max.	ISO 14105
Diglicéridos (% p/p)	0.061	0.2 max.	ISO 14105
Triglicéridos (% p/p)	0	0.2 max.	ISO 14105
Glicerol Libre (% p/p)	0.013	0.020 max.	ISO 14105
Glicerol Total (% p/p)	0.096	0.25 max.	ISO 14105

Tabla 24. Propiedades del biodiesel lavado y seco obtenido a partir del aceite reciclado mediante transesterificación en modo discontinuo a 60°C durante 75 minutos, usando RMM 6:1 y CMC 0.6%.

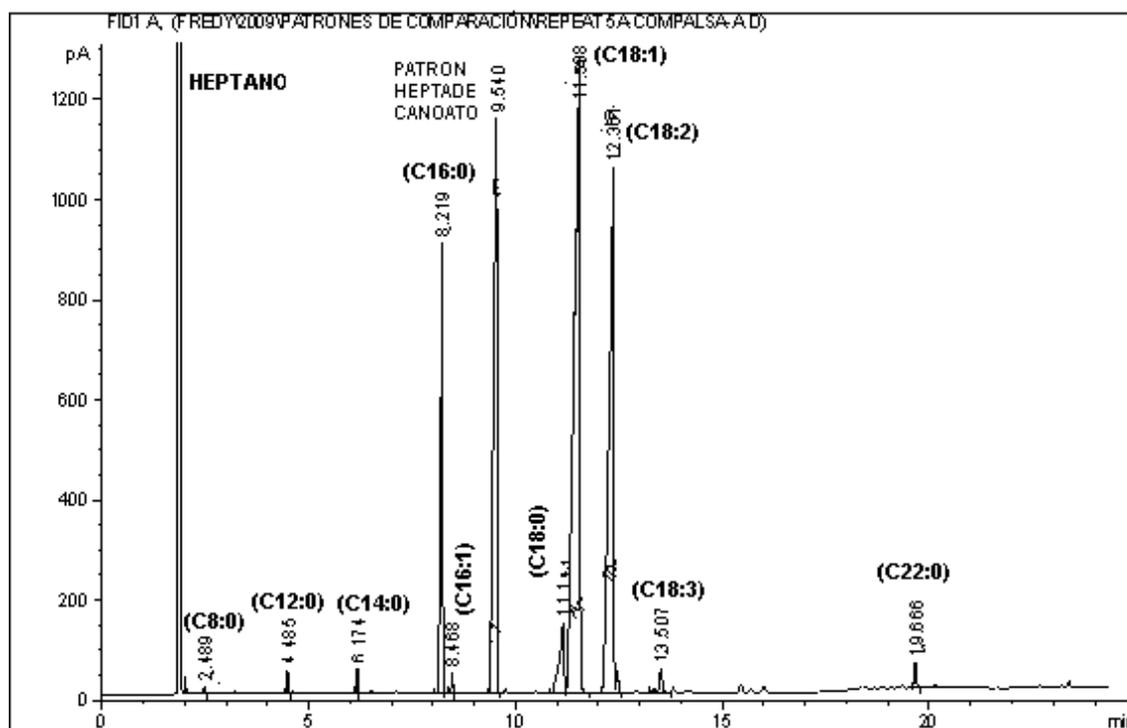
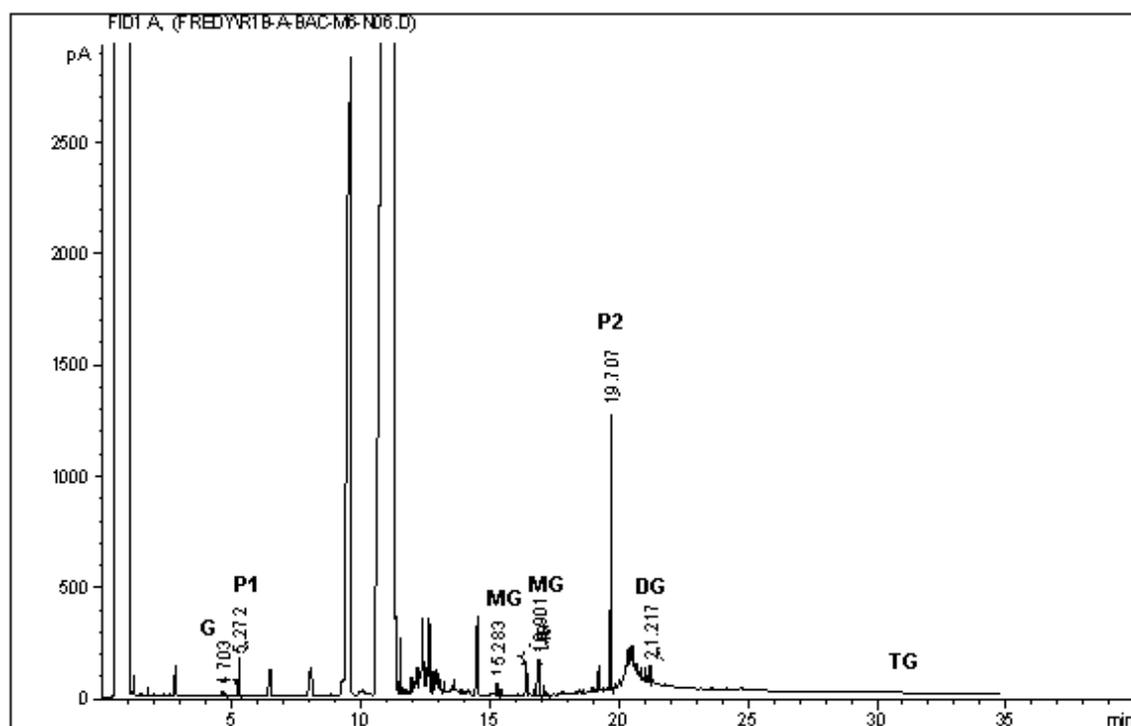


Figura 38. Cromatograma de biodiesel de aceite reciclado con el contenido de metilésteres de acuerdo a la norma UNE 14103 (ver nombres en la Tabla 24).



P1: Patrón interno No 1 MG: Monoglicéridos TG: Triglicéridos
 P2: Patrón interno No 2 DG: Diglicéridos G: Glicerol

Figure 39. Cromatograma de biodiesel de aceite reciclado con los picos correspondientes a mono, di y triglicéridos de acuerdo a la norma UNE 14105.

Una solución para aumentar la concentración de FAME es la destilación, pero esto implica un aumento en los costos de producción [3, 18]. A pesar de este incremento la destilación es la alternativa que se aplica industrialmente como etapa final de purificación del biodiesel a partir de aceites usados, principalmente en algunos países de la UE donde el biodiesel no se mezcla con el diesel de petróleo [22]. Por otro lado se obtiene un producto de alta calidad y fácil comercialización que permite mezclas con diesel de hasta un 20% con muy buenas propiedades.

3.3.4. Biodiesel obtenido con el reactor helicoidal

En las Figuras 40 a 44 se observa la variación de los diferentes componentes (FAME, mono, di, triglicéridos y glicerol libre) en el biodiesel obtenido en cada salida de una configuración particular. También con ella se puede comparar la composición de una determinada salida con su análoga en una diferente configuración. Cada valor es el resultado del promedio de las tres muestras tomadas en cada salida.

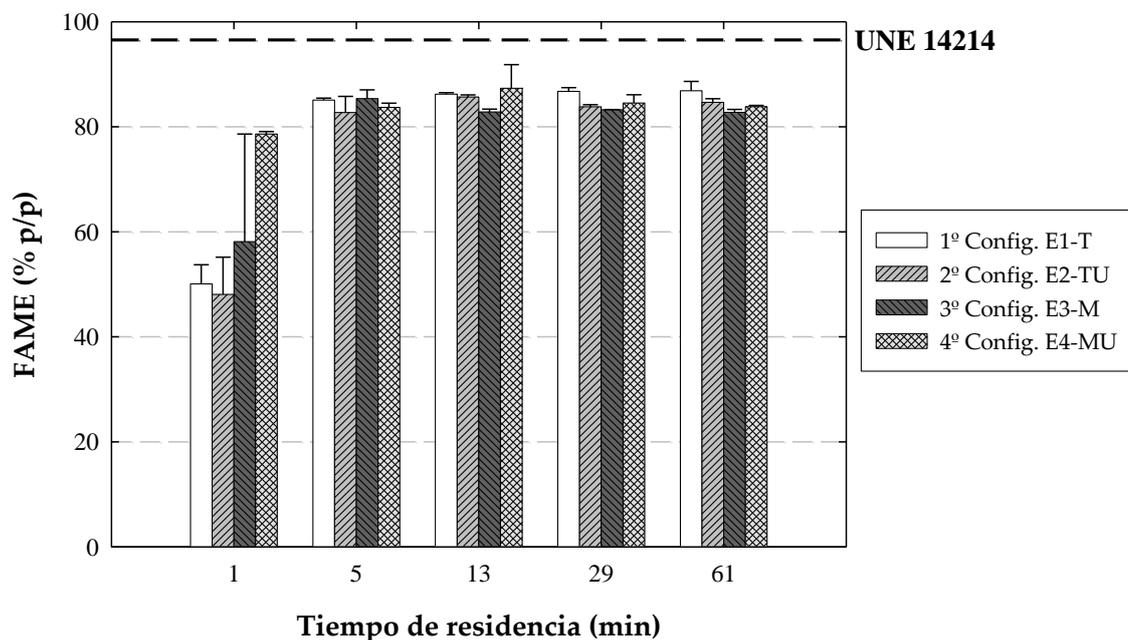


Figura 40. Contenido de FAME en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.

Observando las cinco figuras podemos concluir que se obtiene biodiesel a partir del primer minuto (S_1) de circulación en el reactor helicoidal, independientemente de la

configuración dispuesta. Sin embargo, en este tiempo de reacción tan corto, la transesterificación es incompleta y poco reproducible.

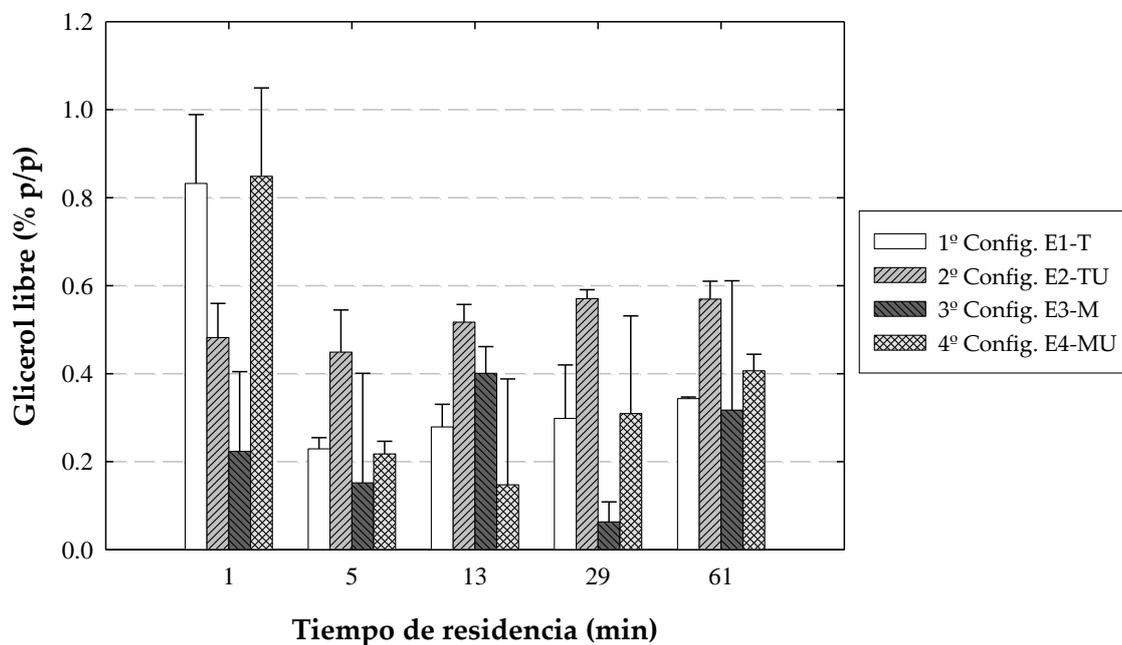


Figura 41. Contenido de glicerol libre en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.

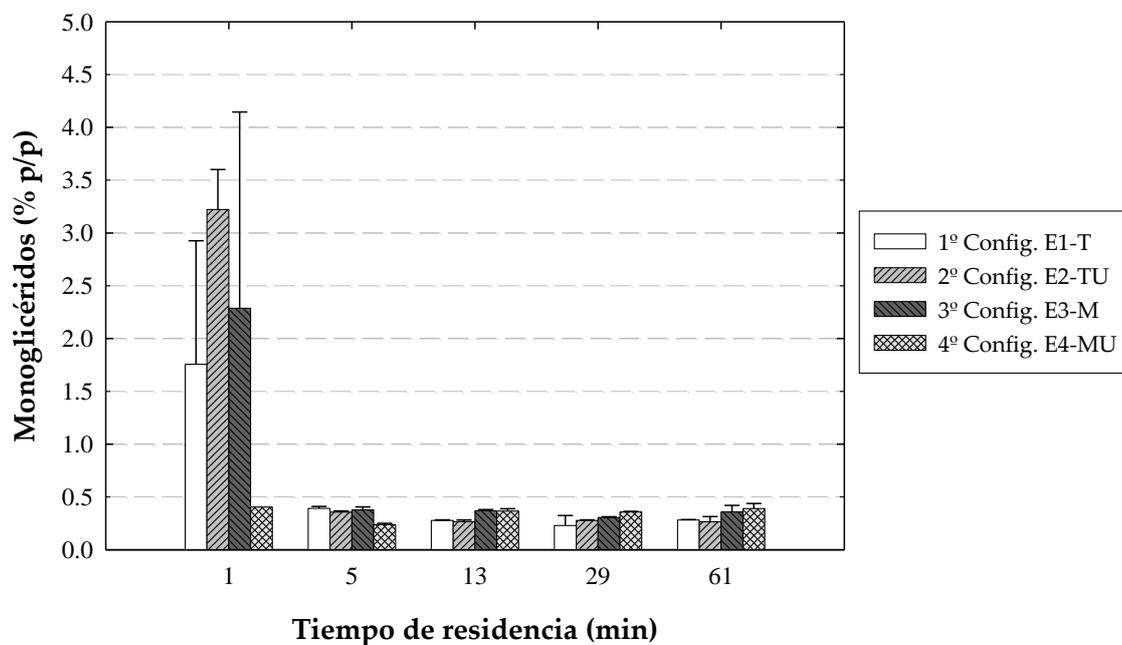


Figura 42. Contenido de monoglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.

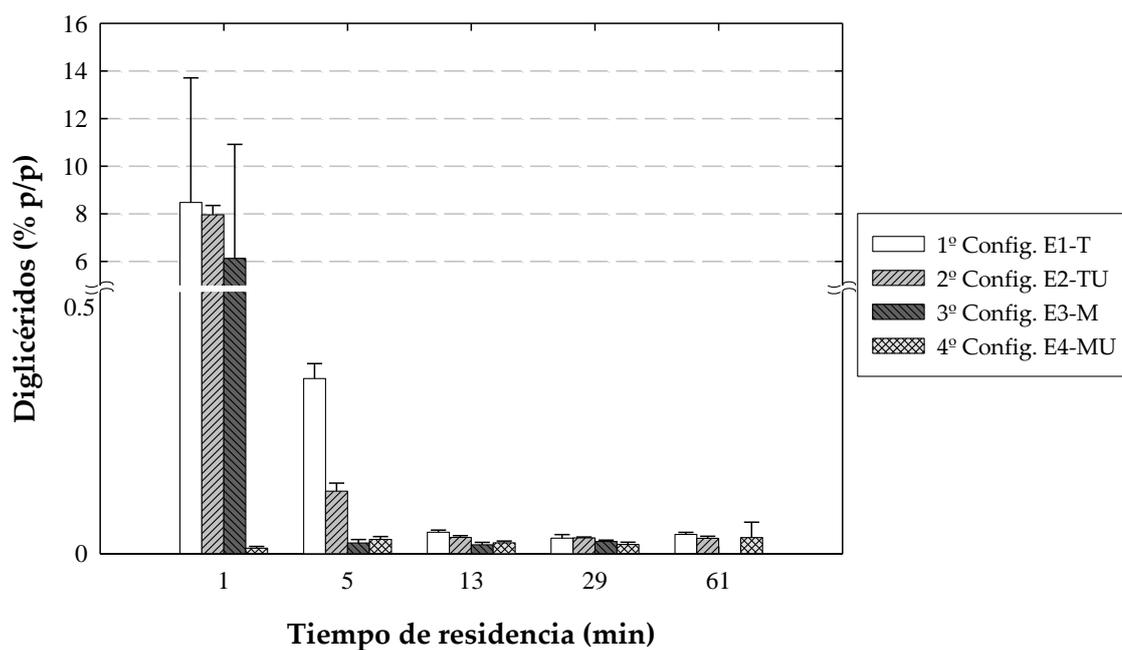


Figura 43. Contenido de diglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.

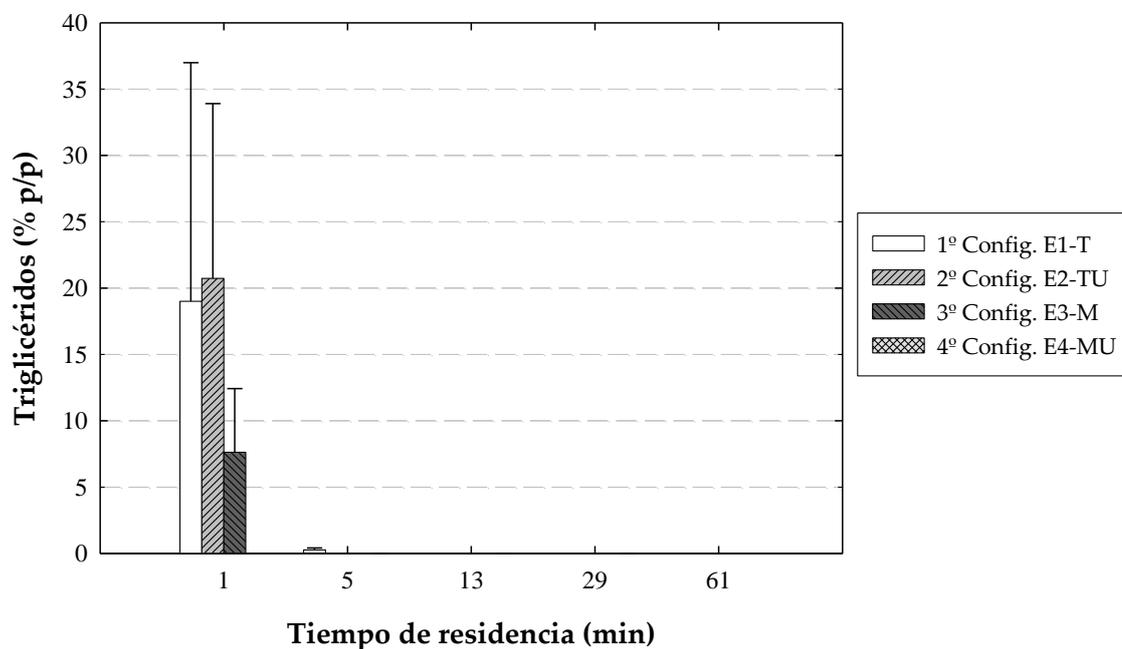


Figura 44. Contenido de triglicéridos en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones utilizadas.

En este instante se obtiene una mezcla de biodiesel, glicerina, aceite, alcohol y catalizador en tres fases no muy bien definidas y muy difíciles de separar, por esta razón sus contenidos de glicerol, mono, di y triglicéridos son muy altos.

En la segunda salida (S_{II}) los reactivos llevan 5 minutos fluyendo en el reactor, por lo que obtenemos un 85% de contenido en FAME y pequeños contenidos en monoglicéridos (<0.4%), diglicéridos (<0.3%) y triglicéridos (<0.3% o igual a cero). Comparando estos valores con la salida posterior observamos que todavía la obtención de productos no se ha estabilizado.

Las salidas S_{III}, S_{IV}, S_V corresponden a un tiempo de residencia de los reactivos de 13, 29 y 61 minutos respectivamente. Los contenidos se caracterizan por su uniformidad en los resultados, obteniéndose dos fases bien definidas. Después de separar y pesar, se obtiene un producto de contenido del 88.6% en FAME en el caso de la primera configuración (E1-T). Esta composición es muy parecida al biodiesel obtenido con el reactor batch (89.5% a las mismas condiciones pero con un producto final lavado y seco).

El producto obtenido en cualquiera de estas salidas se caracteriza por la presencia nula de triglicéridos y por sus bajos contenidos en monoglicéridos (<0.3%) y diglicéridos (<0.04%), razón por la cual este biodiesel cumple la Norma Europea UNE EN14105.

	FAME (% p/p)	Monog. (% p/p)	Diglic. (% p/p)	Triglic. (% p/p)	Glic Libre (% p/p)	Glic. Total (% p/p)
Lavado	89.53	0.30	0.15	0.024	0.004	0.102
Sin lavar	88.47	0.30	0.15	0.056	0.112	0.208

Tabla 25. Composición de un biodiesel lavado y otro sin lavar a partir del aceite reciclado.

En cuanto a los resultados referentes al glicerol libre, podrían interpretarse como altos; pero hay que tener en cuenta que estas muestras no fueron lavadas, ya que sólo se centrifugaron. Estos valores podrían perfectamente reducirse con un proceso normal de lavado como el que aplicamos al biodiesel obtenido en la primera parte de este

estudio. En la Tabla 25 podemos comparar la composición de una muestra de biodiesel lavada y seca con otra sin lavar después de la decantación.

El lavado del biodiesel disminuye el contenido de glicerol libre y glicerol total. Pero el % de FAME aumenta, lo cual significa que el contenido de metilésteres del biodiesel producido en el reactor helicoidal sería aún mejor si se lavaran las muestras, pero esto alteraría los resultados reales de los otros componentes que queremos analizar.

El rendimiento de biodiesel (g biodiesel/100g de aceite usado) obtenido en las cuatro configuraciones fluctuó entre el 81 al 90%(ver Figura 45). Este rendimiento es equivalente al del proceso con el reactor batch a las condiciones elegidas (91%). Este valor no se determinó en la primera salida S_I , debido a la dificultad para separar las fases obtenidas.

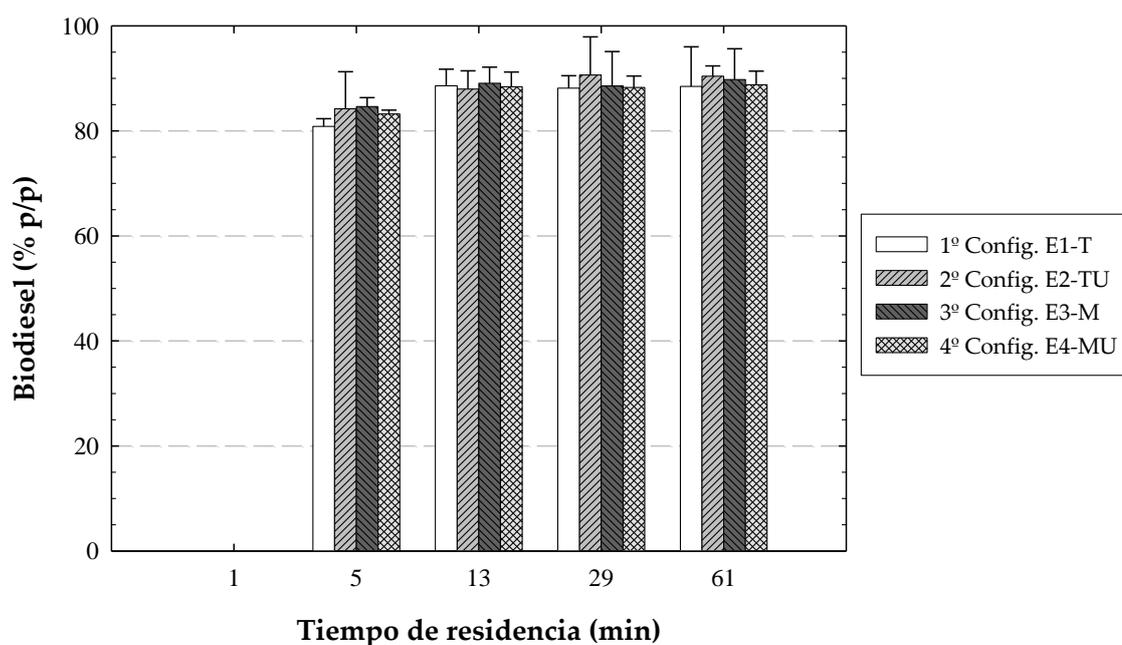


Figura 45. Rendimiento de biodiesel en cada salida (tiempo de reacción) en las diferentes configuraciones (g biodiesel separado/ g totales de muestra).

La primera configuración (E1-T) aún siendo la más simple de todas, reportó mejores resultados y fue la más regular. Con esta configuración se obtuvo biodiesel con un 88.6% de contenido en FAME a partir de la tercera salida (S_{III}) con tan sólo 13 minutos de tiempo de residencia. Esta composición es equivalente a la obtenida con el reactor batch a las mismas condiciones (89.5%) pero utilizando 75 minutos de reacción.

Aunque en ambos casos (batch y continuo) el biodiesel producido no cumple con la normativa UNE 14214 (debido a la pobre calidad del aceite), el reactor helicoidal demuestra ser muy efectivo para transesterificar, pues se obtiene una cantidad de biodiesel y con una pureza similar pero reduciendo significativamente el tiempo de residencia. Las otras configuraciones reportan una mayor cantidad de producto pero menor contenido en FAME y mayor cantidad de glicerol libre (ver Figuras 40 y 41).

Muestra		% Biodiesel.	% FAME	% Monog.	% Diglicer.	% Triglic.	% Glicerol libre	% Glicerol total
V	A	88.1	85.1	0.28	0.04	0.00	0.34	0.41
	B	95.3	87.6	0.29	0.04	0.00	0.34	0.41
	C	82.0	88.0	0.28	0.03	0.00	0.35	0.41
Promedio		88.5	86.9	0.28	0.04	0.00	0.34	0.41
IV	A	88.0	87.3	0.28	0.03	0.00	0.34	0.40
	B	86.1	86.1	0.27	0.03	0.00	0.38	0.44
	C	90.3	86.9	0.13	0.02	0.00	0.18	0.20
Promedio		88.1	86.8	0.23	0.03	0.00	0.30	0.35
III	A	90.2	85.9	0.27	0.04	0.00	0.30	0.36
	B	85.4	86.3	0.28	0.04	0.00	0.31	0.37
	C	90.2	86.4	0.28	0.04	0.00	0.23	0.29
Promedio		88.6	86.2	0.28	0.04	0.00	0.28	0.34
II	A	82.2	84.7	0.40	0.36	0.12	0.26	0.42
	B	80.7	85.1	0.40	0.34	0.36	0.22	0.40
	C	79.7	85.4	0.37	0.31	0.33	0.22	0.39
Promedio		80.8	85.1	0.39	0.33	0.27	0.23	0.41
I	A	x	53.7	0.58	13.80	37.25	10.87	11.61
	B	x	49.0	2.14	5.50	8.20	0.75	2.95
	C	x	47.6	2.54	6.14	11.57	0.91	3.65
Promedio			50.1	1.76	8.48	19.01	0.83	6.07

Tabla 26. Resultados experimentales obtenidos para la configuración simple E1-T.

Algunas salidas con menor tiempo de residencia reportaron ligeramente mejores contenidos en FAME (Figura 40). Esto se observa principalmente cuando se aplicó ultrasonidos (configuraciones E2-TU y E4-MU). Es posible que con los ultrasonidos, la vibración haga que el fluido de la espira posterior se devuelva y salga por la salida anterior, esto hace que la muestra tomada en realidad tenga un mayor tiempo de

reacción que el registrado y reporte contenidos de FAME más altos. Esto se puede prevenir instalando válvulas anti retorno antes de iniciar una nueva espira.

La aplicación de los ultrasonidos no reportó mejores resultados. Es posible que los ultrasonidos favorezcan la formación de emulsiones (jabones o geles) entre los productos que interfieren en la reacción y en la separación del glicerol.

La instalación del micro-mezclador no aportó ninguna mejora al sistema debido al pequeño tiempo de residencia.

En la Tabla 26 se reportan los datos experimentales para la configuración E1-T, que fue la que presentó mejores resultados. Los resultados experimentales referentes a las otras tres configuraciones que incluyen el micro-mezclador y el suministro de ultrasonidos se reportan en el anexo final.

3.4. CONCLUSIONES

El aceite reciclado utilizado reportó un bajo índice de acidez (1.06 mg KOH/g aceite), y un contenido de materia insaponificable de 0.47%, con un alto contenido de ácidos insaturados (81.33%) y un índice de yodo de 99.

Las condiciones experimentales recomendadas para la transesterificación convencional y utilizadas con el reactor helicoidal en continuo fueron una relación molar de metanol:aceite de 6:1 y una relación másica de NaOH:aceite de 0.6. Con ellas se obtuvo un rendimiento del 91.2% respecto al aceite con una concentración de FAME del 89.5% (valores obtenidos en el proceso discontinuo).

De las propiedades evaluadas del biodiesel obtenido se observa que cumple la Norma Europea UNE EN14214 para biodiesel, excepto la de la estabilidad a la oxidación y la concentración de FAME. Por este motivo es necesario aplicar una destilación que aumente el contenido de metilésteres a un mínimo de 96.5% y lo purifique, además de agregarle aditivos antioxidantes para poder comercializarlo.

El biodiesel obtenido con el reactor helicoidal fue muy similar al obtenido en el proceso batch a las condiciones recomendadas pero con una reducción sustancial del tiempo de reacción.

La primera configuración (E1-T) del reactor helicoidal, aún siendo la más simple y económica de todas, reportó los mejores resultados. Con ella se obtuvo un 88.6% con sólo 13 minutos de tiempo de residencia; comparado con los 75 minutos necesarios para el proceso discontinuo.

El micro-mezclador estático empleado y el suministro adicional de ultrasonidos no reportaron mejoras en el reactor helicoidal, obteniendo incluso un biodiesel de menor calidad.

El reactor helicoidal se convierte en una alternativa interesante con muchas posibilidades para transesterificar aceites o pretratarlos, donde se consiguen resultados equivalentes en composición al proceso en batch con una reducción sustancial de tiempo (62 minutos menos) en un área de trabajo de 1 m² aproximadamente. Sin embargo, se hace imperativo probar otros tipos de aceites que produzcan un biodiesel de mejor calidad para comparar su rendimiento, tales como los provenientes de la colza, la soja, el aceite de palma o la *Jatropha Curcas*.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2008) *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*. Fuel Processing Technology 89 (8): p. 740-748.
2. Haas, M.J. (2005) *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock*. Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1087-1096.
3. Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M.
4. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. Fuel 87 (17-18): p. 3572-3578.
5. Phan, A.N., Phan, T.M. (2008) *Biodiesel production from waste cooking oils*. Fuel 87 (17-18): p. 3490-3496.
6. Meng, X., Chen, G., Wang, Y. (2008) *Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test*. Fuel Processing Technology 89 (9): p. 851-857.
7. Predojevic, Z.J. (2008) *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel 87 (17-18): p. 3522-3528.
8. 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: p. 3023-3027.
9. Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S. (2003) *Methanolysis of used frying oil*. Fuel Processing Technology 81 (1): p. 1-6.
10. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (3): p. 248-268.
11. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., Krause, R. (2002) *An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils*. Transactions of the ASAE 45 (3): p. 525 - 529.
12. Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. USA: AOCS Press.
13. Pasqualino, J. (2006) *Cynara Cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*. Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain.

14. Canakci, M., Sanli, H. (2008) *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 35 (5): p. 431-441.
15. IMM, Werner, B. (2004). *Manual for the Caterpillar Micro Mixer Version 1.2 Sizes R600/12 and R1200/8*. http://www.imm-ainz.de/fileadmin/upload/dateien/Catalogue5_06_CPMM.pdf. Consultado en Julio 2009.
16. IMM. (2009). *Institut fur Mikrotechnik Mainz GmbH. The Catalogue*. http://www.imm-mainz.de/fileadmin/upload/Flyer-broschueren/IMM_TheCatalogue09_low.pdf. Consultado en Octubre 2009.
17. Van Gerpen, J. (2005) *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1097-1107.
18. Enweremadu, C.C., Mbarawa, M.M. (2009) *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (9): p. 2205-2224.
19. Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J. (2007) *Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils*. Fuel 86 (16): p. 2596-2602.
20. Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V., Dunn, M.L. (2008) *Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants*. Journal of the American Oil Chemists Society 85 (8): p. 771-776.
21. Mittelbach, M., Schober, S. (2003) *The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society 80 (8): p. 817-823.
22. Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S. (2006) *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (1-2): p. 107-112.

CAPÍTULO 4. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN PROCESO CONTINUO II

**Transesterificación continua de biodiesel
en un reactor helicoidal usando aceite de palma preesterificado**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

4.1. INTRODUCCIÓN

El biodiesel ha sido implementado con gran éxito en las últimas tres décadas, principalmente en Alemania y Norteamérica donde se lo utiliza en forma pura (B100) o mezclado en diferentes proporciones [1, 2]. Esta tendencia ha sido implementada actualmente por los demás países del mundo, incluso también en algunos que están en vías de desarrollo, que al ser productores de diferentes oleaginosas, abren un nuevo mercado a sus productos que representan nuevas fuente de ingresos y de empleo debido al aumento de valor agregado de sus productos, al mismo tiempo que reducen la dependencia del petróleo [3]. Este posible despertar está acompañado de una gran polémica y opiniones adversas, con diferentes intereses que prometen generar discusiones muy interesantes. Mientras esto sucede la demanda de biodiesel en todo el mundo crece exponencialmente.

Como ya lo hemos recalado el principal problema del biodiesel es el costo de la materia prima, el cual puede representar desde 40 a un 75% del costo final del biodiesel o incluso porcentajes mayores [4, 5]. Este valor dependerá entonces del tipo de aceite que se utilice, de los procesos para su extracción, refinado y transesterificación, pero sobre todo de donde se cultive la materia prima y del lugar donde se produzca el biodiesel, además de la tecnología que se emplee para producirlo.

Malasia, Tailandia, Colombia, Uruguay y Ghana son los países en desarrollo con más probabilidades de atraer la inversión de biodiesel, no sólo debido a su fuerte industria agrícola, sino también debido a su relativa seguridad y estabilidad económica, entre otros factores [6]. Para estos y otros países productores, este hecho abre un espacio para la producción de bienes, como es el caso de los biocombustibles, que permiten diversificar la canasta energética disponible en el mercado local y que pueden ser exportados al mercado internacional. Sin embargo, una condición necesaria para competir en el mercado internacional es la producción de estos bienes bajo condiciones de eficiencia [7].

Este aumento en la eficiencia sólo se puede conseguir reduciendo los costos de producción y aumentando la productividad del biodiesel en los puntos más críticos de la cadena productiva, unido al desarrollo e investigación de los tradicionales y nuevos procesos de transformación de las materias primas.

Para que el biodiesel sea competitivo se debe promover la producción sostenible de biocombustibles, enfocar sus esfuerzos en mejorar la eficiencia productiva, de tal forma que estos cultivos energéticos puedan competir con los combustibles fósiles sin la necesidad de subsidios en el mediano y largo plazo [8].

En esta fase experimental se reunirán las experiencias adquiridas en los anteriores capítulos para producir biodiesel con el reactor helicoidal teniendo en cuenta los logros y los aspectos por corregir en el reactor.

La materia prima se escogió con base en la producción actual y el prometedor futuro del aceite de palma para producir biodiesel, debido a su bajo precio, mayor rendimiento por hectárea/año y su viabilidad técnica y económica de este aceite comparado con otras materias primas [9, 10] (ver Capítulo 1).

Se decidió utilizar el aceite preesterificado de palma como materia prima, debido a la apropiada transformación que ejerce la preesterificación en la composición química del aceite crudo de palma y los resultados obtenidos en el Capítulo 2, reproduciendo las condiciones elegidas para la catálisis con ácido sulfúrico. Estas condiciones permitieron disminuir la concentración de ácidos grasos libres y la reducción de gomas e impurezas con tan sólo un 7% de pérdidas. Además, este sencillo y único procedimiento prepara el aceite para la transesterificación de manera tal que al inicio de la reacción ya tiene incorporado un 8 a 11% de metilésteres.

Para estos experimentos se eligió el mismo reactor helicoidal utilizado en el Capítulo 3, con la configuración E1-T, instalando válvulas antiretorno después de cada salida para evitar el retroceso de los productos en el reactor.

El objetivo de este trabajo es obtener biodiesel de aceite preesterificado de palma con el reactor helicoidal de una pureza igual o superior a las obtenidas en el proceso batch, utilizando las condiciones que se recomiendan en el Capítulo 2. De igual manera se observará la variación de la composición del biodiesel obtenido en diferentes tiempos de residencia.

4.2. METODOLOGÍA

4.2.1. Caracterización de la materia prima (aceite crudo de palma)

El aceite crudo de palma (ACP) fue obtenido de la empresa PALMALLANO S.A (Departamento del Meta, Colombia). Se procedió a caracterizarlo de acuerdo a la normativa europea.

La acidez de los aceites se determinó mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal. El experimento consiste en una titulación ácido base, en la cual el índice de acidez se expresa en mg de KOH necesarios para neutralizar un

gramo de aceite. La materia insaponificable fue hallada mediante la norma UNE EN ISO 18609 - Método con extracción de hexano. La materia insaponificable se expresa como porcentaje en masa de materia insaponificable de la muestra. El índice de yodo se determinó con la norma UNE EN ISO 3961, y el resultado se expresa en g de yodo absorbidos por 100 g de muestra. La densidad y la viscosidad fueron determinadas con la norma UNE-55005 y UNE EN ISO 3104, respectivamente. La viscosidad de los aceites fue necesario medirla a 60°C de temperatura para evitar obstrucciones en el capilar del viscosímetro de Oswald debido a la formación de cristales de estearina a 40°C. La cantidad de agua (en ppm) se midió siguiendo la norma UNE EN ISO 12037.

4.2.2. Preesterificación del aceite crudo de palma (esterificación ácida) en modo batch

Para la preesterificación del aceite crudo de palma se utilizó un erlenmeyer de 500 mL en el cual fue posible controlar la temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$) y la agitación (ver Figura 25 del Capítulo 2). En este reactor se calientan 300 mL aproximadamente de ACP a una temperatura de 60°C con agitación magnética. Se le adiciona metanol muy lentamente hasta tener una relación molar metanol:aceite 6:1, utilizando ácido sulfúrico como catalizador (0.6 % p/p de aceite). La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60°C durante 60 minutos y agitación constante [11, 12].

Después de reaccionar, se deja decantar la mezcla en un embudo de separación y se retira la fase superior. El aceite preesterificado (fase inferior) se lava con agua destilada (tres veces), luego se seca a 110°C (90 minutos), se enfría, se pesa y se almacena en frascos de vidrio ámbar. Una vez terminado este proceso el aceite preesterificado de palma (APP) queda disponible para su posterior análisis y también para la transesterificación. Todos los pretratamientos y los análisis fueron hechos por duplicado.

4.2.3. Producción de biodiesel en modo discontinuo (reactor batch)

Para la transesterificación del aceite preesterificado de palma se utilizó un reactor de vidrio con reflujo en el cual fue posible controlar la temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$) y la agitación, evitando las pérdidas de alcohol y observando la evolución de la reacción (ver Figura 25 del Capítulo 2). En cada experimento, aproximadamente 35 g de aceite preesterificado de palma, previamente secado a 110°C, fueron transferidos a un

erlenmeyer de vidrio (250 mL). Este reactor fue introducido en un baño de agua que estaba sobre una placa calefactora equipada con un agitador magnético.

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración másica del catalizador (% p/p de NaOH o CMC), la relación molar metanol-aceite (RMM), la temperatura, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad y de ácidos grasos libres [1, 13-15]. En este estudio la reacción de transesterificación fue llevada a cabo con aceite de palma preesterificado (APP) en las condiciones de reacción que aparecen en la Tabla 27.

Para el estudio experimental se realizó un diseño factorial de tipo 2x3, es decir, un diseño de dos niveles: en el primero, se varió la relación molar de metanol:aceite (RMM), con tres factores: 6:1, 9:1 y 12:1. En el segundo, se varió la concentración másica de catalizador (CMC), con dos factores 0.6 y 1.0%. Se estudiaron de forma simultánea tres variables de respuesta: el rendimiento de biodiesel pretratado de palma BPP (% p/p respecto al aceite crudo de palma), el contenido en FAME del BPP (% p/p respecto al biodiesel) y la cantidad del residuo (% p/p respecto al aceite preesterificado) que es la fase rica en glicerina, catalizador y otros residuos después del decantado. El diseño factorial permite estudiar de manera simultánea el efecto de dos o más variables independientes sobre una variable independiente y mediante una optimización se pueden determinar los valores de las variables independientes que mejoran de forma global al sistema. Durante el diseño se bloquearon los efectos de la temperatura y del tiempo de reacción manteniéndolos constantes a 60°C y 90 min, respectivamente.

Relación molar metanol:aceite	6:1	9:1	12:1
Cantidad de catalizador NaOH (% p/p)	0.6	1.0	
Temperatura (°C)		60	
Tiempo de reacción (min)		90	

Tabla 27. Condiciones experimentales para la transesterificación del APP.

Estas condiciones se eligieron teniendo en cuenta experiencias anteriores con diferentes materias primas junto con algunas recomendaciones de la literatura para aceite de palma o aceites de características parecidas [12, 16, 17].

El objetivo de estos experimentos es obtener biodiesel para analizar su pureza y su rendimiento, que nos sirva como criterio de comparación para el producto obtenido con el reactor helicoidal, optimizando las condiciones más apropiadas para dicho reactor.

La mezcla formada por la solución de alcohol (metanol, 99.5% v/v grado analítico) junto con el catalizador (NaOH 99%), fue vertida en el reactor de vidrio junto con el aceite. Los experimentos se realizaron utilizando aceite preesterificado de palma. El reactor fue calentado bajo reflujo a las diferentes condiciones experimentales (ver Tabla 27).

Cuando se alcanzó el tiempo de reacción (90 minutos), se detuvo la reacción y se dejó reposar en un embudo de decantación (100 mL) durante un mínimo de 12 horas (para garantizar la separación de las fases), dentro de una estufa a 40°C.

La fase inferior (una mezcla de glicerina residual, restos de metanol, catalizador entre otros) denominada como “residuo” se separó, registrando su peso, dejando en el embudo la fase superior (conteniendo el biodiesel) para proceder a su lavado. El biodiesel se lavó tres veces con agua acidulada (H_3PO_4) y finalmente dos veces con agua destilada. El biodiesel limpio se centrifuga y se seca durante dos horas (en la estufa a 110°C) para luego enfriarlo a temperatura ambiente, pesarlo y almacenarlo en frascos de vidrio ámbar para su posterior análisis. Todos los experimentos y los análisis fueron hechos por duplicado.

4.2.3.1. Análisis del biodiesel obtenido a partir del proceso batch

Para cada una de las muestras obtenidas de biodiesel en el proceso batch, los parámetros a analizar serán la cantidad del producto (biodiesel seco), el contenido en gramos de la fase inferior después del decantado (fase residual de glicerina) y el contenido de FAME por cromatografía de gases.

A partir de una optimización de la cantidad de metanol y de NaOH para cada una de las variables de respuesta, se elegirán las mejores condiciones de transesterificación que permitan obtener mayor rendimiento de biodiesel con mayor contenido de metilésteres. Para ello se empleará el software de análisis estadístico Statgraphics (Statistical Graphics System), aplicando un análisis ANOVA (análisis de varianza) con un intervalo de confianza del 95%. El propósito del ANOVA es chequear diferencias estadísticas significativas entre promedios. Después de comprobar que las

variables analizadas cumplen el ANOVA (*i.e.* hay diferencia estadística significativa entre las variables independientes), se realizó una optimización de cada una de las variables de respuesta por separado. Statgraphics genera modelos (ecuaciones) que describen el sistema dentro de un intervalo de confianza: teniendo en cuenta las restricciones de la Normativa Europea (porcentaje de FAME mínimo) se puede estimar mediante los modelos obtenidos un óptimo global, las cantidades de NaOH y metanol que maximicen de manera simultánea el contenido en FAME y el rendimiento del biodiesel.

El biodiesel obtenido a partir de estas condiciones fue analizado en términos de su composición y algunas propiedades de acuerdo a la normativa europea (UNE EN-14214). Estos resultados ya fueron presentados en la Tabla 19 del Capítulo 2.

4.2.4. Transesterificación en modo continuo (reactor helicoidal)

La segunda parte de los experimentos se realizó utilizando un reactor helicoidal en continuo teniendo en cuenta los resultados del proceso batch. Las características de este reactor se explican a continuación.

4.2.4.1. Montaje experimental

La primera parte del reactor tubular consta de dos líneas de flujo longitudinales e independientes, que no están sumergidas, cada una compuesta por una tubería de acero inoxidable 316 de 1/8 in. DI 0.2159 cm. (ver Figuras 34 y 36 del Capítulo 3). Por una de las líneas de flujo circula el aceite reciclado y por la otra la mezcla metanol:NaOH a las proporciones elegidas. Cada línea de flujo es alimentada por una bomba dosificadora de pistón de precisión (de 0.60 a 1500 mL/h) serie Mikro marca ProMinent Modelo 061500. Las bombas dosificadoras permiten regular los caudales deseados para la transesterificación.

Las dos tuberías convergen en un accesorio T donde se mezcla el aceite con la solución de metanol y NaOH. Esta mezcla continúa circulando por una sola tubería distribuida helicoidalmente, la cual a su vez se encuentra sumergida en un baño de agua, donde es posible regular la temperatura.

El reactor helicoidal está compuesto por una serie de espiras de longitud L , conectadas entre sí consecutivamente por un accesorio de 4 salidas. Este accesorio

permite ensamblar una espira con la siguiente, así como acoplar una válvula para la toma de muestras del fluido interno y un termopar para medir la temperatura del fluido en el punto en cuestión. A lo largo de toda esta tubería helicoidal y a diferentes longitudes, hay distribuidas 5 válvulas, que permiten extraer muestras en 5 puntos diferentes. En este parte experimental se modificó el reactor y se le instalaron cuatro válvulas antiretorno (V1, V2, V3 y V4) al principio de cada espira (es decir después de cada salida) para evitar que el fluido regresara (ver Figura 46).

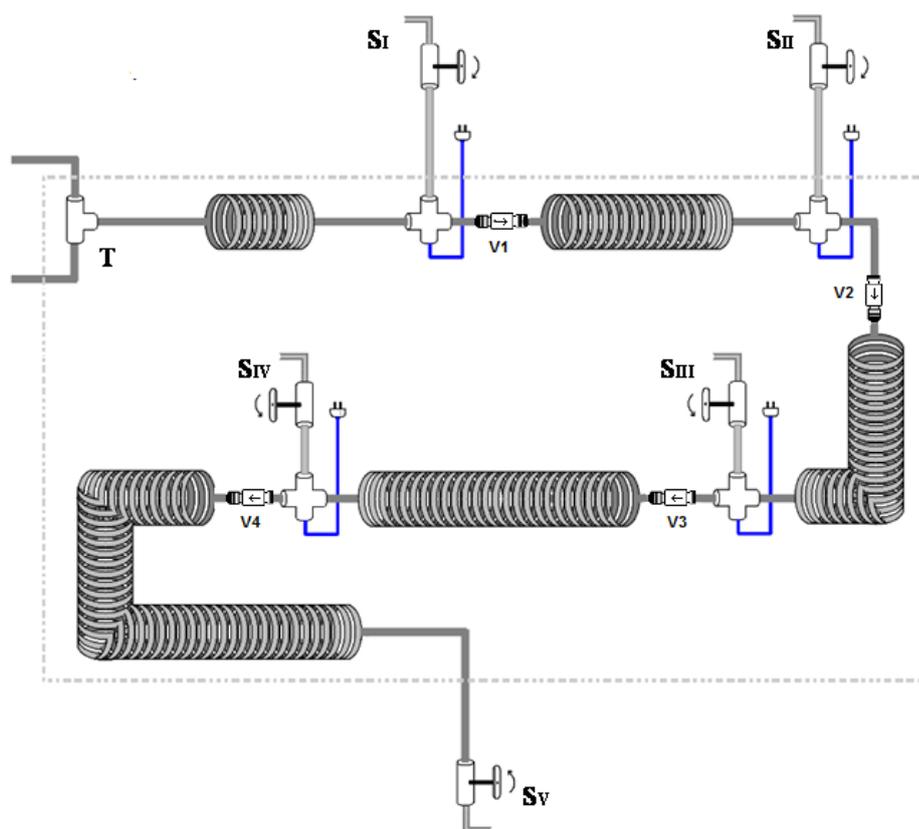


Figura 46. Distribución del reactor helicoidal sumergido en el baño de agua, con válvulas antiretorno.

La distribución de estos accesorios (salidas) se estableció a partir del accesorio T (unión de las líneas de flujo iniciales) de la siguiente manera:

- 1ª Salida: $S_I = 0.88 \text{ m}$ espira formada a partir del accesorio T
- 2ª Salida: $S_{II} = 3.03 \text{ m}$ espira formada a partir de S_I
- 3ª Salida: $S_{III} = 5.93 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{II}

4^a Salida: $S_{IV} = 11.05 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{III}

5^a Salida: $S_V = 21.56 \text{ m}$ espira formada a partir de S_{IV} hasta el final del reactor (salida S_V)

Con estas muestras se puede determinar el tiempo de residencia el cual se calcula con el caudal suministrado por las dos bombas, la longitud y el diámetro interno de la tubería, y se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = V/t = L.A/t \rightarrow t = L. \pi D_i^2 / 4 Q$$

Con el objetivo de obtener biodiesel a diferentes tiempos de residencia, con el mayor contenido en % de FAME y la mínima concentración de mono, di, triglicéridos y glicerol libre; y además teniendo en cuenta los resultados del Capítulo 3, se escogió la configuración del reactor más simple de todas: la **E1-T**. En ella el reactor helicoidal se sumerge en el baño a 60°C y las dos líneas de flujo originales se unen por medio de una conexión simple (accesorio "T"). La disposición de las salidas del reactor será así:

E1-T: T + S_I + S_{II} + S_{III} + S_{IV} + S_V

donde T es la conexión simple de las líneas del aceite y de la disolución de hidróxido de sodio en metanol, y S_i es la Salida número i.

La toma de muestra será siempre la misma, teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- El flujo se considera estacionario transcurridos 20 minutos después de la puesta en marcha del bombeo de los reactivos. Sin embargo el primer muestreo se inició en la salida final S_V pasados 40 minutos después del encendido de las bombas, para asegurar el estado estacionario y luego se prosigue con la siguiente S_{IV} y así sucesivamente.

- ☑ Transcurridos 40 minutos de la puesta en marcha se empiezan a tomar las primeras muestras de la salida final S_v y luego se prosigue con la siguiente S_{iv} y así sucesivamente. Para ello se toman tres muestras de cada válvula ubicada entre cada espira y al final de la S_v (para un total de 5 como se puede ver en la Figura 45) con intervalos de 2 minutos (llamadas muestras A, B y C). Al cambiar de válvula se dejan 4 minutos para estabilizar el flujo entre muestra y muestra.
- ☑ Cada muestra se recolectó durante 4 minutos (24 mL aprox.) en un tubo plástico de centrífuga con tapa, previamente pesado, en el cual se dejan decantar las fases y se enfrían a temperatura ambiente. La mezcla heterogénea obtenida se pesa y se extrae cuidadosamente con una pipeta automática la fase inferior (glicerina) y se pesa nuevamente para determinar los porcentajes de biodiesel y residuo respectivamente. La fase rica en metilésteres (muestra) se lava 2 veces con agua acidulada y luego con agua destilada. Se centrifuga y se seca a 110°C durante 90 minutos, luego se almacena en frascos de vidrio ámbar tapados, para posteriormente ser analizados por cromatografía.
- ☑ A cada muestra se le determina el porcentaje de rendimiento (g de biodiesel seco/100 g APP), el % de residuo (g fase inferior/100g de peso total de las dos fases después de decantado), la cantidad de FAME (Norma UNE EN14103), composición másica de mono, di y triglicéridos, así como el glicerol libre y el glicerol total (Norma UNE EN14105).
- ☑ Para cada configuración se toman tres muestras por salida, para un total de 15 muestras, cada una de las cuales se analiza por duplicado.

4.2.4.2. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite preesterificado de palma con el reactor helicoidal

De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera parte de este estudio se establecieron los siguientes parámetros para el reactor helicoidal y fueron constantes para todos los experimentos (ver Tabla 28).

Relación molar metanol:aceite (RMM)	9:1
Concentración másica de NaOH respecto al aceite CMC (% p/p)	0.6
Temperatura (°C)	60
Caudal total (mL/min) ¹	6
Tiempo de residencia máximo en el interior del reactor (min) ²	25.91

¹ Caudales de las bombas: Los cálculos iniciales fueron hechos para un flujo total de reacción de 6.0 mL/minuto, distribuidos de la siguiente manera:

Caudal Q_1 (aceite) = 4.35 mL/min

Caudal Q_2 (metanol+NaOH) = 1.65 mL/min

² Los tiempos de residencia para cada espira independiente según el caudal considerado de 6.0 mL/min son los siguientes:

$S_I = 0.88 \text{ m}$ correspondiente a 0.54 min aproximadamente

$S_{II} = 3.032 \text{ m}$ correspondiente a 1.85 min aproximadamente

$S_{III} = 5.933 \text{ m}$ correspondiente a 3.62 min aproximadamente

$S_{IV} = 11.052 \text{ m}$ correspondiente a 6.74 min aproximadamente

$S_V = 21.563 \text{ m}$ correspondiente a 13.16 min aproximadamente

Lo que hace un tiempo de residencia total de 25.91 min.

Tabla 28. Condiciones experimentales para la transesterificación del aceite preesterificado de palma.

4.2.5. Métodos analíticos

El contenido en metilésteres fue analizado por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14103). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un inyector split/splitless, un detector FID y una columna HP-INNOWAX. Cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado.

El contenido en glicerol libre y total, y en mono-, di- y triglicéridos se analizó también por cromatografía de gases basado en la norma estándar europea (EN 14105).

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Agilent 6850, equipado con un inyector on-column, un detector FID y una columna DB-5. Cada muestra fue inyectada y analizada por duplicado.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 29 se presentan las principales propiedades obtenidas para el aceite crudo de palma (ACP) y el aceite preesterificado de palma (APP).

Propiedad del aceite	Norma UNE-EN	ACP	APP
Densidad (g/cm ³)	ISO 55005	0.920	0.918
Viscosidad Cinemática a 60°C (mm ² /s) ¹	ISO 3104	11.45	13.19
Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	ISO 660	4.7	1.0
Índice de yodo (g de I/100 g aceite)	ISO 3961	53.73	51.18
Materia insaponificable (% p/p)	ISO 18609	0.29	0.34
Contenido de agua (ppm)	ISO 12937	125.8	128.2
Ácidos Saturados	ISO 14103	48.81	48.51
Ácidos Insaturados	ISO 14103	51.08	51.49
% FAME	ISO 14103	0	8.5
% de pérdidas por pretratamiento		0	6.5

¹ Fue necesario a esta temperatura para permitir el flujo en el capilar del viscosímetro de Oswald

Tabla 29. Propiedades obtenidas del aceite de palma crudo y del preesterificado (extraído de la Tabla 18).

4.3.1. Aceite preesterificado de palma

El aceite preesterificado tiene un rendimiento del 93.5% p/p respecto al aceite original, es decir que este pretratamiento tiene un porcentaje de 6.5% de pérdidas por proceso. Este porcentaje resulta muy menor si lo comparamos con los valores de pérdidas que implican un refinado completo del cual hay muy pocos datos registrados y no figuran en los artículos que trabajan con aceites refinados (que incluyan desgomado, blanqueado, neutralizado y desodorizado, ver Figura 17 en el Capítulo 1). Este refinado es el responsable del alto costo del aceite porque algunos autores hablan de porcentajes de pérdidas mayores al 30 o 50%; donde en general las pérdidas de aceite son considerablemente más altas que lo reconocido [18-21].

El APP fue analizado en su contenido de FAME (Norma UNE 14103) obteniéndose un 8.5% de metilésteres. El índice de acidez se reduce favorablemente, desde 4.7 para ACP hasta 1.0 mg KOH /g aceite para el APP. Como puede observarse en la Tabla 29, además del contenido en FAME del APP, el principal cambio que proporciona este pretratamiento es la disminución de su índice de acidez, el cual es un parámetro determinante de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Este hecho, sumado a la simplicidad del proceso y su excelente eficiencia comparada con las pérdidas normales por refinación, hacen del aceite obtenido con esta preesterificación ácida junto a las condiciones aquí aplicadas, una materia prima muy apropiada y recomendable para producir biodiesel.

4.3.2. Producción de biodiesel partir del proceso batch

Los resultados que aparecen en la Tabla 30 se obtuvieron a partir del proceso batch. La cantidad de producto obtenido se registra en términos de porcentaje de biodiesel producido (biodiesel seco) respecto a la masa de aceite crudo inicial (también aparece respecto al APP). De igual manera el porcentaje del residuo obtenido después de decantado se registra respecto a la masa de aceite preesterificado inicial (APP).

Se realizó un diseño factorial 2x3, para ver la incidencia de los factores metanol y NaOH en el rendimiento (g de biodiesel seco/100 g de ACP), el contenido de FAME (g FAME/100 g biodiesel) y el residuo (fase rica en glicerina después del decantado en g de residuo/100 g de APP) durante la producción de biodiesel con aceite preesterificado. Se realizó una optimización de cada una de las variables de respuesta por separado. Para ello se utilizó el software de análisis estadístico Statgraphics (Statistical Graphics System), aplicando un análisis ANOVA con un intervalo de confianza del 95%.

Statgraphics genera modelos (ecuaciones) que describen el sistema dentro del intervalo de confianza escogido. El análisis de los resultados se realizó empleando los gráficos de interacción (interaction plots) que se presentan a continuación.

RMM metanol:aceite	CMC NaOH:aceite (% p/p)	g biodiesel /100 g ACP ¹ (%)	g biodiesel /100 g APP (%)	g residuo /100 g APP (%)	g FAME /100 g BPP (%)
6	0.6	86.6	92.59	15.79	96.52
9	0.6	82.8	88.51	30.99	96.76
12	0.6	79.8	85.32	38.16	96.95
6	1.0	67.1	71.76	31.84	97.92
9	1.0	71.8	76.79	43.10	97.50
12	1.0	72.4	77.40	43.87	97.80

¹ Rendimiento incluyendo pérdidas por preesterificado.

RMM: Relación molar de metanol:aceite

CMC: Concentración másica de catalizador

APP: Aceite pretratado de palma

ACP: Aceite crudo de palma

BPP: Biodiesel pretratado de palma

Tabla 30. Rendimiento y pureza del biodiesel producido con el proceso batch.

De los resultados podemos observar que el aumento en la cantidad de catalizador aumenta el % de FAME (Figura 47), pero aumenta la cantidad de residuo (Figura 48) y por lo tanto disminuye el rendimiento (Figura 49).

Esto se debe a una muy buena conversión de los triglicéridos y a la neutralización de los ácidos grasos libres, pero el uso de cantidades mayores de catalizador favorece la formación de jabones y la emulsión del producto. En la práctica esto dificulta los lavados y la separación de fases, produciendo una disminución del producto final [1, 22].

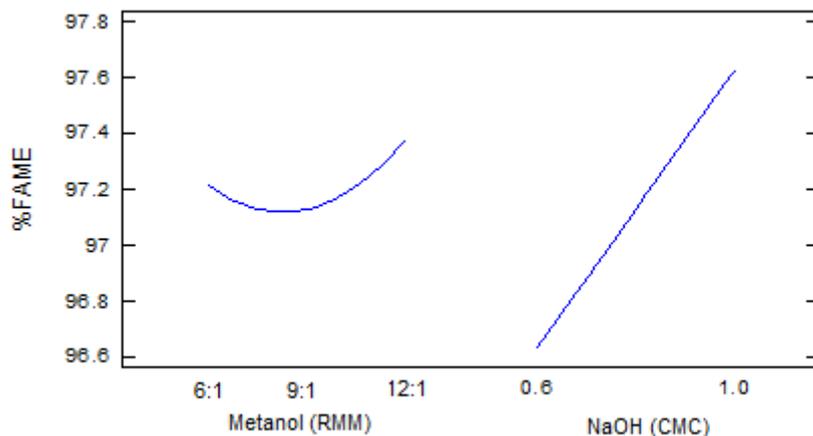


Figura 47. Variación del % FAME respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).

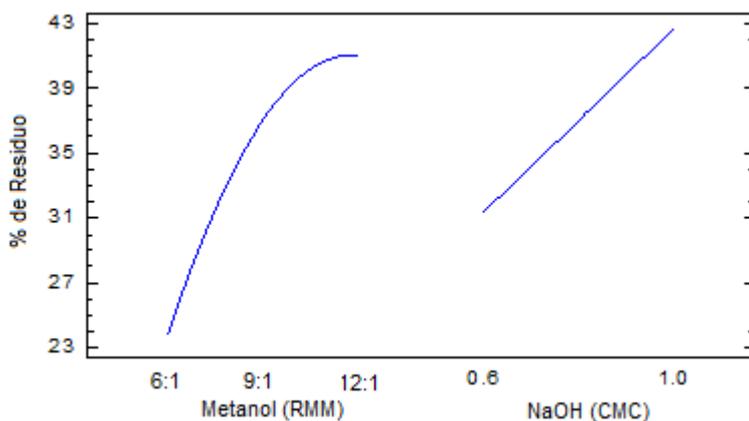


Figura 48. Variación del residuo respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).

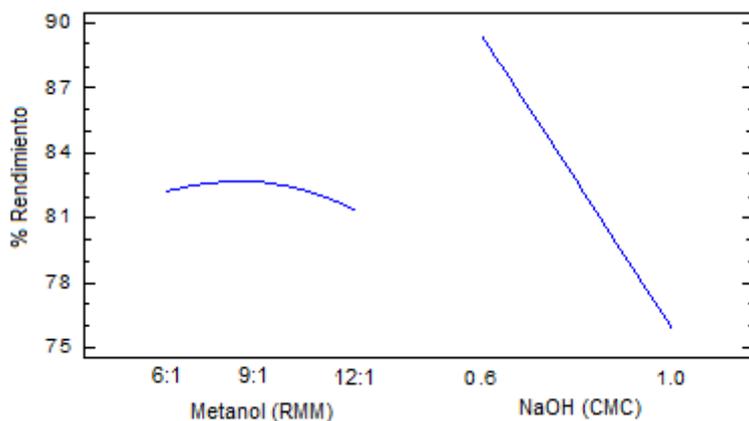


Figura 49. Variación del % de rendimiento respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite o concentración másica de catalizador (% p/p).

El aumento en la cantidad de metanol favorece el rendimiento cuando la cantidad de catalizador es mayor (1.0% p/p), pero disminuye el mismo cuando la cantidad de catalizador es menor (Figura 50). Algunas veces, el exceso de metanol afecta la separación de la glicerina debido al incremento de su solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción de transesterificación revierta hacia la izquierda (reacción reversible), disminuyendo la eficiencia de la transesterificación y aumentando los subproductos residuales [13] (Figura 48).

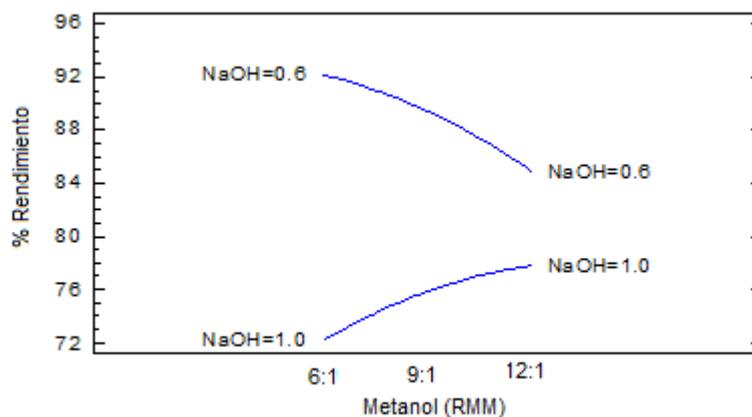


Figura 50. Variación del % de rendimiento respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).

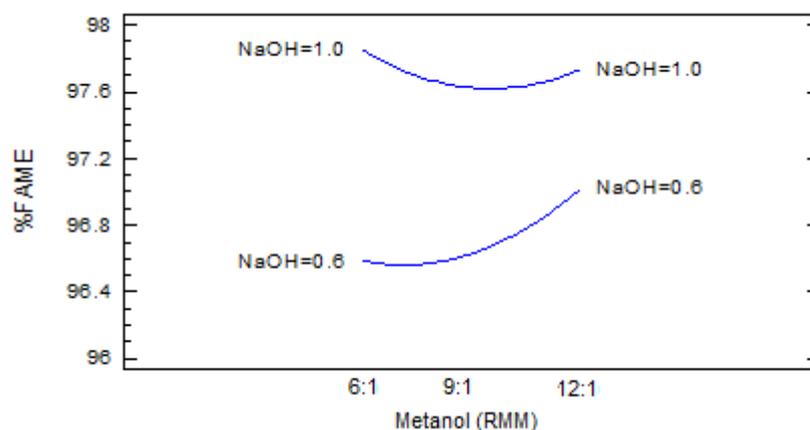


Figura 51. Variación del % FAME respecto a los cambios en la relación molar de metanol:aceite y concentración másica de catalizador (% p/p).

Dado que no se favorece el rendimiento y que con la menor concentración de metanol se consigue el mínimo de metilésteres exigidos por la norma EN 14214, utilizar cantidades muy grandes de metanol resulta innecesario, además teniendo en cuenta que este reactivo es decisivo para la economía del proceso.

La mayor cantidad de biodiesel respecto al aceite crudo original con una concentración de metilésteres aceptada por la normativa, se obtuvo utilizando una relación másica de catalizador:aceite de 0.6% p/p junto con una relación molar metanol:aceite de 6:1. Con estas condiciones se obtiene un 86.6% p/p de rendimiento con un % de FAME de 96.52%. Esta producción del 86.6% obtenida con el APP resulta superior al comparar rendimientos obtenidos en algunos trabajos análogos utilizando aceites refinados de palma, si se tienen en cuenta las grandes pérdidas de materia prima al neutralizar, desgomar, blanquear y desodorizar el aceite crudo de palma [12, 17, 18, 20, 23]. Sin embargo, el contenido en metilésteres del biodiesel obtenido a estas condiciones, es justo el mínimo aceptado por la Norma UNE EN 14214 y los resultados con el reactor helicoidal podrían verse afectados desfavorablemente. Si observamos en la Figura 51 la cantidad de metilésteres para la misma concentración de catalizador, es directamente proporcional a la relación molar de metanol.

La relación molar metanólica de 9:1 produce un 82.8% de rendimiento de biodiesel y con una relación molar de 12:1 se produce un 79.8%. En ambos casos se reportó un 97% en FAME para el biodiesel producido. Por las razones anteriormente expuestas se decidió utilizar para la siguiente fase de investigación con el reactor helicoidal en continuo una relación molar de metanol:aceite de 9:1 y una relación másica de NaOH:aceite de 0.6% p/p, utilizando una temperatura de 60°C. En el proceso discontinuo a estas condiciones se obtuvo un rendimiento del 82.8% con respecto al aceite inicial, con una concentración de FAME del 96.76%.

Las características obtenidas para el biodiesel obtenido a partir del aceite preesterificado de palma mediante el proceso batch ya fueron reportadas en la Tabla 19 del Capítulo 2. Dado que nuestro objetivo es comparar el reactor batch con el reactor helicoidal, estos resultados serán los parámetros de comparación entre los dos reactores.

4.3.3. Biodiesel obtenido con el reactor helicoidal

En la Tabla 31 se observan las composiciones de tres muestras de biodiesel del APP (A, B, C), que se recogieron de la salida final [5ª salida (Sv)] del reactor helicoidal.

Cada muestra se analizó antes y después del proceso de lavado, para comparar las diferencias entre un biodiesel lavado y otro sin lavar.

Los resultados son muy significativos al observar la composición del glicerol libre y más aún el % de FAME, el cual es uno de los parámetros más relevantes para evaluar la calidad del biodiesel. Un biodiesel con un alto valor de metilésteres, reducirá el porcentaje de sustancias no deseadas, lo que tendrá un excelente comportamiento en el motor y se asemejará más al diesel de petróleo. Estos resultados también indican lo efectivo que es el proceso de lavado aplicado en esta investigación y la experiencia adquirida en esta importante etapa del proceso.

Como el objetivo de este trabajo es obtener biodiesel de aceite preesterificado de palma con el reactor helicoidal de una pureza igual o superior a la obtenida en el proceso batch, se decidió analizar las muestras después de aplicar un proceso de lavado análogo al aplicado a las muestras del proceso batch después de separar el biodiesel de la glicerina. De igual manera se observará la variación de la composición del biodiesel obtenido en diferentes tiempos de residencia. El rendimiento del biodiesel se calcula con respecto al APP que entra (% en g biodiesel seco/100 g de APP).

	% FAME	% Monog.	% Diglic.	%Triglic.	%Glic. Libre	% Glic. Total
Sv-A-lavado	98.02	0.539	0.005	0.00	0.00	0.137
Sv-A-sin lavar	94.21	0.590	0.016	0.00	0.341	0.494
Sv-B-lavado	97.77	0.545	0.014	0.00	0.00	0.140
Sv-B-sin lavar	92.41	0.579	0.015	0.00	0.298	0.448
Sv-C-lavado	97.33	0.536	0.007	0.00	0.00	0.137
Sv-C-sin lavar	92.22	0.562	0.018	0.00	0.304	0.450

Tabla 31. Diferencia entre un biodiesel lavado y otro sin lavar tomado en la salida final [5ª salida (Sv)].

En la Tabla 32 podemos observar los resultados obtenidos en cada una de las salidas con el reactor helicoidal y en la Figura 52 se grafican los promedios de las composiciones pero en función del tiempo de residencia. La relación molar metanol:aceite utilizada (RMM) fue de 9:1 usando una concentración másica de catalizador respecto al aceite (CMC) de 0.6% p/p, con un caudal de alimentación de APP de 4.35 mL/min y uno de NaOH disuelto en metanol de 1.65 mL/min. Se obtiene así un caudal total de 6.0 mL/min como se dispuso en la metodología.

Observando los resultados de la Tabla 32 y la Figura 52, enfocando nuestra atención en la composición del APP y la composición promedio de la primera salida (0.54 minutos) podemos concluir que se obtiene biodiesel antes del primer minuto (Si) de circulación en el reactor helicoidal. El % de FAME aumenta, y los mono, di y triglicéridos empiezan a disminuir. Sin embargo, en este tiempo de reacción tan corto, la transesterificación es incompleta y poco reproducible. En este instante se obtiene una mezcla de biodiesel, glicerina, aceite, alcohol y catalizador en tres fases no muy bien definidas y muy difíciles de separar, por esta razón sus contenidos de glicerol, mono, di y triglicéridos son muy altos.

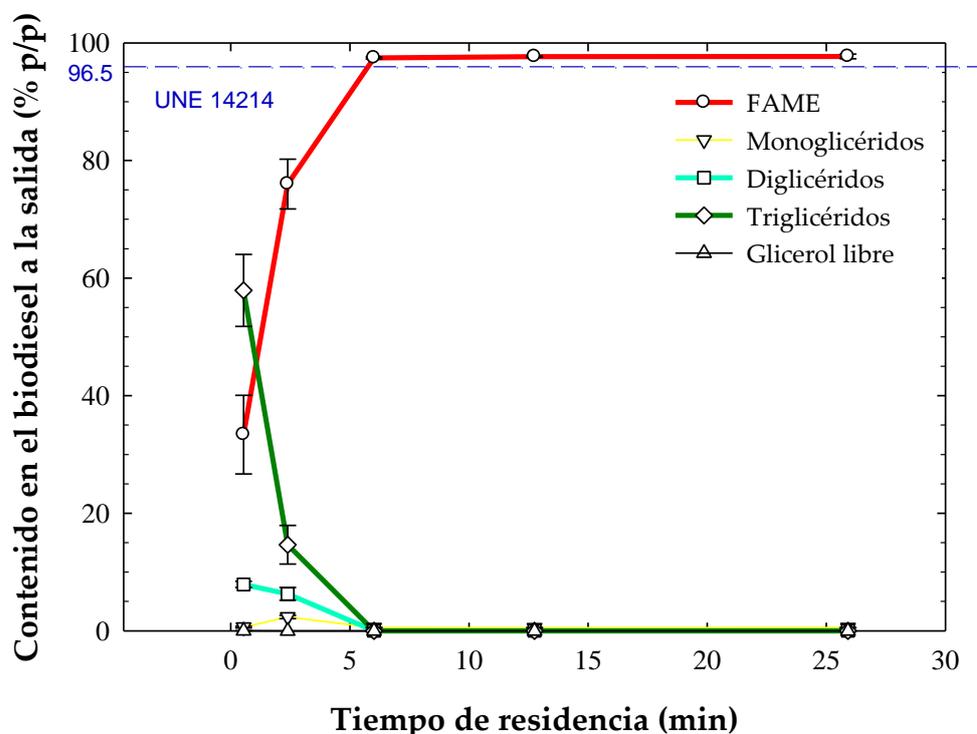


Figura 52. Composición del biodiesel obtenido según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.

Muestra		% Biodies.	% Residuo	% FAME	Monog. % p/p	Diglic. % p/p	Triglic. % p/p	Glicerol libre % p/p	Glicerol total % p/p
S-V	A	81.62	15.98	98.0	0.54	0.00	0.00	0	0.137
tr:	B	83.19	36.36	97.8	0.55	0.01	0.00	0	0.140
(26 min)	C	83.92	21.34	97.3	0.54	0.01	0.00	0	0.137
Promedio		82.91	24.55	97.7	0.54	0.008	0	0	0.138
S-IV	A	82.88	30.57	97.8	0.52	0.00	0.00	0.00	0.132
tr:	B	85.35	26.09	97.6	0.53	0.01	0.00	0.00	0.137
(13 min)	C	80.62	24.48	97.7	0.54	0.02	0.00	0.00	0.138
Promedio		82.95	27.047	97.7	0.528	0.010	0.00	0.000	0.136
S-III	A	79.63	25.72	97.5	0.57	0.03	0.00	0.00	0.148
tr:	B	84.34	26.02	97.6	0.55	0.01	0.00	0.00	0.140
(6 min.)	C	77.34	27.87	97.3	0.53	0.01	0.00	0.00	0.135
Promedio		80.44	26.538	97.5	0.547	0.015	0.00	0.00	0.141
S-II	A	50.91	41.67	79.5	2.07	5.40	12.12	0.00	2.67
tr:	B	48.92	42.13	76.5	2.44	6.14	13.98	0.00	3.06
2.4 min.	C	51.29	33.99	72.0	2.55	7.31	17.84	0.00	3.56
Promedio		50.37	39.262	76.0	2.352	6.28	14.65	0.000	3.09
S-I	A	43.03	57.88	27.9	0.61	8.43	62.55	0.00	7.93
tr:	B	41.93	56.92	32.6	0.52	7.68	59.19	0.00	7.45
0.5 min	C	56.77	44.88	39.6	0.77	7.59	51.97	0.00	6.86
Promedio		47.24	53.23	33.4	0.63	7.90	57.90	0.00	7.42
APP				12.28	2.32	14.22	70.65	0.03	9.48
Batch BPP		88.51*	11.49	96.76	0.43	0.02	0.00	0.010	0.12

* Tomado de la Tabla 30 a las condiciones del proceso batch (90 minutos).

Tabla 32. Composición del biodiesel obtenido según la salida del reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.

En la segunda salida (S_{II}) los reactivos llevan tan sólo 2.39 minutos aproximadamente fluyendo y mezclándose en el reactor, por lo que obtenemos un 60% de biodiesel con un contenido en FAME del 76% p/p y pequeños contenidos en monoglicéridos ($\leq 2.55\%$), diglicéridos ($\leq 2.34\%$) y una gran disminución en los triglicéridos ($\leq 2.28\%$, o igual a cero) comparada con la salida anterior (S_I) que fue $\leq 26.43\%$. Aunque se puede apreciar el avance de la reacción, también es evidente que el tiempo transcurrido es muy corto y la transesterificación todavía es incompleta.

Las salidas S_{III} , S_{IV} , S_V corresponden a un tiempo aproximado de residencia de los reactivos de 6, 13 y 26 minutos respectivamente. Los contenidos se caracterizan por su uniformidad en los resultados, obteniéndose dos fases bien definidas.

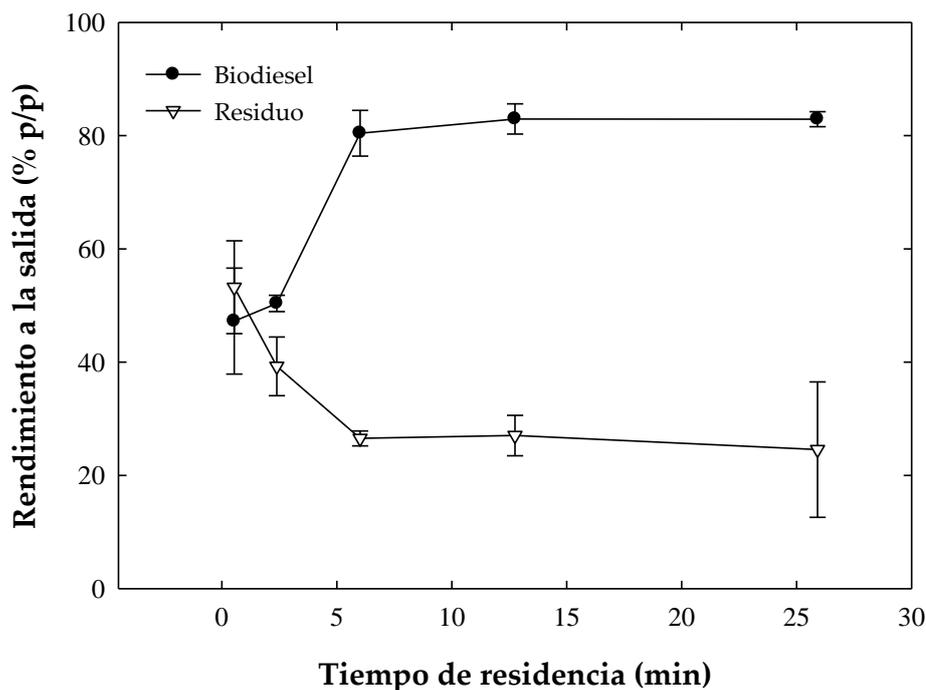


Figura 53. Rendimientos de biodiesel y de residuo según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 9:1 y una CMC de 0.6% p/p.

Como puede observarse en la Tabla 32 y la Figura 53, el rendimiento de biodiesel obtenido después de lavar y secar fluctuó entre 80 y 83% de biodiesel. Esta cantidad no es tan diferente a la obtenida en el proceso batch (88.51%). Al biodiesel obtenido se le

determinó un contenido aproximado del 97.7% en FAME (superior al 96.5% exigido por la norma UNE 14214 y al obtenido en el proceso batch).

Muestra	% Biodies.	% Residuo	% FAME	Monog. % p/p	Diglic. % p/p	Triglic. % p/p	Glicerol libre % p/p	Glicerol total % p/p
S-V	89.95	10.44	94.56	0.83	0.38	0.3583	0	0.304
	86.82	10.59	93.85	0.99	0.50	0.4611	0	0.373
	90.56	10.81	94.11	0.87	0.37	0.3404	0	0.309
Promedio	89.11	10.61	94.17	0.898	0.418	0.387	0.000	0.329
S-IV	56.98	37.68	95.78	0.64	0.19	0.20	0.00	0.212
	76.79	17.25	94.14	0.85	0.36	0.37	0.00	0.308
	82.62	16.19	93.34	1.03	0.51	0.48	0.00	0.386
Promedio	72.13	23.70	94.42	0.840	0.357	0.350	0.000	0.302
S-III	74.80	24.13	90.07	1.02	0.75	0.75	0.00	0.445
	52.33	21.00	89.02	0.75	0.82	0.93	0.00	0.406
	76.66	18.43	95.24	0.97	0.88	0.92	0.00	0.470
Promedio	67.93	21.19	91.44	0.911	0.818	0.868	0.000	0.440
S-II	57.73	33.39	86.34	0.43	0,74	1,75	0.00	0,451
	70.71	26.54	92.04	0.93	1,20	3,06	0.00	0,71
	78.25	20.49	91.79	0.95	1,64	3,89	0.00	0.90
Promedio	68.90	26.80	90.06	0.772	1,19	2,90	0.000	0.69
S-I	34.95	47.29	90.24	1.24	2,07	5,84	0.00	1,22
	33.41	42.24	82.56	1.78	3,94	11,63	0.00	2,23
	71.06	32.13	72.19	1.93	5,59	20,13	0.00	3,38
Promedio	46.47	40.55	81.66	1.651	3,87	12,53	0.001	2,28
APP			7.72	0.94	10.91	79,47	0.00	10,53
Batch BPP	92.59*	15.79	96.52	0.43	0.02	0.00	0.010	0.123

* Tomado de la Tabla 30 a las condiciones del proceso batch (90 minutos).

Tabla 33. Composición del biodiesel obtenido según la salida del reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.

Comparando los valores de estas tres salidas observamos que la composición del biodiesel se estabiliza y la cantidad de productos aumenta muy poco aunque progresivamente (ver Figura 53). Esto certifica el efecto de las válvulas antiretorno y la efectividad del reactor helicoidal para producir biodiesel con un alto contenido de metilésteres (superior al obtenido en el proceso batch), y con un tiempo de residencia muy corto (aproximadamente 6 minutos). Además con un contenido nulo de triglicéridos, y porcentajes de mono, diglicéridos, glicerol libre y glicerol total por debajo del mínimo exigido por la norma UNE 14214.

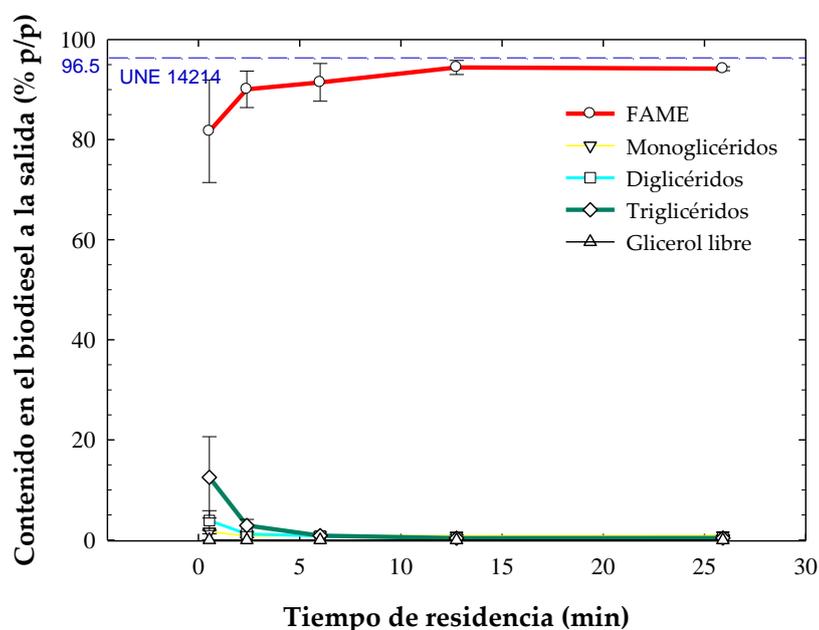


Figura 54. Composición del biodiesel obtenido según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.

Basándose en el mejor rendimiento obtenido en el proceso batch, y buscando reducir la cantidad del metanol necesaria, se hizo un experimento análogo al anterior con el mismo reactor helicoidal, pero utilizando esta vez una relación molar de metanol:aceite de 6:1 y manteniendo la concentración másica de catalizador de 0.6% p/p con un caudal de alimentación de APP de 4.35 mL/min y uno de NaOH disuelto en metanol de 1.08 mL/min. Se obtiene así un caudal total de 5.43 mL/min. En la Tabla 33 se presentan los resultados de cada salida y sus respectivas composiciones.

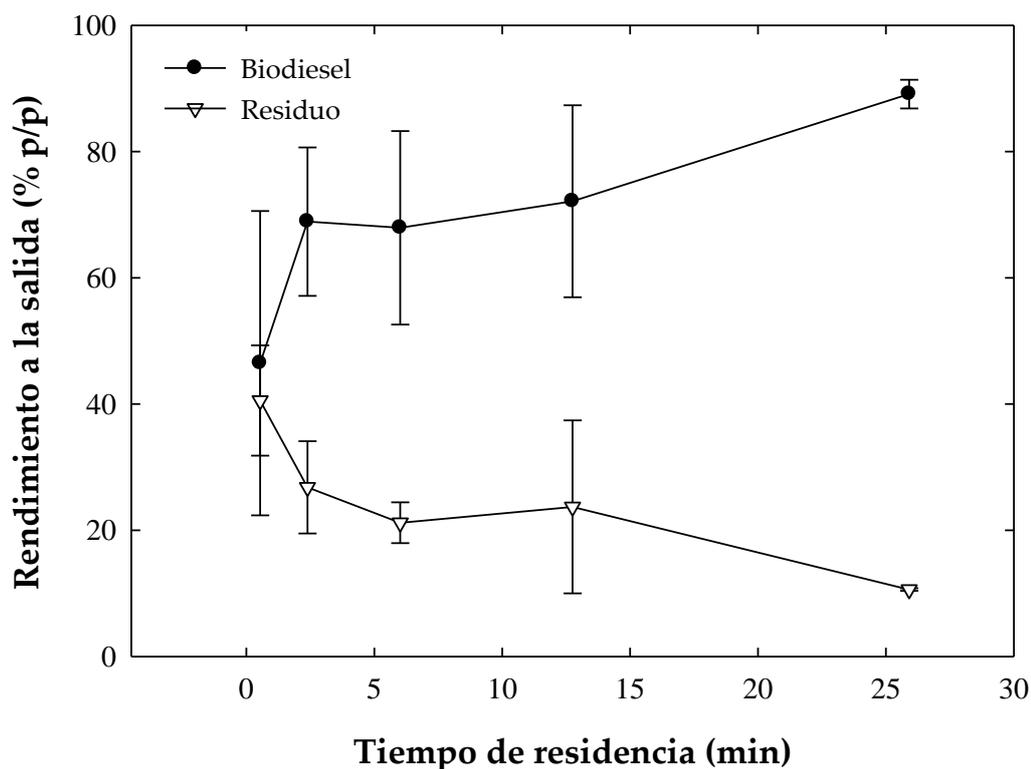


Figura 55. Rendimientos de biodiesel y de residuo según el tiempo de residencia en el reactor helicoidal utilizando una RMM 6:1 y una CMC de 0.6% p/p.

En la Tabla 33 y las Figuras 54 y 55, podemos observar que el comportamiento del reactor sigue la misma tendencia que en la serie experimental anterior, incluso se obtienen rendimientos más altos en la última salida, muy similares al proceso batch a las mismas condiciones. Sin embargo el biodiesel obtenido (lavado y seco) con estas relaciones molares de metanol y de catalizador no cumple el mínimo % de FAME exigidos por la normativa por lo cual estas condiciones no son recomendables.

Como se analizó en el Capítulo 2, el biodiesel producido a partir del aceite preesterificado de palma colombiano cumple con las especificaciones técnicas que exige la norma europea 14214 para las propiedades evaluadas. El biodiesel producido sobresale por su alta estabilidad química (estabilidad a la oxidación) y se recomienda utilizarlo en mezclas apropiadas con diesel [24], (por ejemplo B10 o B20) y en mayores proporciones en países tropicales o en verano si se utiliza en países con estaciones [25, 26].

4.4. CONCLUSIONES

El proceso de preesterificación ácida, con las condiciones elegidas en esta tesis, corrige los defectos que presenta el aceite crudo de palma para obtener buenos rendimientos en la transesterificación, debido a que reduce su alta concentración de ácidos grasos libres convirtiendo estos en metilésteres. Además, elimina impurezas y sustancias no deseadas sin implicar grandes pérdidas por el pretratamiento y manteniendo intactas las otras propiedades del aceite.

El aumento en la cantidad de catalizador aumenta el % de metilésteres en el producto final, pero aumenta la cantidad de residuo debido a la formación de jabones y emulsiones, y por tanto disminuye el rendimiento. Por otro lado el aumento en la cantidad de metanol favorece el rendimiento cuando la cantidad de catalizador es mayor (1.0% p/p), pero disminuye el mismo cuando el catalizador es menor. Algunas veces, el exceso de metanol afecta la separación de la glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción de transesterificación revierta hacia la izquierda (reacción reversible), disminuyendo la eficiencia de la transesterificación y aumentando los subproductos residuales.

En el proceso continuo llevado a cabo en el reactor helicoidal utilizando una RMM de 9:1 y una CMC de 0.6% p/p, se observó que a partir de la tercera salida (S_{III}) la composición del biodiesel se estabiliza y la cantidad de productos aumenta muy poco aunque progresivamente. Esto comprueba el efecto de las válvulas antiretorno y la efectividad del reactor helicoidal para producir biodiesel con un alto contenido de metilésteres (superior al obtenido en el proceso batch), y con un tiempo de residencia muy corto (aproximadamente 6 minutos). Además con un contenido nulo de triglicéridos, y porcentajes de mono, diglicéridos, glicerol libre y glicerol total por debajo del mínimo exigido por la norma UNE 14214.

Este reactor puede ser la base para una utilización en una planta piloto o industrial si se dispone de varios equipos en paralelo. Por otro lado puede ser una excelente alternativa para suplir las necesidades particulares, debido a lo sencillo que resulta producirlo y el poco mantenimiento que requiere, además del reducido espacio que se necesita. Sin embargo, debería buscarse obtener resultados similares con mayores caudales de alimentación y un consumo responsable del metanol.

Las posibilidades para el reactor helicoidal y/o para el pretratamiento propuesto en esta tesis, se multiplican si se considera que su aplicación puede ser extendida a otras materias primas que suelen ser menos complicadas para la producción de biodiesel como son las provenientes de la soja, colza y el girasol de mayor accesibilidad

en Europa. De igual manera, si se aplica a las diversas materias primas emergentes de acuerdo a la ubicación geográfica, como puede ser la *Jatropha curcas*, la *Cynara cardunculus* o cualquiera de las oleaginosas de segunda generación que se hace referencia en la introducción de esta investigación.

Este innovador diseño del reactor helicoidal, propuesto en esta tesis, no utilizado hasta ahora, aprovecha la sinergia producida por el efecto de las microdiscontinuidades originadas por los pulsos de las bombas y el cambio constante de dirección de las fuerzas de flujo en los diferentes puntos de la trayectoria helicoidal a la que se ve obligado el fluido. Esto potencializa el efecto de mezclado de las fases inmiscibles, optimizando el contacto íntimo entre los reactivos, por lo cual se reduce significativamente el tiempo necesario para la transesterificación y produciendo un biodiesel con una pureza superior a la exigida por la norma Europea UNE 14214.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M.
2. Demirbas, A. (2007) *Importance of biodiesel as transportation fuel*. *Energy Policy* 35 (9): p. 4661-4670.
3. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. *Fuel* 87 (17-18): p. 3572-3578.
4. Canakci, M., Sanli, H. (2008) *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35 (5): p. 431-441.
5. Pahl, G. (2005) *Biodiesel. Growing a New Energy Economy*, ed. Publishing, C.G. Canada.
6. Johnston, M., Holloway, T. (2007) *A Global Comparison of National Biodiesel Production Potentials*. *Environmental Science & Technology* 41 (23): p. 7967-7973.
7. CONPES. (2008). *Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia*.
http://www.fedebiocombustibles.com/files/Conpes_3510.pdf.
8. Girard, P., Fallot, A. (2006) *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. *Energy for Sustainable Development* 10 (2): p. 92-108.
9. USDA. (2009). *Oilseeds: World Markets and Trade*. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 11-09.
<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/November/oilseedsfull1109.pdf>
. Consultado en Noviembre 2009.
10. IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Palm oil*.
<http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=aceite-de-palma&meses=12>. Consultado en Diciembre 2009.
11. Pasqualino, J. (2006) *Cynara Cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*. Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain.
12. Narvaez, P., Rincón, S., Sanchez, F. (2007) *Kinetics of Palm Oil Methanolysis*. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84 (10): p. 971-977.

13. Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlein, H., Krause, R. (2002) *An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils*. Transactions of the ASAE 45 (3): p. 525 - 529.
14. Canakci, M., Van Gerpen, J. (2001) *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. Transactions of the ASAE 44 (6): p. 1429 - 1436.
15. Ma, F.R., Hanna, M.A. (1999) *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology 70 (1): p. 1-15.
16. Darnoko, D., Cheryan, M. (2000) *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society 77 (12): p. 1263-1267.
17. May, C.Y. (2004) *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*. Journal of Oil Palm Research 16 (2): p. 1-11.
18. Aryusuk, K., Puengtham, J., Lilitchan, S., Jeyashoke, N., Krisnangkura, K. (2008) *Effects of Crude Rice Bran Oil Components on Alkali-Refining Loss*. Journal of the American Oil Chemists' Society 85 (5): p. 475-479.
19. Gibon, V., De Greyt, W., Kellens, M. (2007) *Palm oil refining*. European Journal of Lipid Science and Technology 109 (4): p. 315-335.
20. Hernandez, C., Mieres, A., Niño, Z., Pérez, S. (2007) *Efecto de la Refinación Física Sobre el Aceite de la Almendra del Corozo (Acrocomia aculeata)*. Información Tecnológica 18 (5): p. 59-68.
21. Ong, K.K., Fakhru'l-Razi, A., Baharin, B.S., Hassan, M.A. (1999) *Degumming of crude palm oil by membrane filtration*. Artificial Cells Blood Substitutes and Immobilization Biotechnology 27 (5-6): p. 381-385.
22. Moser, B. (2009) *Biodiesel production, properties, and feedstocks*. In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant 45 (3): p. 229-266.
23. Iwuoha, C.I., Ubbaonu, C.N., Ugwo, R.C., Okereke, N.U. (1996) *Chemical and physical characteristics of palm, palm kernel and groundnut oils as affected by degumming*. Food Chemistry 55 (1): p. 29-34.
24. Candeia, R.A., Silva, M.C.D., Carvalho Filho, J.R., Brasilino, M.G.A., Bicudo, T.C., Santos, I.M.G., Souza, A.G. (2009) *Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends*. Fuel 88 (4): p. 738-743.
25. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2008) *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends*. Fuel 87 (10-11): p. 2069-2075.
26. Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009) *Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diesel engine*. Fuel 88 (4): p. 725-731.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

5.1. CONCLUSIONES GENERALES

La preesterificación (mediante catálisis ácida con H_2SO_4) reduce significativamente la concentración de ácidos grasos libres pero no se desaprovechan como sucede con otros pretratamientos, ya que la preesterificación ácida transforma estos ácidos en metilésteres. Este único proceso con las condiciones aquí recomendadas, es suficiente para transformar el aceite crudo de palma en una materia prima de características apropiadas para la transesterificación mediante un proceso simple y rápido, reduciendo significativamente las pérdidas inherentes a la refinación total, favoreciendo el rendimiento y produciendo un biodiesel de muy buena calidad.

La mayor cantidad de biodiesel respecto al aceite crudo de palma original (producido en modo batch) con una concentración de metilésteres aceptada por la legislación, se obtuvo utilizando una concentración másica de catalizador respecto al aceite del 0.6% p/p, junto con una relación molar metanol:aceite de 6:1, condiciones con las que se obtiene un 86.6% p/p de rendimiento y con un % de FAME de 96.52%.

Se confirmó la efectividad del reactor helicoidal para producir biodiesel a partir de aceite preesterificado de palma con las condiciones apropiadas. A partir de la tercera salida (S_{III}) se obtiene biodiesel con un alto contenido de metilésteres (superior al obtenido en el proceso batch) a un tiempo de residencia mucho más corto (aproximadamente 6 minutos). Además posee un contenido nulo de triglicéridos, y porcentajes de mono, diglicéridos, glicerol libre y glicerol total por debajo del mínimo exigido por la norma UNE 14214.

El rendimiento de biodiesel de palma preesterificado, obtenido después de lavar y secar en el reactor helicoidal fluctuó entre 80 y 83% de biodiesel (respecto a APP). Esta cantidad no es tan diferente a la obtenida en el proceso batch (88.5%) con un tiempo de residencia de 90 minutos y con las mismas concentraciones de alcohol (RMA 9:1) y catalizador (concentración másica de catalizador respecto al aceite del 0.6% p/p). Al biodiesel obtenido se le determinó un contenido aproximado del 97.7% en FAME (superior al 96.5% exigido por la norma UNE 14214 y al obtenido en el proceso batch).

Este innovador diseño del reactor helicoidal, propuesto en esta tesis y no utilizado hasta ahora, aprovecha la sinergia producida por el efecto de las microdiscontinuidades originadas por los pulsos de las bombas y el cambio constante de dirección de las fuerzas de flujo en los diferentes puntos de la trayectoria helicoidal a la que se ve obligado el fluido. Esto potencializa el efecto de mezclado de las fases inmiscibles, optimizando el contacto íntimo entre los reactivos, por lo cual se reduce

significativamente el tiempo necesario para la transesterificación y produciendo un biodiesel con una pureza superior a la exigida por la norma Europea UNE 14214.

Este reactor puede ser la base para una utilización industrial si se dispone de varios equipos en paralelo. Por otro lado puede ser una excelente alternativa para suplir las necesidades particulares, debido a lo sencillo que resulta producirlo, el poco mantenimiento que requiere este reactor y el poco espacio que se requiere. Sin embargo, debería buscarse obtener resultados similares con mayores caudales de alimentación y un manejo responsable del metanol.

Las posibilidades para el reactor helicoidal y/o para el pretratamiento propuesto en esta tesis, se multiplican si se considera que su aplicación puede ser extendida a otras materias primas que suelen ser menos complicadas para la producción de biodiesel como son las provenientes de la soja, colza y el girasol de mayor accesibilidad en Europa. De igual manera si se aplica a las diversas materias primas emergentes de acuerdo a la ubicación geográfica, como puede ser la *Jatropha curcas*, la *Cynara cardunculus* o cualquiera de las oleaginosas de segunda generación que se hace referencia en la introducción de esta investigación.

El biodiesel producido a partir del aceite preesterificado de palma colombiano cumple con las especificaciones técnicas que exige la norma europea 14214 para las propiedades evaluadas. El biodiesel producido sobresale por su alta estabilidad química (estabilidad a la oxidación). La principal deficiencia de calidad del biodiesel del aceite de palma es su bajo valor en la determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), lo que no afectaría en gran medida a países tropicales o durante la estación de verano.

De las propiedades evaluadas del biodiesel obtenido del aceite reciclado en el proceso batch, se observa que cumple la Norma Europea UNE EN14214 para biodiesel, excepto la de la estabilidad a la oxidación y la concentración de FAME. Por este motivo es necesario aplicar una destilación que aumente el contenido de metilésteres a un mínimo de 96.5% y lo purifique, además de agregarle aditivos antioxidantes para poder comercializarlo. El biodiesel obtenido con el reactor helicoidal utilizando este aceite reciclado fue muy similar al obtenido en el proceso batch a las condiciones recomendadas pero con una reducción sustancial de tiempo de residencia.

5.2. TRABAJOS FUTUROS

Del trabajo realizado en la presente tesis se desprenden una serie de problemas que invitan a ser investigados y motivan a la búsqueda de soluciones:

- Mejorar el comportamiento del biodiesel de palma a bajas temperaturas.
- Transesterificar con KOH y mezclas de metanol y etanol.
- Transesterificar mezclas de aceites de diferente clase y/o procedencia y caracterizar el biodiesel producido.
- Mezclar biodiesel de diferentes orígenes para mejorar sus propiedades.
- Transesterificar otras especies vegetales no estudiadas hasta el momento que tengan potencial de producción de biodiesel.
- Optimizar la etapa de preesterificación del aceite.
- Optimizar y probar otros métodos de desgomado que no aumenten el índice de acidez.
- Aplicar la agitación ultrasónica para la producción de biodiesel en modo batch.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

ANEXOS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010

Anexo A

Cromatograma de una muestra de biodiesel de aceite de palma preesterificado (BPP). Norma UNE EN 14103 utilizada para hallar el contenido de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Cromatógrafo con inyector Split/splitless.

Data File C:\CHEM32\2\DATA\FREDY\FIG 2A-A-BPP-M9-NO.6.D
Sample Name: 2A-A-BPP-M9-NO.6

```
=====
Acq. Operator   : Fredvto                      Seq. Line :    5
Acq. Instrument : AG6850-Split                 Location  : Vial 3
Injection Date  : 5/18/2009 3:30:01 PM         Inj       :    1
                                                Inj Volume: 2 µl

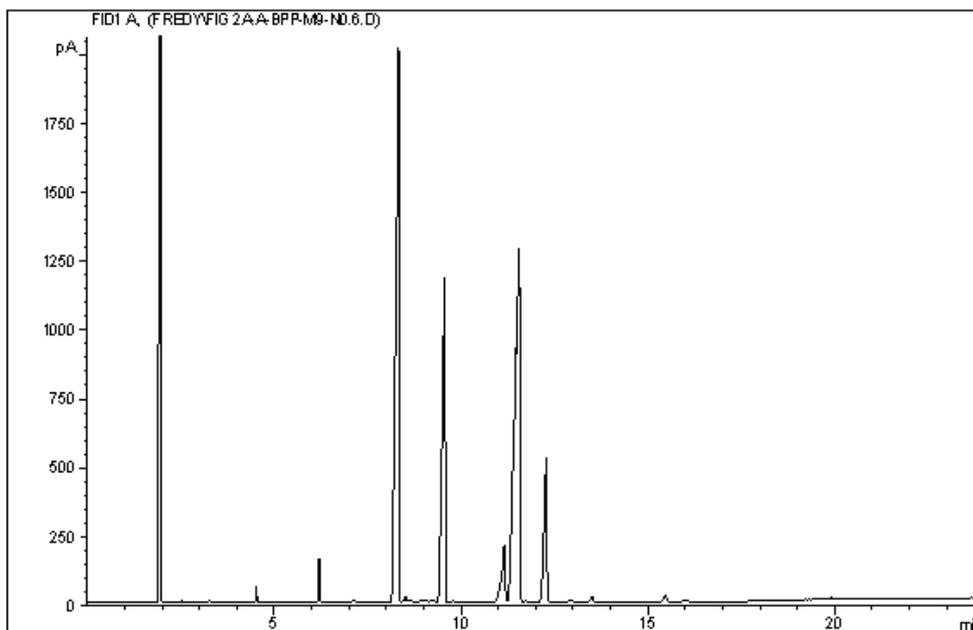
Acq. Method    : C:\CHEM32\2\METHODS\EN14103-6.M
Last changed   : 5/18/2009 1:01:18 PM by Fredvto
Analysis Method : C:\CHEM32\2\METHODS\PARADA2.M
Last changed   : 10/17/2009 12:59:34 PM by Fredvto
Sample Info    : 2A-A-BIODIESEL PRETRATADO DE PALMA
=====
```

2A-A-BPP-M9-NO.6-t90-T60

g Muestra= 230.6 g

HM: 10.029 mg/mL

V Inyect: 2µL



Area Percent Report

```
=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 230.60000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
```

Anexo B

Cromatograma de una muestra de biodiesel de aceite de palma preesterificado (BPP). Norma UNE EN 14105 para hallar el contenido de mono, di y triglicéridos, glicerol libre y total. Cromatógrafo con inyector on column.

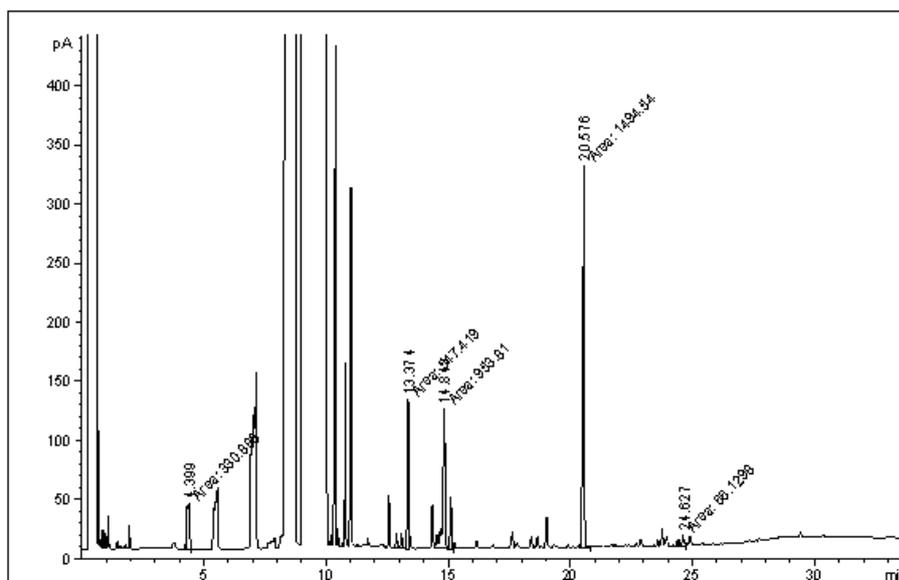
Data File C:\CHEM32\1\DATA\FREDY\E1-BPP-S1A-A.D
 Sample Name: S1A-E1-BPP-M9-NO.6-T60

```

=====
Acq. Operator   : Fredyto                      Sec. Line :    1
Acq. Instrument : AG6850-On Column                Location  : Vial 1
Injection Date  : 9/28/2009 1:48:06 PM          Inj       :    1
                                           Inj Volume: 2 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\EN 14105-F2.M
Last changed   : 9/8/2009 7:28:37 PM by Fredyto
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\PARADAFINAL.M
Last changed   : 10/6/2009 12:44:58 PM by Fredyto
                (modified after loading)
Sample Info    : Biodiesel de Palma Preesterificado hecho con el reactor
                de espiras (Lavado v seco)
                S1A-E1-BPP-M9-NO.6-T60
                q mtra: 109.4 mg
                Norma UNE 14105 con calibración hecha en septiembre 7-2
                009
                Patron 1  1026 ug/mL (80 uL)
                Patron 2  8000 ug/mL (100uL)

                1 es la A y 2 es la B
    
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Sample Amount  : 109.40000 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	4.399	MM	0.1421	330.88281	38.80427	9.75256
2	13.374	MM	0.0720	547.41870	126.75217	16.13483
3	14.843	MM	0.1338	953.81012	118.81080	28.11296
4	20.576	MM	0.0768	1494.53589	324.19217	44.05052

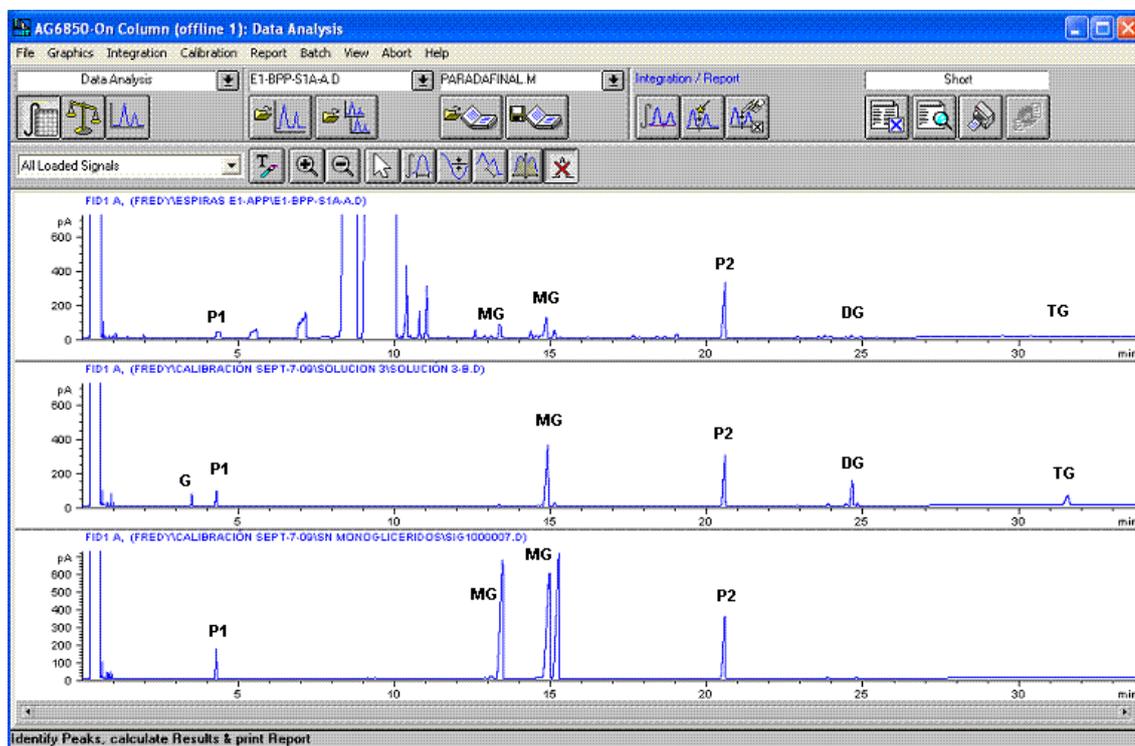
AG6850-On Column 10/6/2009 12:47:07 PM Fredyto

Page 1 of 2

Anexo C

Comparación de varios cromatogramas inyectados en el CG On Column según la norma UNE EN 14105:

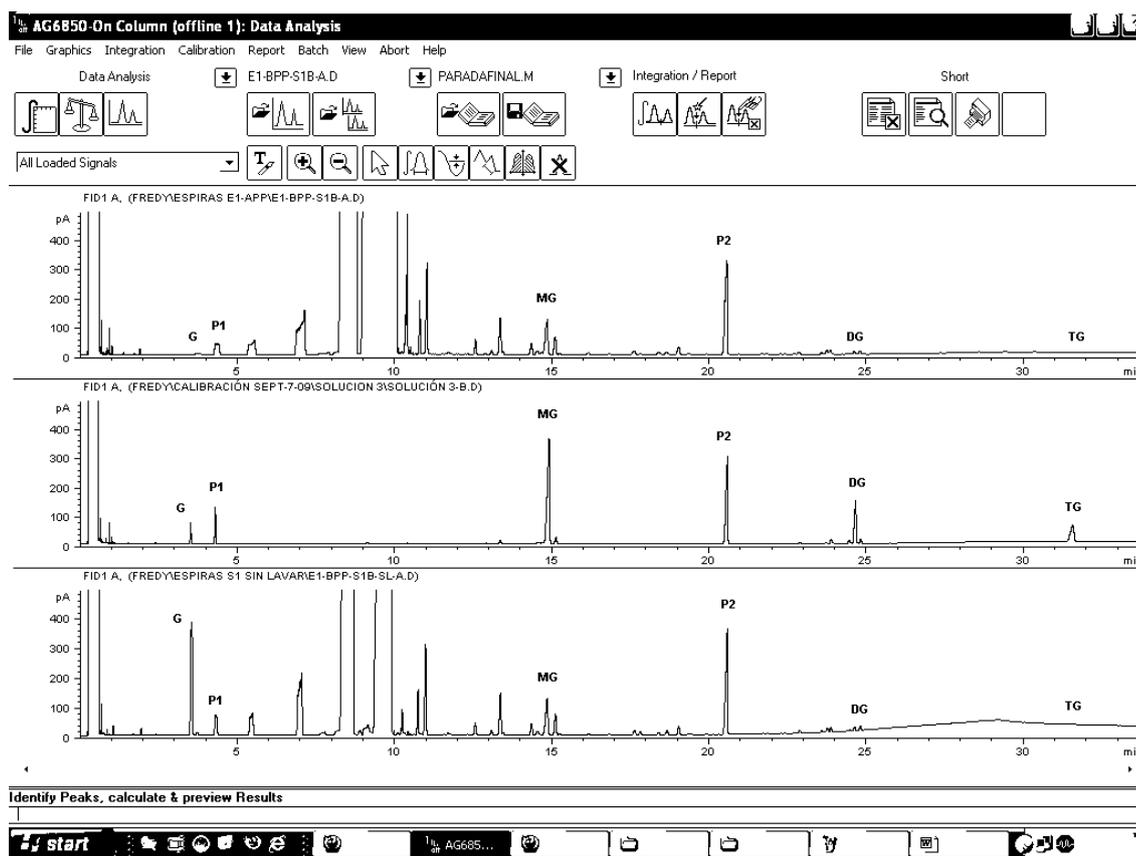
1. Una muestra de biodiesel pretratado de palma en la primera salida del reactor helicoidal.
2. Una solución con los patrones de Glicerol, Patrón interno 1, monoglicéridos, Patrón interno 2, diglicéridos y triglicéridos.
3. Patrón comercial de monoglicéridos (adicionalmente patrón 1 y 2).



Anexo D

Comparación de una muestra de biodiesel pretratado de palma lavado y otro sin lavar, tomados de la primera salida del reactor helicoidal. Cromatogramas inyectados en el CG On Column según la norma UNE EN 14105:

1. Una muestra de biodiesel pretratado de palma en la primera salida del reactor helicoidal lavado.
2. Una solución con los patrones de Glicerol, Patrón interno 1, monoglicéridos, Patrón interno 2, diglicéridos y triglicéridos.
3. Una muestra de biodiesel pretratado de palma en la primera salida del reactor helicoidal sin lavar.



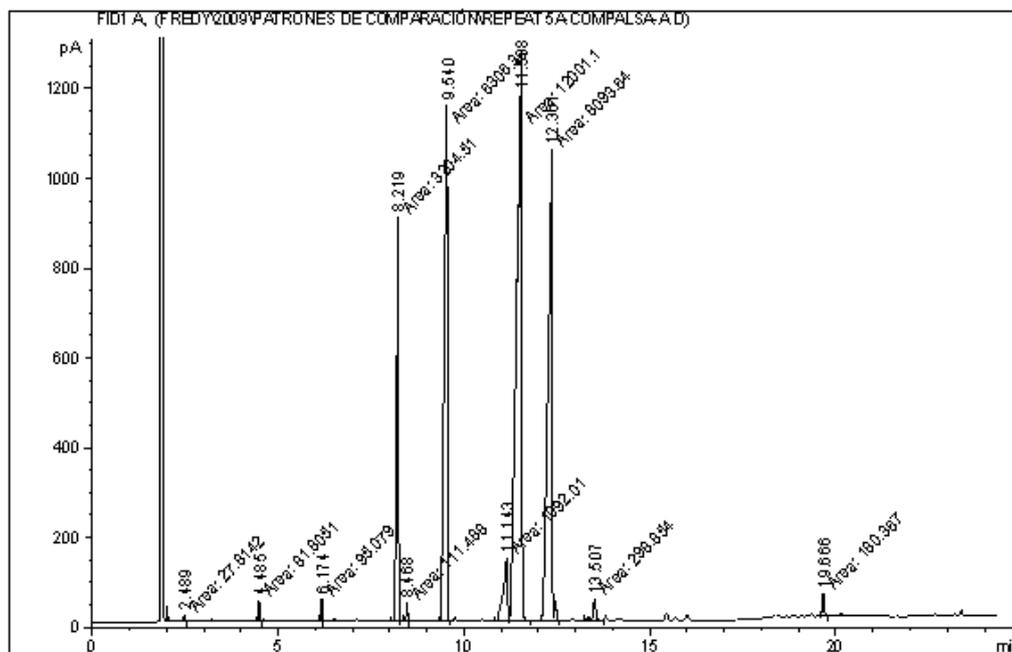
Anexo E

Cromatogramas de una muestra representativa de biodiesel de aceite COMPALSA (BAC). Norma Une EN 14103 para hallar el contenido de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Cromatógrafo con inyector Split/splitless.

Data File C:\CHEM32\2\DATA\FREDY\2009\PATRONES DE COMPARACIÓN\REPEAT 5A-COMPALSA-A.D
Sample Name: REPEAT 5A-COMPALSA-A

```
=====
Acq. Operator   : Fredvto
Acq. Instrument : AG6850-Split                    Location : Vial 1
Injection Date  : 4/17/2009 12:54:45 PM           Inj       : 1
                                                    Inj Volume: Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\2\METHODS\EN14103-6.M
Last changed    : 4/11/2009 3:53:39 PM by Fredvto
Analysis Method : C:\CHEM32\2\METHODS\EN14110-PIOTR.M
Last changed    : 7/14/2009 4:00:17 PM by P&P
                  (modified after loading)
```



Anexo F

Datos experimentales obtenidos para la **configuración simple de las líneas de flujo suministrando ultrasonidos (E2-TU)**:

Muestra		% Biodiesel	% FAME	% Monoglic	% Diglicerid	% Triglicerid	% Glicerol	% Glicerol total
V	A	89,6	85,2	0,214	0,026	0	0,530	0,575
	B	92,4	84,8	0,285	0,033	0	0,579	0,643
	C	89,2	84,0	0,294	0,030	0	0,600	0,666
Promedio		90,4	84,7	0,26	0,03	0,00	0,57	0,63
IV	A	93,5	84,1	0,270	0,029	0	0,567	0,626
	B	83,3	83,4	0,279	0,030	0	0,590	0,652
	C	95,1	83,9	0,281	0,032	0	0,555	0,618
Promedio		90,7	83,8	0,28	0,03	0,00	0,57	0,63
III	A	86,4	83,6	0,270	0,034	0	0,538	0,598
	B	91,5	89,4	0,277	0,032	0	0,537	0,599
	C	86,0	84,0	0,249	0,028	0	0,476	0,531
Promedio		88,0	85,7	0,27	0,03	0,00	0,52	0,58
II	A	86,0	84,9	0,364	0,129	0	0,352	0,456
	B	77,3	83,5	0,345	0,104	0	0,486	0,584
	C	89,3	79,7	0,360	0,126	0	0,509	0,618
Promedio		84,2	82,7	0,36	0,12	0,00	0,45	0,55
I	A	x	47,4	3,414	7,851	31,490	0,500	5,761
	B	x	54,6	2,837	7,687	22,331	0,406	4,552
	C	x	42,2	3,417	8,351	8,369	0,540	3,493
Promedio			48,1	3,22	7,96	20,73	0,48	4,60

Anexo G

Datos experimentales obtenidos para la configuración con micro-mezclador (E3-M):

Muestra		% Biodiesel	% FAME	% Monoglic	% Diglicerid	% Triglicerid	% Glicerol	% Glicerol total
V	A	91,90	82,20	0,395	0	0	0,510	0,609
	B	83,88	82,93	0,384	0	0	0,420	0,517
	C	93,55	83,13	0,296	0	0	0,022	0,096
Promedio		89,78	82,75	0,36	0,00	0,00	0,32	0,41
IV	A	94,99	83,21	0,300	0,025	0	0,080	0,160
	B	86,90	82,54	0,306	0,025	0	0,017	0,098
	C	83,74	83,26	0,312	0,021	0	0,092	0,175
Promedio		88,55	83,24	0,31	0,02	0,00	0,06	0,14
III	A	91,17	82,32	0,370	0,022	0	0,448	0,545
	B	90,00	83,26	0,360	0,015	0	0,343	0,436
	C	85,98	82,89	0,379	0,015	0	0,412	0,510
Promedio		89,05	82,82	0,37	0,02	0,00	0,40	0,50
II	A	85,45	89,48	0,397	0,024	0	0,026	0,131
	B	85,56	84,15	0,349	0,024	0	0,024	0,116
	C	82,91	82,46	0,386	0,014	0	0,406	0,506
Promedio		84,64	85,36	0,38	0,02	0,00	0,15	0,25
I	A	x	77,04	0,466	1,569	3,111	0,142	0,811
	B	x	40,92	3,656	9,942	13,440	0,408	4,176
	C	x	56,40	2,738	6,870	6,344	0,120	2,455
Promedio		x	58,12	2,29	6,13	7,63	0,22	2,48

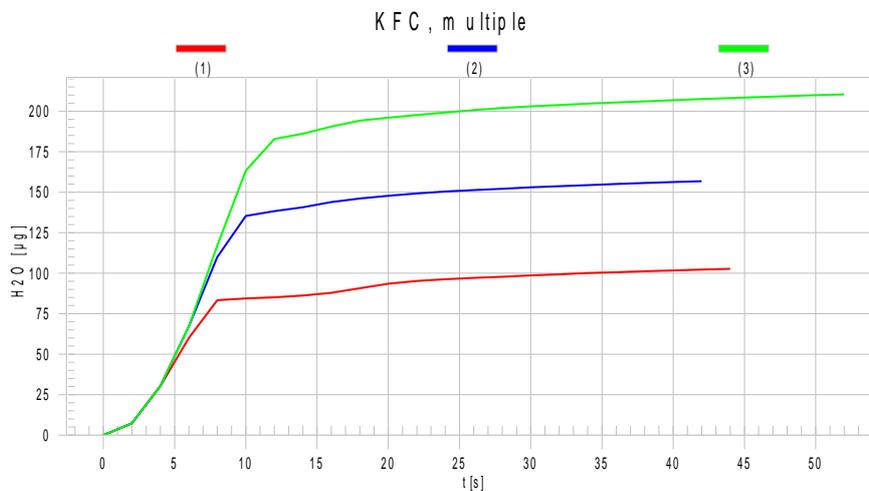
Anexo H

Datos experimentales obtenidos para la configuración con el micro-mezclador y suministro de ultrasonidos (E4-MU):

Muestra		% Biodiesel	% FAME	% Monoglic	% Diglicerid	% Triglicerid	% Glicerol	% Glicerol total
V	A	86,11	84,06	0,384	0,061	0,667	0,378	0,554
	B	90,35	83,67	0,398	0,017	0	0,443	0,547
	C	89,84	83,83	0,389	0,015	0	0,399	0,500
Promedio		88,77	83,85	0,39	0,03	0,22	0,41	0,53
IV	A	89,48	83,67	0,380	0,014	0	0,416	0,515
	B	89,28	83,75	0,385	0,021	0	0,429	0,53
	C	86,09	86,13	0,309	0,019	0	0,083	0,165
Promedio		88,28	84,52	0,36	0,02	0,00	0,31	0,40
III	A	86,37	89,70	0,365	0,021	0	0,025	0,121
	B	87,74	89,55	0,362	0,024	0	0,024	0,119
	C	91,16	82,77	0,371	0,018	0	0,393	0,490
Promedio		88,42	87,34	0,37	0,02	0,00	0,15	0,24
II	A	83,31	83,58	0,223	0,033	0	0,237	0,298
	B	82,54	84,45	0,231	0,025	0	0,227	0,289
	C	83,81	83,10	0,261	0,025	0	0,189	0,258
Promedio		83,22	83,71	0,24	0,03	0,00	0,22	0,28
I	A	x	78,20	0,395	0,008	0	0,905	1,001
	B	x	78,66	0,416	0,010	0	0,991	1,098
	C	x	79,03	0,403	0,014	0	0,650	0,754
Promedio		x	78,63	0,40	0,01	0,00	0,85	0,95

Anexo I

Resultados del Karl Fischer para el Biodiesel de Aceite de Palma (seco)



```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-03-27      hora 17:00      14
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              4A-BCP
id2 o C22              FREDY
id3 o C23              1
peso                   0.1614 g
drift auto             11.6 µg/min
tiempo titr.          20 s
H2O                   35.8 µg
conten.               221.8 ppm
                    media ( 3)  +/-s      s/%
conten.               410.2    163.26 ppm  39.80
=====
    
```

```

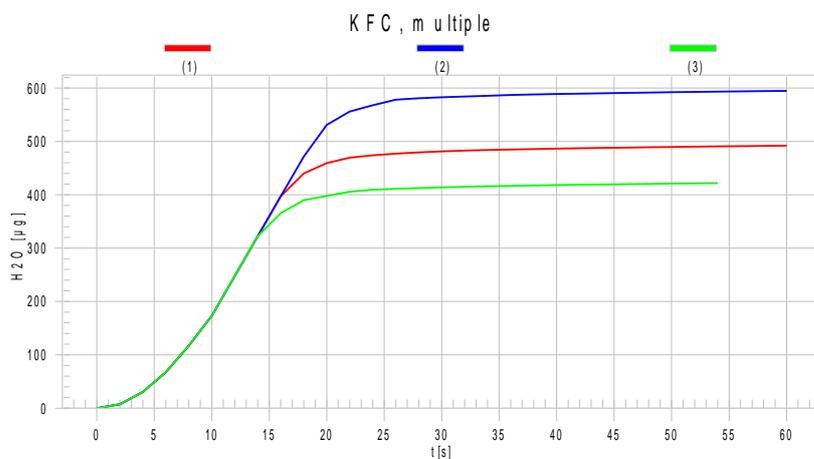
831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-03-27      hora 17:03      15
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              4A-BCP
id2 o C22              FREDY
id3 o C23              2
peso                   0.7278 g
drift auto             12.1 µg/min
tiempo titr.          71 s
H2O                   183.6 µg
conten.               252.3 ppm
                    media ( 1)  +/-s      s/%
conten.               252.3    0.00 ppm   0.00
=====
    
```

```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-03-27      hora 17:25      19
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              1A-BCP-M9N.6
id2 o C22              FREDY
id3 o C23              3
peso                   0.9833 g
drift auto             11.7 µg/min
tiempo titr.          60 s
H2O                   198.8 µg
conten.               202.2 ppm
                    media ( 3)  +/-s      s/%
conten.               267.8    113.28 ppm  42.30
    
```

Anexo J

Resultados del Karl Fisher para el Aceite de Palma (Húmedo)



```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-01      hora 18:24      10
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              OIL-HUMEDO
id2 o C22              FREDY-ACPalm
id3 o C23              1
peso                   0.4348 g
drift auto             9.0 µg/min
tiempo titr.          69 s
H2O                    482.0 µg
conten.                1108.6 ppm
media( 2)              +/-s          s/%
conten.                1107.3      1.77 ppm      0.16
=====
    
```

```

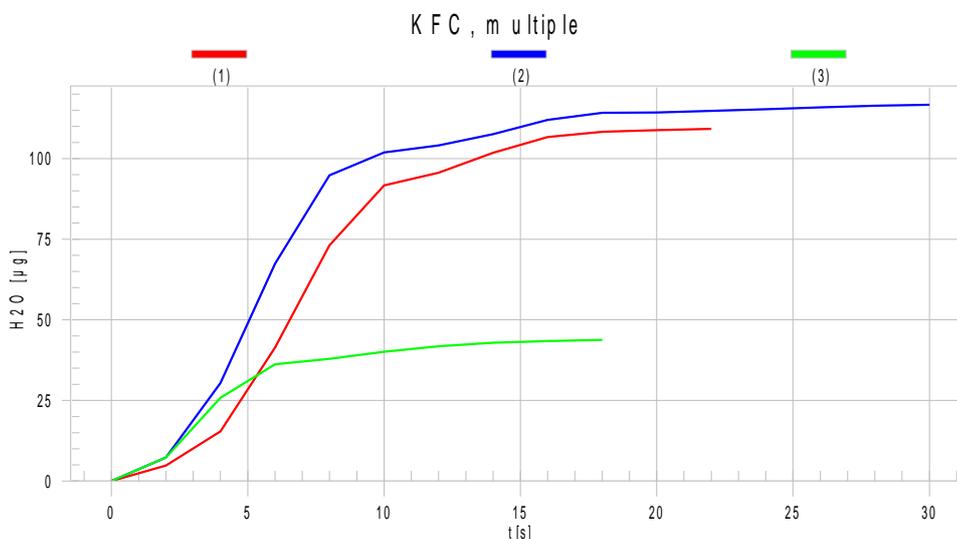
831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-01      hora 18:33      11
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              OIL-HUMEDO
id2 o C22              ACPalma
id3 o C23              2
peso                   0.5282 g
drift auto             9.0 µg/min
tiempo titr.          68 s
H2O                    584.5 µg
conten.                1106.6 ppm
media( 3)              +/-s          s/%
conten.                1107.1      1.32 ppm      0.12
=====
    
```

```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-01      hora 18:39      12
KFC                    BIODIESE
id1 o C21              OIL-HUMEDO
id2 o C22              ACPalma
id3 o C23              3
peso                   0.4201 g
drift auto             8.7 µg/min
tiempo titr.          62 s
H2O                    412.9 µg
conten.                982.9 ppm
media( 1)              +/-s          s/%
conten.                982.9      0.00 ppm      0.00
    
```

Anexo K

Resultados del Karl Fisher para el Aceite de Palma (Seco)



```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-30      hora 18:22      1
KFC      BIODIESE
id1 o C21      OIL-DRY
id2 o C22      ACPalma(2hd)
id3 o C23      1
peso      0.8420 g
drift auto      6.7 µg/min
tiempo titr.      30 s
H2O      105.9 µg
conten.      125.8 ppm
          media ( 2)      +/-s      s/%
conten.      210.9 120.35 ppm  57.06
=====
    
```

```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-30      hora 18:31      2
KFC      BIODIESE
id1 o C21      OIL-DRY
id2 o C22      ACPalma(2hd)
id3 o C23      2
peso      0.8844 g
drift auto      6.7 µg/min
tiempo titr.      39 s
H2O      112.7 µg
conten.      127.4 ppm
          media ( 3)      +/-s      s/%
conten.      183.1 97.81 ppm  53.43
=====
    
```

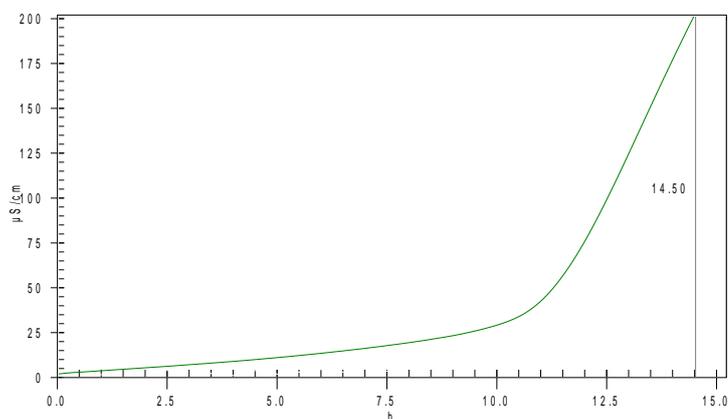
```

831 KF Coulometer      15148 5.831.0011
fecha 2009-04-30      hora 18:36      4
KFC      BIODIESE
id1 o C21      OIL-DRY
id2 o C22      ACPalma(2hd)
id3 o C23      3
peso      0.3183 g
drift auto      7.2 µg/min
tiempo titr.      27 s
H2O      40.8 µg
conten.      128.2 ppm
          media ( 2)      +/-s      s/%
conten.      64.1 90.65 ppm  141.4
    
```

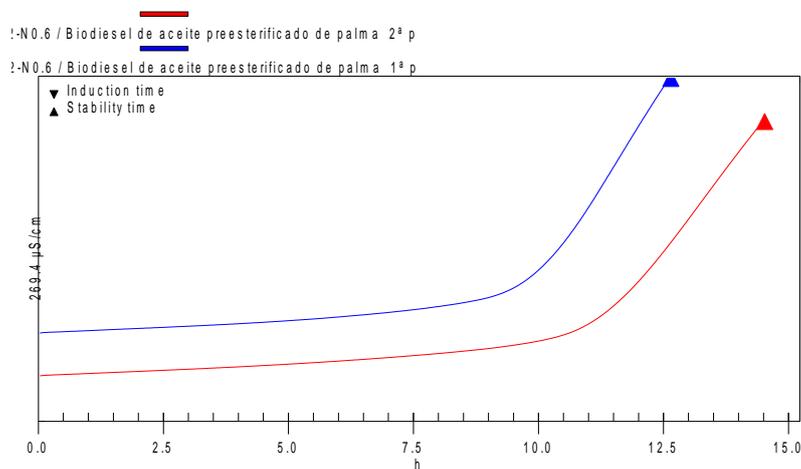
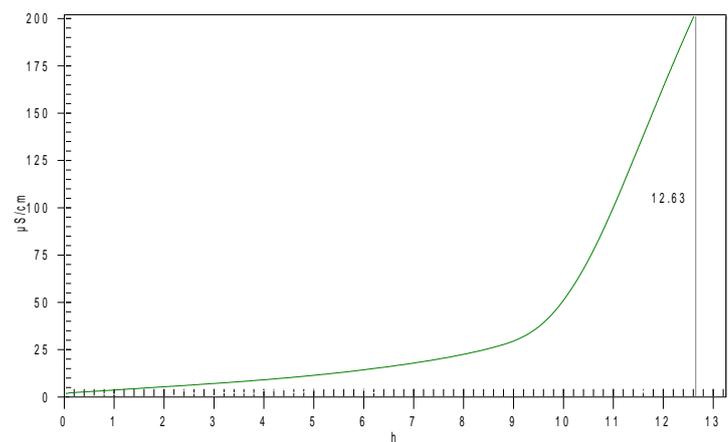
Anexo L

Resultados de estabilidad a la oxidación (Rancimat) (horas) para una muestra de biodiesel de palma. Norma UNE EN ISO 14112.

1A- B-BPP-M12-NO.6-B-BPP-M12-NO.6



1A-A-BPP-M12-NO.6-B-BPP-M12-NO.6



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL DE PALMA Y DE ACEITE RECLICADO MEDIANTE UN PROCESO BATCH
Y UN PROCESO CONTINUO CON UN REACTOR HELICOIDAL

Fredy Augusto Avellaneda Vargas

ISBN:978-84-693-4594-8/DL:T.1007-2010