



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO EN  
CONDICIONES DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y  
HETEROGÉNEA. DISEÑO EXPERIMENTAL Y  
ANÁLISIS ESTADÍSTICO.**

**TESIS MANCOMUNADA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A N :

**PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO  
JUAN ARTURO MENDOZA NIETO**



MÉXICO, DF

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO:

- Presidente:** Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo
- Secretario:** M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
- Vocal:** Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
- 1<sup>er</sup>. Suplente:** Dra. María de los Ángeles Vargas Hernández
- 2<sup>do</sup>. Suplente:** Dra. María Guadalupe Lemus Barajas

### **Sitio donde se desarrolló la tesis:**

Conjunto E, Edificio Ingeniería Química, Laboratorio 222,  
Facultad de Química, UNAM.

### **Asesora**

---

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

### **Sustentantes**

---

Patricia Hernández Hipólito

---

Juan Arturo Mendoza Nieto

## **AGRADECIMIENTOS**

- ❖ A la **Facultad de Química, UNAM** por brindarnos la oportunidad de pertenecer a ella y formarnos como profesionistas.
- ❖ A la **Dra. Tatiana Klimova** por que desde el principio nos brindó su total apoyo, confianza y sobre todo su paciencia para la realización de este trabajo de tesis. Gracias por sus consejos y comentarios para la mejora de este trabajo.
- ❖ A los miembros del jurado: **Dr. Fernando Rubio** y **M en C. Marco Antonio Uresti** por su tiempo, observaciones y valiosos comentarios para la mejora de este trabajo.
- ❖ A la **Dra. Ma. de los Ángeles Vargas** por sus consejos, apoyo y confianza a lo largo de toda la carrera.
- ❖ A la **Dra. Pilar Ortega** y a la **F. Ingrid Escobedo** por ayudarnos a lo largo de la carrera y brindarnos su amistad.

**PATRICIA H. y ARTURO M.**

## DEDICATORIAS

- ❖ A mis **Padres** por ser un ejemplo de lucha y honestidad: a mi **Papá** (QEPD) por convertirse en el mejor ejemplo que pude tener, por confiar en mí y apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones que tomé y aunque te adelantaste en el camino, continúas dándome fuerza para continuar y ser mejor cada día; a mi **Mamá** por todas esas mañanas de desvelo, por sus regaños, sin ellos no sería la misma, por que has tenido la fortaleza de mantener unida a la familia y siempre has sido la mejor amiga que he tenido. Este trabajo esta dedicado a ustedes.
- ❖ A mis **Hermanas** (mis eternas compañeras): a **Juana** por tu paciencia, consejos y por que eres la mejor hermana mayor que cualquiera puede tener; a **Norma** por escucharme y demostrarme que las cosas se pueden lograr si se desean lo suficiente; a **Luz** por que siempre he admirado tu tenacidad y tus ganas de salir adelante, eres un ejemplo y vales mucho ¡Recuérdalo!; a **Bety** por ser la más pequeña y por que en ti está sembrada la esperanza de la familia; a **Vero** por que a pesar de la distancia siempre me has apoyado y has creído en mi ciegamente, y finalmente (no por eso menos importante) a mi hermano **Polo** a quien le agradezco el apoyo moral y económico brindado para la realización de este sueño. También a mis sobrinos: **Diana, Lizbeth, Armando y Toño** por sus ocurrencias y por que siempre tienen una sonrisa amable.
- ❖ A la maestra **Pilar**; por ser como una segunda madre desde que ingresé a la Facultad, gracias por escucharme, por apoyarme; sobre todo en estos últimos meses en los que la vida me puso las pruebas más importantes, Gracias por no cuestionar mis motivos por ser la maravillosa persona que es (la persona más congruente que conozco) y por siempre tener una sonrisa, espero no defraudar nunca su confianza.
- ❖ A **Esteban** por compartir todo este maravilloso tiempo conmigo, por apoyarme en los momentos difíciles y en los agradables, por tu paciencia, comprensión, generosidad y ayuda ¡Gracias! Nunca lo olvidaré y espero que todavía podamos compartir mucho más. También gracias a tu familia por el apoyo brindado.
- ❖ A **Arturo** por ser mi compañero no solo de tesis si no prácticamente de la mayor parte de la carrera. Gracias por ser mi amigo en los momentos más difíciles y por compartir mis preocupaciones, sin ti la carrera no hubiera sido la misma ¡y lo que nos falta por compartir!

- ❖ A mis amigas las locas: a **Sofía, Carolina, Karla, Fanny, Toña y Adriana**, les agradezco haber compartido conmigo este sueño tan bonito, por brindarme su amistad y por que fueron las primeras personas que me ayudaron a hacer más amenos mis primeros semestres en la Facultad.
- ❖ A mis amigos Ingenieros: a **Juan Luis** por el tiempo compartido y la ayuda brindada por haber hecho más agradables los momentos aburridos y a **Angélica** por esas tardes tan agradables y las pláticas amenas. También quiero agradecer a: **Vianney, Anita, Meche, Gaby, Javier, Sicilia, Alberto Guido, Laura**.
- ❖ A mis amigos de Prepa 9: **Jazmín, Martín, Miriam y Francisco** por que a pesar del tiempo transcurrido siempre he contado con su apoyo y amistad, muchas gracias por esta ahí y por ser parte de este sueño.
- ❖ También quiero agradecer a todos los profesores que hicieron posible esto, pero especialmente a: el Prof. **Román Tejeda**, Profra. **Silvia Reyes**, Dra. **Ma. De los Ángeles Vargas**, Prof. **Rosendo**. Gracias por su ayuda y por su amistad.
- ❖ Gracias a **Dios** por darme la vida y dejarme llegar hasta aquí, y a todos los que no fueron mencionados pero que creyeron en mí  
**¡Muchas Gracias!**

**PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO**

## DEDICATORIAS

- A mi madre **Juana Nieto**, por ser el pilar más importante de mi vida y por demostrarme que luchar y esforzarte por lo que quieres sin importar los obstáculos, es la principal clave para lograr ser feliz. Gracias por todo el amor, comprensión, tiempo, enseñanzas y cuidado que me has brindado. Gracias por apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, porque cada logro ha sido posible gracias a ti. Simplemente gracias por todo lo que a diario me das. Te quiero mucho.
- A mi padre **Jorge Mendoza**, porque aunque ya no estas físicamente con nosotros, se que nunca has dejado de estar a mi lado cuidándome, protegiéndome y guiándome. Se que donde sea que te encuentres estás orgulloso de mi y se que siempre sin importar lo que suceda estarás a mi lado. Te quiero y te extraño.
- A mi abuelita, **Aurora Castañeda**, por estar a mi lado incondicionalmente y siempre sin importar las circunstancias por haberte preocupado por brindarme lo mejor. Gracias por tus cariños y cuidados. Te quiero mucho.
- A mis hermanos, Jorge y Memo, por estar conmigo cuando los he necesitado, y aunque ambos tratan de mostrarse duros por afuera, se que tienen un gran corazón y que siempre estarán conmigo. Gracias **Jorge** por enseñarme que para lograr grandes cosas, lo único y más importante, es dar a diario tu máximo esfuerzo. Gracias **Memo** por enseñarme que todo es posible lograrlo sin importar cuantos obstáculos se tengan que superar. Los quiero mucho a ambos.
- A mis sobrinos, **Jorge y Erick**, por llenarme con esa alegría y sonrisas que irradian y que me llenan plenamente al verlos y que me hacen sentir que todo vale la pena al final del día. Gracias por ser esa razón para continuar.
- A **Paty**, por ser una gran amiga y compañera. Gracias por escucharme, aconsejarme y sobre todo soportarme a diario durante más de la mitad de la carrera y durante la tesis, aun cuando suelo estresarme fácilmente. Gracias por acompañarme en todos los momentos buenos y sobre todo en los malos. Gracias por enseñarme a ser más paciente y que nunca esta de más dar un esfuerzo extra.
- A mis amigos de **“El Árbol”**:

**Daniela**, por ser un gran ejemplo de fortaleza. Gracias por enseñarme que sin importar lo que suceda siempre hay que buscar ser feliz. Gracias por estar ahí incondicionalmente cuando te necesito, por escucharme y aconsejarme. Te quiero amiga.

**Erick, Charly, Karla Tagle** por escucharme en todo momento y brindarme siempre buenos consejos. Gracias por su amistad.

**Meche**, por ser la primera persona que conocí en la facultad y que desde hace ya casi 6 años me ha brindado su compañía y apoyo. Gracias por hacer que esas clases aburridas no lo fueran tanto. Gracias por estar conmigo. Te quiero mechita.

**Claudio, Manuel, María, Jeza, Enrique, Javier, Esaú, Karla Vázquez, Roxana, Alondra, Ulises, Víctor, Norma, Flor, Jonathan y Gil**, por ser unos grandes amigos y por haber vivido juntos en estos años tantos buenos e inolvidables momentos, risas, viajes, Jueves y Viernes en la facultad, quemas de batas. Sin ustedes las interminables horas libres en la facultad hubieran sido realmente aburridas. Gracias por enseñarme el valor de la amistad y haber hecho que la facultad sea la mejor época que he vivido.

- A mis amigas de la facultad: **Akemi, Ángela, Angélica, Anita, Dulce, Dorys, Gaby, Laura, Sicilia y Vianney**, por haberme acompañado en todo momento y haber hecho menos pesado y difícil todo este camino en la facultad. Gracias por ser unas buenas amigas y llenarme siempre de buenos momentos y sobre todo de cosas positivas. Gracias por su amistad y apoyo.
- A **Yolis**, por ser mi mejor amiga de la vida. Gracias por estos ya casi 8 años de amistad. Gracias por enseñarme a no rendirme. Gracias por escucharme, aconsejarme y apoyarme incondicionalmente. Gracias por todos esos momentos que hemos vivido juntos, pero sobre todo gracias por saber ser una gran amiga y nunca dejarme solo. Te quiero mucho y en verdad deseo que nuestra amistad perdure por muchos años.
- A **Kitzia**, por haber sido un pilar importante en mi vida. Gracias por haberme brindado tu apoyo y compañía a lo largo de nuestra estancia en la facultad. Gracias por todo el cariño que me diste y sobre todo por siempre haber estado presente en los momentos importantes y principalmente por haberme escuchado y aconsejado en momentos de incertidumbre. Gracias por haber compartido conmigo una época increíble. Siempre serás una persona muy importante en mi vida. Gracias por todo.

**J. ARTURO MENDOZA NIETO**



---

---

**ÍNDICE**

	<b>Página</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	1
<b>GLOSARIO</b> .....	2
<b>RESUMEN</b> .....	5
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	10
2.1 Objetivos	
2.2 Hipótesis	
<b>3. ANTECEDENTES</b>	
3. 1 Biodiesel	
3.1.1 Biocombustibles.....	11
3.1.2 Definiciones.....	12
3.1.3 Rutas de obtención de biodiesel.....	12
3.1.4 Condiciones de reacción.....	15
3.1.5 Resinas de intercambio iónico.....	16
3.1.6 Trabajos previos.....	17
3.1.7 Materias primas para la producción de biodiesel.....	20
3.1.8 Propiedades del biodiesel.....	22
3.1.9 El biodiesel y el medio ambiente.....	26
3. 2 Diseño de experimentos	
3.2.1 Definiciones.....	28
3.2.2 Ventajas de los diseños de experimentos.....	28
3.2.3 Tipos de diseños de experimentos.....	29
3.2.4 Diseños factoriales 2 <sup>k</sup> .....	30
3.2.5 Cálculo de efectos.....	31
3.2.6 Análisis estadístico.....	32
3.2.7 Representaciones gráficas.....	35
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
4. 1 Catálisis Homogénea (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	42

---

4.1.1	Procedimiento Experimental .....	42	
4.2	Catálisis Heterogénea (Amberlyst-15).....	44	
4.2.1	Procedimiento Experimental.....	45	
<b>5. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>			
5.1	Catálisis Homogénea (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	47	
5.1.1	Diagrama de Pareto.....	48	
5.1.2	Efecto de variables y sus interacciones.....	49	
5.1.3	Análisis de varianza (ANOVA).....	50	
5.1.4	Gráfico de Daniel.....	51	
5.1.5	Modelo estadístico.....	52	
5.1.6	Gráfico de residuos.....	53	
5.1.7	Gráficos de superficies de respuesta.....	54	
5.2	Caracterización y Propiedades de Amberlyst-15.....	56	
5.3	Catálisis Heterogénea (Amberlyst-15).....	59	
5.3.1	Diagrama de Pareto.....	60	
5.3.2	Efecto de variables y sus interacciones.....	61	
5.3.3	Análisis de varianza (ANOVA).....	62	
5.3.4	Gráfico de Daniel.....	63	
5.3.5	Modelo estadístico.....	64	
5.3.6	Gráfico de residuos.....	66	
5.3.7	Gráficos de superficies de respuesta.....	66	
5.4	Efecto del tipo de alcohol utilizado en la esterificación de AO.....	68	
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>			71
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>			75
<b>8. ANEXOS</b>			
	Anexo A. Especificaciones de biodiesel y diesel.....	76	
	Anexo B. Cálculos de conversión y H <sup>+</sup> .....	79	
	Anexo C. Memoria de cálculo diseño factorial 2 <sup>4</sup> .....	82	
<b>9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>			93

## LISTADO DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 3.1</b>	Estructura química de triglicéridos que forman grasas y aceites.. 13
<b>Figura 3.2</b>	Esquema de reacción para la hidrólisis de triglicéridos..... 13
<b>Figura 3.3</b>	Esquema de reacción para la esterificación de ácidos grasos..... 14
<b>Figura 3.4</b>	Esquema de reacción para la esterificación de ácido acético con n-butanol..... 14
<b>Figura 3.5</b>	Esquema de reacción para la transesterificación directa..... 15
<b>Figura 3.6</b>	Diagrama de Pareto para la variable de respuesta Tr 1..... 35
<b>Figura 3.7</b>	Gráfico de efectos principales para la pureza de biodiesel (T: temperatura, C: concentración y MR: relación molar)..... 36
<b>Figura 3.8</b>	Gráfico de efectos de interacción para la pureza de biodiesel (T: temperatura, C: concentración y MR: relación molar)..... 36
<b>Figura 3.9</b>	Gráfico de Daniel..... 37
<b>Figura 3.10</b>	Gráfico de residuos para la producción de biodiesel..... 38
<b>Figura 3.11a</b>	Gráfico de contorno para el rendimiento y pureza del biodiesel... 38
<b>Figura 3.11b</b>	Gráfico de contorno para el rendimiento y pureza del biodiesel... 38
<b>Figura 3.12</b>	Gráfico de superficie de respuesta para la pureza del biodiesel como función de la temperatura y concentración a una relación molar 6:1..... 39
<b>Figura 4.1</b>	Reactor autoclave utilizado en el desarrollo experimental..... 41
<b>Figura 5.1</b>	Diagrama de Pareto (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... 48
<b>Figura 5.2</b>	Diagrama de efectos principales (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... 49
<b>Figura 5.3</b>	Diagrama de efectos de interacciones dobles (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... 49
<b>Figura 5.4</b>	Gráfico de Daniel (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... 51
<b>Figura 5.5</b>	Gráfico de residuos para la conversión de AO (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... 54

---

<b>Figura 5.6</b>	Superficie de respuesta para la conversión de AO (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	55
<b>Figura 5.7</b>	Gráfico de contornos (catalizador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	55
<b>Figura 5.8</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> sobre el catalizador Amberlyst-15.....	56
<b>Figura 5.9</b>	Forma lineal de la isoterma BET para el catalizador Amberlyst-15.....	57
<b>Figura 5.10</b>	Distribución del volumen de poro por tamaño para Amberlyst-15	58
<b>Figura 5.11</b>	Resina de intercambio iónico (Amberlyst-15).....	58
<b>Figura 5.12</b>	Tamaño de partícula del Amberlyst-15.....	59
<b>Figura 5.13</b>	Diagrama de Pareto (catalizador Amberlyst-15).....	61
<b>Figura 5.14</b>	Diagrama de efectos principales (catalizador Amberlyst-15).....	62
<b>Figura 5.15</b>	Diagrama de efectos de interacciones dobles (catalizador Amberlyst-15).....	62
<b>Figura 5.16</b>	Gráfico de Daniel (catalizador Amberlyst-15).....	63
<b>Figura 5.17</b>	Gráfico de residuos (catalizador Amberlyst-15).....	66
<b>Figura 5.18</b>	Superficie de respuesta para la conversión de AO (catalizador Amberlyst-15).....	67
<b>Figura 5.19</b>	Gráfico de contornos para la conversión de AO (catalizador Amberlyst-15).....	67

**LISTADO DE TABLAS**

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1</b> Variables de diseño y sus niveles de prueba para ambos catalizadores.....	5
<b>Tabla 3.1</b> Ácidos grasos usados en la producción de biodiesel.....	21
<b>Tabla 3.2</b> Porcentaje en peso de ácidos grasos en aceites vegetales y grasas.....	21
<b>Tabla 3.3</b> Emisiones medidas de biodiesel con respecto al diesel.....	27
<b>Tabla 3.4</b> Matriz de diseño para un arreglo factorial $2^2$ .....	30
<b>Tabla 3.5</b> ANOVA para el diseño $2^3$ .....	33
<b>Tabla 4.1</b> Tabla de signos para el diseño $2^4$ .....	42
<b>Tabla 4.2</b> Variables de diseño y sus niveles de prueba (catalizador $H_2SO_4$ ).....	42
<b>Tabla 4.3</b> Cantidad de alcohol para cada RM (catalizador $H_2SO_4$ ).....	43
<b>Tabla 4.4</b> Puntos adicionales (catalizador $H_2SO_4$ ).....	44
<b>Tabla 4.5</b> Variables de diseño y sus niveles de prueba (catalizador Amberlyst-15).....	44
<b>Tabla 4.6</b> Cantidad de alcohol para cada RM (catalizador Amberlyst-15)....	45
<b>Tabla 4.7</b> Puntos adicionales (catalizador Amberlyst-15).....	46
<b>Tabla 5.1</b> Resultados del diseño $2^4$ (catalizador $H_2SO_4$ ).....	47
<b>Tabla 5.2</b> Efectos estimados para el diseño $2^4$ (catalizador $H_2SO_4$ ).....	49
<b>Tabla 5.3</b> Tabla ANOVA para el diseño $2^4$ (catalizador $H_2SO_4$ ).....	50
<b>Tabla 5.4</b> Coeficientes de regresión para el diseño $2^4$ (catalizador $H_2SO_4$ )	52
<b>Tabla 5.5</b> Resultados estimados para la conversión (catalizador $H_2SO_4$ )...	53
<b>Tabla 5.6</b> Puntos adicionales (catalizador $H_2SO_4$ ).....	53
<b>Tabla 5.7</b> Puntos óptimos (catalizador $H_2SO_4$ ).....	55
<b>Tabla 5.8</b> Datos para la forma lineal de la isoterma de BET.....	56
<b>Tabla 5.9</b> Datos utilizados para realizar la gráfica de la figura 5.10.....	57
<b>Tabla 5.10</b> Características de Amberlyst-15.....	59

<b>Tabla 5.11</b>	Resultados del diseño $2^4$ (catalizador Amberlyst-15).....	60
<b>Tabla 5.12</b>	Efectos estimados para el diseño $2^4$ (catalizador Amberlyst-15)	61
<b>Tabla 5.13</b>	Tabla ANOVA para el diseño $2^4$ (catalizador Amberlyst-15).....	63
<b>Tabla 5.14</b>	Coeficientes de regresión para el diseño $2^4$ (catalizador Amberlyst-15).....	64
<b>Tabla 5.15</b>	Resultados estimados para la conversión (catalizador Amberlyst-15).....	65
<b>Tabla 5.16</b>	Puntos adicionales (catalizador Amberlyst-15).....	65
<b>Tabla 5.17</b>	Puntos óptimos (catalizador Amberlyst-15).....	68
<b>Tabla 5.18</b>	Conversión de AO obtenida con diferentes alcoholes en presencia de ácido sulfúrico y Amberlyst-15.....	69
<b>Tabla 6.1</b>	Tabla comparativa entre los catalizadores ácido sulfúrico y Amberlyst-15.....	71
<b>Tabla 6.2</b>	Tabla comparativa de conversión entre alcoholes para ácido sulfúrico y Amberlyst-15, a 60 °C, RM 1:2 y 90 minutos.....	72
<b>Tabla 8.1</b>	Especificaciones internacionales para el uso de biodiesel (2003).....	76
<b>Tabla 8.2</b>	Tabla de especificaciones para biodiesel B100. Norma ASTM D6751-07a, 2007.....	77
<b>Tabla 8.3</b>	Tabla comparativa de especificaciones para diesel y biodiesel...	78
<b>Tabla 8.4</b>	Tabla de signos (catálisis homogénea).....	82
<b>Tabla 8.5</b>	Niveles máximos y mínimos para cada efecto (catálisis homogénea).....	82
<b>Tabla 8.6</b>	Efectos estimados para el diseño $2^4$ (catalizador $H_2SO_4$ ).....	87
<b>Tabla 8.7</b>	Tabla de signos (catálisis heterogénea).....	88
<b>Tabla 8.8</b>	Niveles máximos y mínimos para cada efecto (catálisis heterogénea).....	88
<b>Tabla 8.9</b>	Efectos estimados para el diseño $2^4$ (catalizador Amberlyst-15).....	91
<b>Tabla 8.10</b>	ANOVA en general para el diseño factorial $2^k$ .....	92

## N O M E N C L A T U R A

<b>A</b>	Efecto A: Tipo de Alcohol
<b>AB</b>	Interacción doble entre el factor A y B
<b>ABC</b>	Interacción triple entre los factores A, B y C
<b>ABCD</b>	Interacción cuádruple entre los factores A, B, C y D
<b>ABD</b>	Interacción triple entre los factores A, B y D
<b>AC</b>	Interacción doble entre los factores A y C
<b>ACD</b>	Interacción triple entre los factores A, C y D
<b>AD</b>	Interacción doble entre los factores A y D
<b>AO</b>	Ácido Oleico
<b>B</b>	Efecto B: Temperatura
<b>B20</b>	Mezcla de 80% diesel y 20 % biodiesel
<b>BC</b>	Interacción doble entre los factores B y C
<b>BCD</b>	Interacción triple entre los factores B, C y D
<b>BD</b>	Interacción doble entre los factores B y D
<b>C</b>	Efecto C: Relación Molar
<b>CD</b>	Interacción doble entre los factores C y D
<b>CM<sub>i</sub></b>	Cuadrados Medios del factor i
<b>CM<sub>E</sub></b>	Cuadrados Medios del error
<b>CM<sub>T</sub></b>	Cuadrados Medios Totales
<b>D</b>	Efecto D: Tiempo
<b>D<sub>1</sub></b>	Desechos de ácido sulfúrico
<b>D<sub>2</sub></b>	Desechos de ácido oleico
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>F<sub>0</sub></b>	Relación de cuadrados medios entre un factor y el error
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>n-PrOH</b>	n-Propanol
<b>R<sub>1</sub></b>	Residuos del catalizador ácido (Amberlyst-15)
<b>R<sup>2</sup><sub>aj</sub></b>	Coefficiente de determinación ajustado
<b>RM</b>	Relación Molar (Ácido oleico : Alcohol)
<b>SC<sub>i</sub></b>	Suma de cuadrados del factor i
<b>SC<sub>E</sub></b>	Suma de cuadrados del error
<b>SC<sub>T</sub></b>	Suma de cuadrados totales
<b>V<sub>NaOH</sub></b>	Volumen de NaOH gastado
<b>W<sub>muestra</sub></b>	Peso de la muestra
<b>X</b>	Conversión
<b>α</b>	Nivel de significancia (0.05)
<b>β<sub>1</sub></b>	Efecto del factor principal A
<b>β<sub>2</sub></b>	Efecto del factor principal B
<b>β<sub>3</sub></b>	Efecto del factor principal C
<b>β<sub>12</sub></b>	Efecto de la interacción doble entre A y B
<b>β<sub>13</sub></b>	Efecto de la interacción doble entre A y C
<b>β<sub>123</sub></b>	Efecto de la interacción triple entre A, B y C
<b>ε</b>	Error aleatorio
<b>μ</b>	Media general
<b>%FFA</b>	Porcentaje de ácidos grasos libres

---

---

## G L O S A R I O

<b>Ácido graso</b>	Molécula orgánica formada por una larga cadena hidrocarbonada de aproximadamente $C_4$ a $C_{10}$ , en cuyo extremo hay un grupo carboxilo. En general, podemos describir a un ácido graso genérico como $R-COOH$ , en donde $R$ es la cadena hidrocarbonada que identifica al ácido en particular.
<b>Ácido oleico</b>	$C_{18}H_{34}O_2$ . Es un ácido graso monoinsaturado típico de los aceites vegetales como el aceite de oliva, del aguacate, etc.
<b>Amberlyst – 15</b>	Resina de intercambio iónico conformada por un copolímero sulfonado de estireno y 20% Divinilbenceno. En general se usa como catalizador heterogéneo ácido.
<b>ANOVA</b>	Técnica estadística de análisis de varianza, la cual es útil para estimar efectos y decidir cuales son estadísticamente relevantes, al comparar su suma de cuadrados medios contra un estimado del error experimental.
<b>Arreglo factorial</b>	Conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse al considerar todas las posibilidades de combinación de los niveles de los factores.
<b>Biocombustible</b>	Combustible de origen biológico, procedente de recursos renovables, apto para su uso en quemadores o motores de combustión interna.
<b>Biodiesel</b>	Combustible líquido biodegradable conformado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como grasas de animales, aceites vegetales y aceites usados. Producido mediante procesos industriales de transesterificación y esterificación. Empleado en motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción.
<b>Coefficientes de Determinación</b>	Los coeficientes $R^2$ Y $R^2_{aj}$ miden la proporción o porcentaje de variabilidad en los datos experimentales que es explicada por el modelo considerado.
<b>Combustible fósil</b>	Recursos no renovables como: carbón, petróleo y gas natural. De origen orgánico, producidos a partir de restos de seres vivos en épocas geológicas anteriores. Constituyen la mayor parte de la fuente de energía consumida en países industriales, además de ser la principal causa de emisiones contaminantes a la atmósfera.
<b>Diagrama de Pareto</b>	Gráfico de barras que representa los efectos ordenados en forma descendente de acuerdo con su magnitud absoluta.



---

<b>Diesel</b>	Combustible derivado del petróleo, conformado principalmente por compuestos parafínicos, naftalénicos y derivados (entre C <sub>10</sub> - C <sub>22</sub> ).
<b>Diseño de Experimentos</b>	Serie de pruebas en la que a las variables de entrada de un proceso, se les realiza cambios deliberados, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida.
<b>Diseño Factorial</b>	Diseño experimental que es utilizado para estudiar el efecto individual y de interacción de varios factores sobre una o varias respuestas.
<b>Diseño factorial 2<sup>k</sup></b>	Diseño que estudia k factores con dos niveles cada uno (uno inferior y otro superior), y donde se evalúan los 2 <sup>k</sup> posibles tratamientos. Son útiles cuando $2 \leq k \leq 5$ .
<b>Efecto de interacción</b>	Es el efecto producido cuando dos factores interactúan significativamente sobre la variable de respuesta y cuando el efecto de uno depende del nivel en que está el otro.
<b>Efecto principal</b>	Es el cambio observado en la variable de respuesta debido a la variación de nivel en el factor e igual a la respuesta promedio en el nivel alto de un factor menos la observada en el nivel bajo.
<b>Esterificación</b>	Reacción química entre un alcohol y un ácido graso, en presencia de un catalizador ácido, y mediante la cual se obtienen un éster y agua.
<b>Factor cualitativo</b>	Sus niveles toman valores discretos o de tipo nominal, que no pueden ser fracciones. Ejemplos: máquinas, lotes, marcas, etc.
<b>Factor cuantitativo</b>	Sus niveles de pruebas pueden tomar cualquier valor dentro de cierto intervalo, donde la escala es continua. Ejemplos: presión, temperatura, velocidad, etc.
<b>Gráfico de efectos en papel normal</b>	Gráfico en el que es posible visualizar cuáles efectos pueden ser significativos: entre más se aleje un punto de la línea, más importante será el correspondiente efecto.
<b>Grasas</b>	Triglicérido o triéster de glicerol y ácidos grasos. Sustancias insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos. Las grasas animales suelen contener ácidos grasos saturados y ser sólidas a temperatura ambiente, mientras que las grasas vegetales o aceites suelen contener ácidos grasos insaturados y tener bajos puntos de fusión, por lo que son líquidas a temperatura ambiente.

---

<b>Índice Cetano</b>	Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos: el n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15.
<b>Isolínea</b>	Es la curva de nivel que permite ubicar en el gráfico de contornos los niveles de los factores sobre cuales la variable de interés o de salida toma un valor constante.
<b>Notación de Yates</b>	Representa los totales o sumas de las observaciones en cada tratamiento. Ejemplo: Efecto del factor A se representa como a, mientras que la interacción del factor A con el factor B se representa como ab.
<b>Punto al centro</b>	Tratamiento formado por la combinación del nivel intermedio o medio de todos los factores involucrados.
<b>Región experimental</b>	Espacio delimitado por intervalos de experimentación utilizados con cada factor; las conclusiones del experimento son válidas solo para esta región.
<b>Réplica</b>	Es la repetición o corrida de todo arreglo factorial.
<b>Residual</b>	Es la diferencia entre el valor observado en cierto tratamiento y la respuesta predicha por el modelo para tal tratamiento.
<b>Superficie de Respuesta</b>	Es la superficie que resulta de la representación gráfica del modelo ajustado. Ésta describe el comportamiento de la respuesta promedio en cada punto de la región experimental.
<b>Tabla de signos</b>	Es una manera práctica de calcular contrastes de cualquier efecto. Se construye a partir de la matriz de diseño multiplicando las columnas que intervienen en la interacción calculada.

## RESUMEN

En la presente tesis se estudia y analiza mediante un diseño de experimentos, la reacción de esterificación de ácido oleico (AO) para la producción de biodiesel, en presencia de un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico), así como en presencia de un catalizador heterogéneo (Amberlyst-15).

Para la evaluación de la conversión en la producción de biodiesel para ambos tipos de catálisis, se utilizó un diseño factorial del tipo  $2^4$ , donde se seleccionaron cuatro factores principales (tipo de alcohol, temperatura, relación molar AO : Alcohol y tiempo) cada uno con dos niveles de prueba, uno máximo (+1) y uno mínimo (-1), como se muestra en la tabla 1.1:

**Tabla 1.1** Variables de diseño y sus niveles de prueba para ambos catalizadores.

Catalizador	Nivel	Tipo Alcohol	Temperatura (° C)	RM AO:Alcohol	Tiempo (min)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Mín (-1)</b>	MeOH	20	1 : 1	30
	<b>Máx (+1)</b>	n-PrOH	60	1 : 2	90
<b>Amberlyst-15</b>	<b>Mín (-1)</b>	MeOH	20	1 : 2	30
	<b>Máx (+1)</b>	n-PrOH	60	1 : 4	90

La resina de intercambio iónico (Amberlyst-15) previamente a su uso como catalizador, fue caracterizada mediante una valoración de efectos adsorptivos sobre la superficie a través de la isoterma de adsorción BET, obteniéndose así características físicas de este catalizador heterogéneo, como lo son el tamaño de poro, volumen adsorbido y su área superficial, valores que son comparados con los reportados en la literatura.

Primero se analizaron los efectos individuales de: tipo de alcohol, temperatura, relación molar AO:Alcohol y tiempo, por separado para cada uno de los catalizadores, posteriormente se compararon los resultados obtenidos.

Para ambos catalizadores en la esterificación de ácido oleico, se observó mediante diagramas de Pareto, gráficos de interacciones, gráfico de Daniel y análisis de varianza, que todos los efectos principales son estadísticamente significativos a excepción de la relación molar para el catalizador heterogéneo. Se encontró que la temperatura es el efecto predominante para la producción de biodiesel a partir de ácido oleico en ambos tipos de catálisis.

En general, para ambos catalizadores es recomendable utilizar solamente alcoholes que presenten una estructura química lineal y de cadena corta, principalmente metanol, lo que evita problemas de

impedimento estérico y disminuye el costo en la producción de biodiesel a partir de ácido oleico, proporcionando así porcentajes considerables de conversión.

Los niveles máximos de conversión se obtuvieron en presencia de ácido sulfúrico (~91%), comparado con el 75% obtenido en presencia de la resina de intercambio iónico (Amberlyst-15).

Por otro lado, para cada tipo de catálisis se obtuvo un modelo estadístico, el cual es capaz de describir adecuadamente el comportamiento de la conversión mediante los efectos principales que gobiernan la reacción de esterificación de ácido oleico.

Por último, se identificaron mediante gráficos bidimensionales de contornos y de superficies, las condiciones óptimas para los factores principales estudiados en cada tipo de catálisis, que permiten obtener los rendimientos máximos del éster de AO.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles utilizados hoy en día en la mayoría de los vehículos automotrices, cuyo rendimiento dista mucho de ser óptimo, son producidos a partir de petróleo, como lo son la gasolina, diesel y turbocina por mencionar algunos. Sin embargo, es importante tomar en cuenta que las reservas mexicanas y en general las reservas mundiales de petróleo son limitadas, por lo que en un periodo no muy lejano será necesario contar con alternativas para la producción y abastecimiento de combustibles.

Debido a la necesidad de desarrollar alternativas para la sustitución de combustibles fósiles, es necesario contar con nuevas fuentes de obtención de materias primas para la producción de diferentes combustibles. Una de estas nuevas fuentes que en los últimos años ha tenido un gran auge es la posibilidad de obtener combustibles a partir de materia biológica renovable.

Un biocombustible es aquel combustible de origen biológico, procedente de algún tipo de recurso renovable y que además es apto para su uso en motores de combustión interna como sustituto de algún combustible fósil; y que presenta la ventaja de que puede ser aplicado a estos motores sin que sea necesario realizarles modificaciones significativas.

Por ello, los biocombustibles con mayor potencial de desarrollo son aquellos cuyas características se asemejan más al combustible que sustituyen, como lo son el bioetanol y el biodiesel que son utilizados como sustitutos de gasolina y diesel, respectivamente. Otros posibles biocombustibles son: biogás, biometanol, biodimetiléter y bioaceites.<sup>[1]</sup> En este trabajo se abordará en particular la problemática de producción de biodiesel a partir de ácido oleico.

Se denomina biodiesel (metil-éster de ácidos grasos), al producto resultante de las reacciones químicas entre ácidos grasos y triglicéridos, principalmente procedentes de grasas animales, aceites vegetales y aceites gastados con alcoholes como metanol o etanol, mediante un proceso de esterificación / transesterificación.

En el proceso de producción de biodiesel es necesaria la implementación de un catalizador (homogéneo, heterogéneo o enzimático), el cual sea capaz de aumentar la velocidad de reacción de transesterificación o esterificación, para así obtener niveles considerables de conversión.

En general, para llevar a cabo estas reacciones son utilizados catalizadores homogéneos (hidróxido de sodio o potasio para la reacción de transesterificación y ácido sulfúrico para la esterificación) que presentan la ventaja de su bajo costo. Sin embargo, los catalizadores

heterogéneos permiten mejorar el proceso, ya que facilitan la separación del catalizador y su reuso, además de mejorar la calidad de los ésteres producidos y de la glicerina, disminuye el costo de purificación de los productos y por lo tanto el costo del proceso.

La fuente de la materia prima para la producción de biodiesel debe ser elegida con respecto a la disponibilidad agrícola en cada región o país, es decir, se debe buscar una fuente que permita minimizar los costos de producción, así como lograr producir la mayor cantidad de esta materia. Por lo que en México se han analizado diversos aspectos relacionados con las siguientes materias primas usadas para la producción de biodiesel: semilla de colza, jatropha, girasol y cártamo, así como el uso de sebo animal y aceite reciclado. <sup>[2]</sup> En el estudio de la SENER se encontró que es factible la producción de biodiesel a partir de semilla de colza y soya como lo es en gran parte del mundo. Por otro lado, el biodiesel producido a partir de jatropha es técnicamente viable aunque no se tiene tanta experiencia a nivel internacional, finalmente el biodiesel de palma tiene el inconveniente de no permitir que los ésteres satisfagan los requerimientos de flujo en frío para las regiones templadas.

La producción de biodiesel en los últimos años, ha tomado gran interés en el ámbito de la investigación, debido a la gran importancia que este biocombustible representa para la economía y demanda energética que un país en desarrollo como México. Debido a esto en la actualidad se ha incrementado significativamente el desarrollo de diversos estudios relacionados al biodiesel. <sup>[3]</sup>

El biodiesel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diesel y lo hace con ventaja ecológica, ya que a diferencia de este combustible fósil, el biodiesel reduce significativamente el impacto ambiental, provocando por ejemplo una reducción en las emisiones de gases causantes del efecto invernadero y de lluvias ácidas.

Así, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), además de evitar las lluvias ácidas, ya que elimina casi por completo toda emisión de azufre (SO<sub>2</sub>), debido a que el contenido de azufre en este biocombustible es muy bajo (<10 ppm) en comparación con la cantidad de azufre en el diesel que se encuentra aproximadamente en 1600 ppm. <sup>[4]</sup>

Actualmente se están realizando esfuerzos para disminuir la cantidad de azufre en combustibles fósiles, tratando de producir por ejemplo diesel de bajo azufre (500 ppm) y diesel ultra bajo en azufre con 50 ppm. Sin embargo, estos combustibles aun presentan altos contenidos de azufre y sobre todo ostentan elevados costos asociados a la purificación; por lo que el biodiesel presenta un panorama favorable para sustituir al diesel.

Es necesario mencionar que el proceso de reemplazo de combustibles fósiles por biocombustibles debe realizarse paulatinamente, por lo que en la actualidad una alternativa viable es la implementación de mezclas de combustibles derivados del petróleo con biocombustibles, por ejemplo el combustible B20 representa una mezcla 80% diesel y 20% biodiesel.

Adicionalmente, el uso de biodiesel presenta ciertas ventajas sobre el diesel, como lo es la buena lubricación que posee el biocombustible sin la necesidad de utilizar aditivo alguno, lo que provoca que la vida útil del motor se extienda, además de no ser tóxico y ser fácilmente biodegradable.

En México no existen especificaciones para la regulación de bioenergéticos o biodiesel. Sin embargo, pueden utilizarse los estándares internacionales existentes, tales como: el estándar americano ASTM D6751, el estándar europeo CEN EN 14214 y el estándar brasileño para combustible biodiesel ANP 255 (2003).

En la actualidad, algunos países europeos se encuentran a la vanguardia en la utilización de biodiesel, como es el caso de Alemania (segundo productor de biodiesel en la unión europea), Austria y Suecia que utilizan biodiesel al 100% en vehículos especialmente adaptados. Mientras que en Francia e Italia, utilizan biodiesel en un mezclado al 5% con gasóleo normal (B5).

Es importante resaltar que los esfuerzos para producir nuevos combustibles se han visto reflejados, ya que la producción mundial de biodiesel en el lapso de 1993 – 2003 creció en una impresionante tasa del 28.5% anual (de 38 a 467 millones de galones). <sup>[2]</sup>

---

## 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

- **Objetivo General**

1. Estudiar y analizar mediante un diseño de experimentos, la reacción de esterificación de ácido oleico en presencia de un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico) y uno heterogéneo (Amberlyst – 15).

- **Objetivos Particulares**

1. Determinar mediante un diseño factorial  $2^4$ , cuales son los efectos principales que gobiernan la producción de biodiesel para los casos de catálisis homogénea y heterogénea.
2. Obtener un modelo estadístico, el cual sea capaz de describir la reacción de esterificación de ácido oleico para ambos tipos de catalizadores.
3. Determinar las condiciones óptimas de temperatura, relación molar AO:Alcohol, tipo de alcohol y tiempo, para ambos tipos de catálisis, en las que se obtengan los máximos niveles de conversión de biodiesel.
4. Comparar ambos catalizadores con base en los resultados arrojados por el análisis estadístico, con el objeto de encontrar similitudes y diferencias.

- **Hipótesis**

La resina de intercambio iónico Amberlyst-15 puede ser usada con éxito en calidad del catalizador heterogéneo ácido para la producción de biodiesel mediante la esterificación del ácido oleico con alcoholes ligeros. Sin embargo, es necesario encontrar las condiciones experimentales óptimas para poder usar este catalizador con mayor eficiencia y realizar una comparación con el catalizador homogéneo de mayor uso actual ( $H_2SO_4$ ).

Se espera que en la producción de biodiesel en presencia de ácido sulfúrico se obtendrán mayores porcentajes de conversión en comparación al catalizador heterogéneo; así mismo el metanol al ser altamente polar y de cadena corta, no tendrá problemas de impedimento estérico y reaccionará más fácilmente que el n-Propanol con el ácido oleico, permitiendo obtener mayores niveles de conversión.

Para ambos catalizadores los niveles de prueba máximos (+1) escogidos para los cuatro factores de estudio, serán los niveles óptimos.



### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 BIODIESEL

##### 3.1.1 Biocombustibles

Un biocombustible es el combustible de origen biológico, procedente de algún tipo de recurso renovable y que es apto para su uso en quemadores o motores de combustión interna como sustituto de algún combustible fósil.

Una condición para el éxito de los biocombustibles a corto y mediano plazo es que puedan ser aplicados a los motores actuales sin tener que realizar en éstos demasiadas modificaciones. Por ello, los biocombustibles que presentan un mayor potencial de desarrollo son aquellos cuyas características se asemejan más al combustible que sustituyen.

Algunos posibles biocombustibles son: el biodiesel, bioetanol, biogás, biometanol, biodimetiléter y los bioaceites. La materia biológica (biomasa) puede ser utilizada como una fuente alternativa al combustible fósil de la siguiente manera:

- Los aceites vegetales (colza, soja, girasol, etc.) pueden transformarse en biodiesel que es un sustituto de diesel; este biodiesel puede mezclarse en ciertas proporciones con el diesel o utilizarse en estado puro.
- La remolacha azucarera, los cereales y otros cultivos pueden producir por fermentación un alcohol (bioetanol) que además de agregarse directamente a la gasolina o puede ser utilizado en estado puro como combustible de automóviles, aunque también puede ser incorporado a la gasolina tras haber sido transformado en ETBE (etil ter-butil éter) mediante la síntesis con isobutileno.
- Los residuos orgánicos pueden ser transformados en energía útil, por ejemplo los aceites usados pueden ser convertidos en biodiesel mediante un proceso de transesterificación; mientras que el estiércol y los residuos orgánicos de origen doméstico permiten producir biogás y los residuos vegetales pueden ser transformados en bioetanol. En la mayoría de los casos, la materia prima es gratuita y su utilización permite reducir los problemas de gestión de residuos.

En función del tipo de motor al que se aplican los biocombustibles como sustitutos de combustibles fósiles, se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Bioalcoholes y sus derivados en motores de gasolina.
- Aceites vegetales y sus derivados (biodiesel) en motores diesel.

En la actualidad, Alemania (segundo productor de biodiesel en la unión europea), Austria y Suecia utilizan biodiesel al 100% (B100) en vehículos especialmente adaptados. Mientras que en Francia e Italia, el biodiesel es mezclado al 5% con gasóleo normal (B5).

### 3.1.2 Definiciones

La definición de biodiesel propuesta por las especificaciones ASTM <sup>[5]</sup>, describe al biodiesel como: ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales (también aceites usados) o grasa de animales, y que se emplea en los motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción.

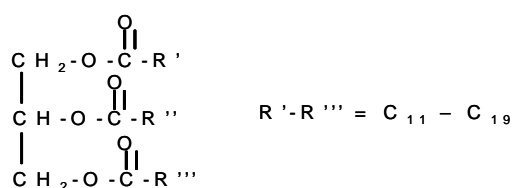
Esta definición incluye, además de los ésteres metílicos o etílicos, otros ésteres de monoalcoholes como los ésteres isopropílicos, butílicos, etc. Sin embargo, los ésteres de metanol y etanol son los más comunes, especialmente los de metanol, debido a su bajo costo y a sus ventajas físicas y químicas (molécula polar y de cadena corta).

Más recientemente en el año 2000<sup>[1]</sup>, la definición de biodiesel hace referencia a los ésteres metílicos y etílicos de origen natural, obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites (incluso usados) o grasas animales; pero también a la producción de biodiesel a partir de la esterificación de ácidos grasos, y que se empleen como combustibles.

Una nomenclatura de bastante utilidad consiste en nombrar a la mezcla con una B (Biodiesel) seguida por la proporción de biodiesel en la mezcla. Así, por ejemplo, la mezcla B20 estaría conformada por un 20% de biodiesel y un 80% de combustible Diesel. B100 significa entonces un combustible hecho de biodiesel puro. <sup>[3]</sup>

### 3.1.3 Rutas de obtención de Biodiesel

Los aceites vegetales y las grasas animales se encuentran conformados por triglicéridos (figura 3.1). En los aceites vegetales el radical R es insaturado mientras que en las grasas animales es saturado. Los triglicéridos en su forma natural no pueden ser usados como combustibles debido a su estado físico, alta viscosidad, formación de depósitos de carbón, etc.



**Figura 3.1** Estructura química de triglicéridos que forman grasas y aceites.

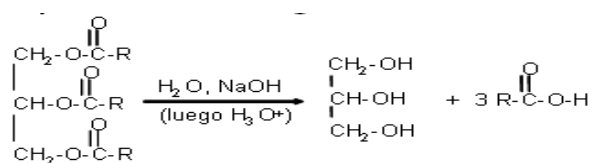
Para lograr producir biodiesel a partir de esta materia prima es necesario obtener derivados compatibles con los motores existentes, así ésteres de alcoholes principalmente de metanol y etanol (más ligeros que la glicerina) resultan ser la mejor opción para sustituir al diesel debido a que estos ésteres tienen un alto valor energético, no contienen azufre, son biodegradables y el motor no requiere modificación alguna. De manera general, se pueden describir dos rutas de producción de biodiesel:

- **RUTA 1:**

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos, se obtienen a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas con alcoholes de bajo peso molecular (alcoholisis) en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo, mediante dos etapas descritas a continuación:

### 1. Hidrólisis de triglicéridos (Saponificación)

La saponificación se ve favorecida cuando se utilizan como catalizadores bases fuertes como lo es el hidróxido de sodio o potasio. En la figura 3.2 se muestra el esquema general de reacción para la hidrólisis de triglicéridos (saponificación). La etapa de saponificación es importante, ya que a través de ella es posible recuperar los ácidos grasos correspondientes al aceite vegetal o grasa animal utilizada.



**Figura 3.2** Esquema de reacción para la hidrólisis de triglicéridos.

### 2. Esterificación de ácidos grasos

La siguiente etapa en la producción de biodiesel es la esterificación de ácidos grasos libres con alcoholes ligeros (metanol, etanol, etc.) en presencia de un catalizador ácido: homogéneo, siendo el ácido sulfúrico el más comúnmente usado por su bajo costo, o heterogéneo como por ejemplo, algún tipo de resina de intercambio iónico, como se muestra en la figura 3.3:

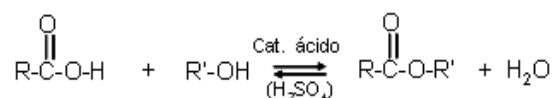


Figura 3.3 Esquema de reacción para la esterificación de ácidos grasos.

La esterificación es una reacción reversible, por lo que es necesario utilizar un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos (ésteres). El caso particular de la esterificación con metanol, que es el más común para formar ésteres metílicos de ácidos grasos la reacción se denomina *metanólisis*.

Para mejorar la esterificación es recomendable eliminar el agua o el éster por medio de destilación o aumentar la cantidad del catalizador ácido hasta en un 5-10 % en peso con respecto al ácido carboxílico, lo que propiciara que se atrape el agua.

En la figura 3.4 se muestra el mecanismo de reacción para la esterificación de ácido acético con n-butanol. El mecanismo de reacción indica que la activación se da por protólisis del ácido carboxílico acelerada por el catalizador. Por este hecho, la velocidad de la reacción depende principalmente del impedimento estérico entre el alcohol y el ácido (a medida que este aumenta, disminuye la velocidad y el rendimiento en la formación del éster), y la fuerza ácida del ácido carboxílico desempeña un papel secundario. <sup>[44]</sup>

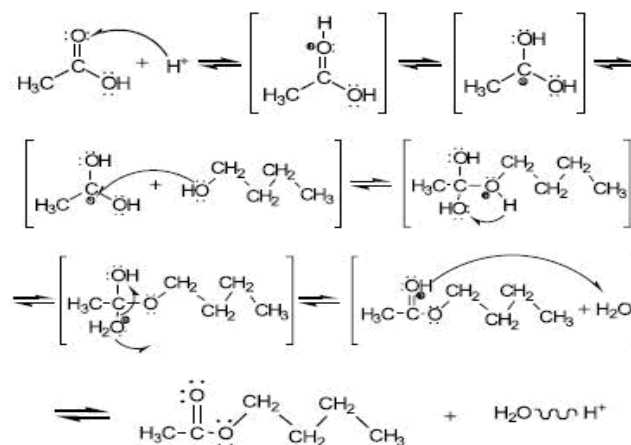
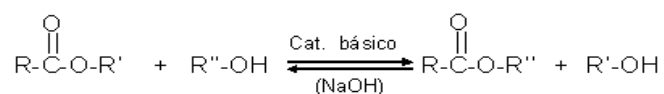


Figura 3.4 Esquema de reacción para la esterificación de ácido acético con n-butanol. <sup>[6]</sup>

#### • RUTA 2:

Esta ruta consta de una sola etapa, donde la transesterificación es directa en presencia de un catalizador básico (por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio) como se ilustra en la figura 3.5.



**Figura 3.5** Esquema de reacción para la transesterificación directa.

Esta ruta es la más utilizada frecuentemente para la producción de biodiesel, <sup>[2,7]</sup> principalmente es utilizada cuando la materia prima contiene bajos niveles de FFA, como lo son los aceites vegetales y aceites gastados. Para mejorar esta ruta y desplazar el equilibrio hacia los productos es conveniente utilizar un exceso de alcohol entre 5 – 10 veces.

Es recomendable utilizar aceites y alcoholes esencialmente anhidros, ya que el agua favorece la formación de jabones por saponificación de glicéridos o los ésteres metílicos formados. Por este motivo, se debe eliminar el agua, mediante evaporación en los aceites con altos contenidos de humedad antes de llevar a cabo la transesterificación

### 3.1.4 Condiciones de reacción

Las condiciones óptimas de reacción (temperatura, presión, relación aceite/alcohol, etc.) para la transesterificación/esterificación de aceites vegetales y grasas animales varían en función de la naturaleza del aceite, alcohol y catalizador utilizado. Para lograr conversiones y velocidades de reacción altas (en modo batch o continuo), es necesaria la implementación de un catalizador homogéneo, heterogéneo o enzimático. <sup>[2]</sup>

La transesterificación de triglicéridos de aceites refinados con metanol es realizada más frecuentemente en presencia de catalizadores homogéneos de carácter básico (hidróxidos de sodio o potasio, carbonatos o alcóxidos metálicos, etc.).<sup>[7,8]</sup> y se realiza en condiciones suaves (20-80 °C y presión atmosférica). El problema principal se encuentra en la separación de reactivos, productos y catalizador. Para la esterificación de ácidos grasos libres a diferencia de la transesterificación, es necesario llevar a cabo la reacción en presencia de un catalizador ácido como ácido sulfúrico, y donde las condiciones son igualmente suaves, ya que es posible operar a temperaturas bajas (20 – 80 °C) y presión atmosférica, por lo que resulta viable y representa un bajo costo la producción de biodiesel vía esta ruta.

La aplicación de catalizadores heterogéneos permite mejorar el proceso, ya que hace más sencilla la separación del catalizador, mejora la calidad de los esteres producidos, disminuye el costo de purificación de los productos y por consiguiente el costo total. En general la reacción de transesterificación se realiza en este caso a condiciones más severas (80-200 °C).

A la fecha se han reportado el uso de diversos tipos de catalizadores sólidos en la producción de biodiesel: complejos comerciales de plomo (IV), sales dobles de Fe-Zn, Zirconia tungstatada <sup>[9]</sup>, fosfato de vanadilo, óxido de calcio activado, etc. Sin embargo, entre los catalizadores heterogéneos más utilizados en los procesos de transesterificación y esterificación se encuentran las resinas de intercambio iónico (sólidos poliméricos sulfonados conformados por matrices entrecruzadas de estireno y divinilbenceno) <sup>[10]</sup>, como la resina Amberlyst-15 que es utilizada en este trabajo; las características para este catalizador sólido se muestran en la sección 5.2.

### 3.1.5 Resinas de intercambio iónico

En general, las reacciones de esterificación son aceleradas con catalizadores ácidos, entre los catalizadores más utilizados, se encuentran las resinas de intercambio iónico, sólidos fuertemente ácidos, sintetizados a través de un proceso de co-polimerización de monómeros aromáticos ramificados y/o acrílicos, y activados a través de procesos tales como sulfonación. <sup>[11, 12, 13]</sup>

Durante el proceso catalítico heterogéneo se presenta la complejidad de varios fenómenos de transporte <sup>[14]</sup>, y en el caso particular de las resinas ácidas, el carácter hidrofílico de los grupos sulfónicos, y el hidrofóbico de las cadenas aromáticas y alifáticas dentro de la estructura polimérica, dan como resultado un medio complejo y heterogéneo, que condiciona los procesos de transferencia de masa.

Este hecho hace que el medio sea afectado por cambios en la polaridad y la temperatura del sistema, los cuales indudablemente se producen, debido a: la energía suministrada para alcanzar la activación de la reacción, las entalpías de adsorción y reacción, y la variación de concentración de los reactantes y productos de naturalezas fisicoquímicas diferentes.

Esta variación en el ambiente dentro de la resina, provoca la expansión y la contracción de los poros, debido a la elasticidad propia del polímero y la rigidez generada por el entrecruzamiento.

Cuando un componente no polar entra en contacto con un grupo altamente polar de la resina como el ácido sulfónico, es repelido y la estructura porosa se contrae, dificultando la difusión de los componentes.

Por otro lado, los disolventes polares son adsorbidos fuertemente en los sitios activos generando un hinchamiento de la matriz, lo que aumenta la accesibilidad de los componentes a los sitios activos y por consiguiente la velocidad de difusión. <sup>[13, 15]</sup>

Este comportamiento refleja una de las características de las resinas de intercambio: la adsorción selectiva entre las diferentes sustancias presentes en las mezclas, como lo son los alcoholes utilizados en la esterificación.

La adsorción selectiva evidenciada por el catalizador, genera una relación de componentes de reacción a sitios activos, muy diferente de la obtenida con catalizadores homogéneos. La valoración de los efectos adsorptivos sobre la superficie de los catalizadores se desarrolla a través de las isothermas de adsorción, siendo las isothermas de adsorción de Langmuir y BET las más utilizadas.

### 3.1.6 Trabajos previos

Los ésteres orgánicos son químicos ampliamente usados en la manufactura de sabores, farmacéuticos y polimerización de monómeros, además de ser usados principalmente como emulsificantes en la industria alimentaria y de los cosméticos.

En dichas reacciones la conversión se ve limitada por la baja rapidez de reacción y la existencia de reacciones reversibles, además la presencia de posibles azeótropos entre los reactivos y productos hacen difícil que dicho proceso sea económicamente viable. Para mejorarlo, se han empleado catalizadores ácidos; en fase homogénea (ácidos minerales) y heterogénea (resinas de intercambio iónico).<sup>[16]</sup>

Debido al elevado efecto catalítico obtenido con el uso de catalizadores homogéneos como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido yodhídrico, han sido ampliamente usados para la esterificación de ácidos carboxílicos debido a que las condiciones de reacción son más suaves comparadas con las de catálisis heterogénea. Se ha determinado además, que la etapa determinante de la velocidad de la reacción es el ataque nucleofílico del alcohol al grupo carbonilo protonado del ácido carboxílico.<sup>[17]</sup>

Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos ha presentado varios inconvenientes como: el alto consumo del catalizador debido a la existencia de reacciones alternativas y corrosión del equipo, esto es principalmente porque la reacción se lleva a cabo en una sola fase. En el 2000 se estudió la esterificación de ácido propiónico con n-butanol en un reactor de agitación usando ácido sulfúrico como catalizador en un rango de temperatura de 313 a 373 K y lo que pudo observar fue una reacción de segundo orden con respecto a la concentración de ácido propiónico.<sup>[18]</sup>

Por lo anterior el uso de catalizadores heterogéneos y las resinas de intercambio iónico han sido la alternativa más viable debido a la existencia de una gran variedad de las últimas. Éstas son manufacturadas primero por sulfonación de etil-benceno y después se someten a un proceso de entrecruzamiento con divinil-benceno.

También se ha utilizado la resina Dowex 50W-X8 como catalizador sólido para estudiar los efectos del tamaño de partícula, la relación molar de reactivos y la cantidad de catalizador en la rapidez de reacción. <sup>[19]</sup>

Se observó que hay una resistencia en la transferencia que está dada en función del tamaño de partícula de la resina usada. Otra resina como el Amberlyst-15 es ampliamente utilizada como catalizador sólido en aplicaciones industriales como la síntesis de MTBE. El Amberlyst-35 es una resina con mayor contenido de sitios ácidos que el Amberlyst-15.

Por otro lado, también se estudio la reacción de ácido maleico con etanol catalizada con diferentes tipos de Amberlyst-(15,18 y 36), donde se observó que el catalizador más efectivo es el Amberlyst-15. <sup>[20]</sup> En años recientes, se han realizado varios trabajos en los que se han investigado diferentes reacciones de esterificación catalizadas con Amberlyst-15; como la esterificación del metil acetato y el butil acetato. <sup>[21]</sup>

El Amberlyst-15 ofrece las siguientes ventajas en comparación con ácidos minerales: se puede remover fácilmente de la fase líquida después de la reacción, no es corrosivo para el equipo, simplifica el proceso y economiza la purificación de los productos obtenidos y casi no se desgasta el catalizador por la existencia de reacciones alternativas. Sin embargo, la catálisis heterogénea requiere condiciones extremas de reacción, provocando que la pureza y el tiempo de reacción sean desfavorables comparado con la catálisis homogénea. <sup>[22]</sup>

En el proceso de esterificación de ácido propiónico catalizado con Amberlyst-15, la molécula de ácido es absorbida en el sitio ácido de la resina se protona primero y después reacciona con la molécula de n-butanol en el seno del líquido para formar n-butil propionato y agua; por lo que la absorción del ácido propiónico es el paso determinante de la rapidez de reacción. <sup>[23]</sup>

Se han realizado trabajos en España sobre la producción de biodiesel en presencia de diferentes catalizadores homogéneos, utilizando como variables de respuesta la pureza y el rendimiento del biodiesel obtenido a partir de la saponificación de triglicéridos. <sup>[24]</sup>



Se utilizó un diseño factorial de tipo 2<sup>3</sup>, donde estudiaron los efectos de temperatura, concentración del catalizador y la relación molar entre metanol y aceite vegetal, encontrando que la concentración inicial del catalizador es el efecto más significativo, teniendo un efecto positivo sobre la pureza del biodiesel pero un efecto negativo para el rendimiento, mientras que la temperatura tiene un efecto positivo para la pureza y uno negativo para el rendimiento en la producción de biodiesel y finalmente, la relación molar es relevante solo para la pureza del biodiesel, teniendo un efecto positivo. Obteniéndose un modelo de segundo orden para predecir la pureza y el rendimiento como función de las variables antes mencionadas. Las condiciones óptimas reportadas son temperatura de 25 °C, la concentración del catalizador de 1.3 % en peso y una relación molar metanol : aceite igual a 6:1<sup>[7, 8]</sup>

Mientras que, en Brasil desde al año 2000, se han desarrollado nueve patentes relacionadas con la producción de biodiesel, siendo así Brasil el segundo país a nivel mundial, solo detrás de Estados Unidos,<sup>[3]</sup> además, presenta una amplia cantidad de semillas a lo largo de su territorio, las cuales pueden ser utilizadas como materia prima para la producción de biocombustibles, como lo son el bioetanol y el biodiesel. Siendo la soya la principal materia prima utilizada, responsable del 90% de la producción de biodiesel en dicho país, en donde en la actualidad (2008), se ha comenzado a utilizar una mezcla de B2 (2% biodiesel y 98% de diesel), teniéndose perspectivas a corto plazo para utilizar mezclas B5 (5% Biodiesel y el resto diesel de petróleo) y cuenta con un estándar para la regulación de su producción de biodiesel: ANP 255 (2003).

Por su parte, en el 2006 en México, la Secretaría de Energía (SENER) realizó un estudio acerca de: "Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México", en el que se analizan las posibilidades de introducir estos biocombustibles como una fuente alterna para el transporte. Sin embargo, no existe especificación alguna para la regulación de bioenergéticos o biodiesel; por lo que es conveniente desarrollar a mediano plazo, una legislación que nos permita establecer estándares para la regulación de producción de biocombustibles.

En este estudio en general para el caso de biodiesel, se encontró que es factible la producción de biodiesel a partir de semilla de palma, girasol y soya como lo es en gran parte del mundo, debido a que su abastecimiento debido a la zona geográfica de cultivo es suficiente en nuestro país, satisfacen los requerimientos de flujo en frío para las regiones templadas, proporcionan los menores costos de producción comparado con otras semillas. Aunque este costo aun resulta ser mayor que el costo de producción para diesel de petróleo producido por PEMEX; es necesario plantear y establecer diversas alternativas de combustibles en nuestro país, debido a las dificultades en aumento en la extracción de combustibles fósiles y a los costos que se derivan en la refinación del crudo.

### 3.1.7 Materias primas para la producción de biodiesel

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiesel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos), el coco (Filipinas), la palma (Malasia e Indonesia) y soya (México).

En estos momentos, la mayor producción de aceites vegetales se destina al sector alimentario. De la producción total, menos de la cuarta parte se destina a usos no alimentarios como lo son producción de glicerinas, aceites hidráulicos, lubricantes industriales, etc. Para asegurar un volumen continuo de suministro, las materias primas para usos energéticos deberán proceder de las mismas tierras que las destinadas a usos alimentarios, recibir la misma ayuda y comercializarse de igual manera.

Por todo ello, deben dirigirse las investigaciones hacia las materias primas más baratas, las semillas o frutos que producen mayor rendimiento en aceite y los aceites o grasas que presentan algún tipo de ventaja en el proceso de transformación de ésteres metílicos o en la calidad de los mismos.

Además de los aceites vegetales, las grasas animales y más comúnmente el sebo de vaca pueden aprovecharse y utilizarse como materias primas en el proceso de transesterificación, para la obtención de biodiesel; aunque la mayoría de las grasas animales contienen altos niveles de ácidos grasos saturados, que a temperatura ambiente generalmente son semisólidos o sólidos, lo que dificulta su manejo y utilización, además de que poseen una mayor cantidad de ácidos grasos libres (FFA) en comparación a los aceites vegetales. <sup>[2]</sup>

Se ha observado que la producción de biodiesel utilizando materias primas con un alto nivel de acidez, y por tanto un menor valor, requieren un proceso de catálisis de dos pasos, una catalizada por ácidos y la otra por álcalis, es decir, una combinación de la ruta 1 y 2, antes descritas. Los ácidos grasos libres, que en presencia de una base y agua producen jabones, por lo que no es recomendable utilizar materias primas con altos niveles de acidez, ya que no permiten obtener rendimientos altos de biodiesel.

El aceite usado de cocina es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su uso se evitan costos en el tratamiento de residuos. Los aceites gastados con contenidos bajos de FFA alrededor del 1 – 5% son llamados grasas amarillas, mientras que con altos niveles de FFA (alrededor 20%) son conocidos como grasas cafés.

**Tabla 3.1** Ácidos grasos usados en la producción de biodiesel. <sup>[1]</sup>

Nombre del ácido graso	No. Carbonos : Dobles enlaces	Estructura Química
Caprílico	C8 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Cáprico	C10 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Laúrico	C12 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Mirístico	C14 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Palmítico	C16 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Palmitoleico	C16 : 1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Estearico	C18 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
<b>Oleico</b>	<b>C18 : 1</b>	<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH</b>
Linoleico	C18 : 2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Linolénico	C18 : 3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Arachídico	C20 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Eicosenoico	C20 : 1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
Behénico	C22 : 0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH
Eureico	C22 : 1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH

**Tabla 3.2** Porcentaje en peso de ácidos grasos en aceites vegetales y grasas. <sup>[1]</sup>

Grasa o aceite vegetal	Ácido graso													
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
Sebo	---	---	0.2	2.3	25-30	2-3	21-26	<b>39-42</b>	2	---	0.4-1	0.3	---	---
Manteca de cerdo	---	---	---	1	25-30	2-5	12-16	<b>41-51</b>	4-22	---	---	---	---	2-3
Coco	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	---	1-4	<b>5-8</b>	1-3	---	---	---	---	---
Fruto de Palma	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	<b>10-18</b>	1-2	---	1-2	---	---	---
Palma	---	---	---	1-6	32-47	---	1-6	<b>40-52</b>	2-11	---	---	---	---	---
Azafrán	---	---	---	---	5.2	---	2.2	<b>76.3</b>	16.2	---	---	---	---	---
Cacahuete	---	---	---	0.5	6-11	1-2	3-6	<b>39-66</b>	17-38	---	5-10	---	---	---
Semilla de Algodón	---	---	---	0-3	17-23	---	1-3	<b>23-41</b>	34-55	---	---	---	---	2-3
Maíz	---	---	---	0-2	8-10	1-2	1-4	<b>30-50</b>	34-56	---	---	---	---	0-2
Girasol	---	---	---	---	6	---	4.2	<b>18.7</b>	69.3	0.3	1.4	---	---	---
Semilla de soja	---	---	---	0.3	7-11	0-1	3-6	<b>22-34</b>	50-60	2-10	5-10	---	---	---
Semilla de colza	---	---	---	---	2-5	0.2	1-2	<b>10-15</b>	10-20	5-10	0.9	---	---	50-60
Linaza	---	---	---	0.2	5-9	---	0-1	<b>9-29</b>	8-29	45-67	---	---	---	---
Mostaza	---	---	---	---	3	---	1.5	<b>15-60</b>	12	5-10	---	---	---	10-60

El biodiesel típicamente puede ser producido a partir de diferentes tipos de ácidos grasos, que son químicamente transformados a ésteres de ácidos grasos, como se muestra en la tabla 3.1, donde se resalta el ácido oleico que es la principal materia prima para el desarrollo de este trabajo, mientras que en la tabla 3.2 se observa que es mayor la cantidad de ácido oleico en grasas de origen animal (manteca de cerdo y sebo), que en aceites vegetales (coco y girasol).

En cada tipo de materia prima se presentan diferentes fracciones de cada tipo de ácido graso (tabla 3.2), donde estas diferencias influyen en la calidad y en algunas de las propiedades del biodiesel. Así por ejemplo, altos niveles de grasas saturadas (C14:0, C16:0 y C18:0) elevan el número de cetano, reducen la producción de NO<sub>x</sub> y mejoran la estabilidad de biodiesel. Mientras que a más grasas poliinsaturadas (C18:2 y C18:3) se reducirán el número cetano, reducen la estabilidad y elevan la producción de NO<sub>x</sub>.

### 3.1.8 Propiedades del biodiesel

El biodiesel está constituido principalmente por mezclas de ésteres metílicos, pero también puede contener restos de jabones, glicerina, glicéridos (mono-, di- y triglicéridos), ácidos grasos libres, restos de catalizadores y agua. La presencia de estos compuestos minoritarios en mayor o menor medida determina la calidad del biodiesel, por lo que deben definirse ciertas especificaciones para el biodiesel y ser comparadas con las establecidas para el diesel (Anexo A).

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, ya que en función de la naturaleza de la fuente animal o vegetal, proporcionará unas características particulares al nuevo combustible.

El biodiesel y el diesel convencional pueden ser mezclado; la mezcla más utilizada es la B20 (20% biodiesel y 80% diesel), por cuestiones de costo, emisiones, clima y compatibilidad de materiales. Mientras que biodiesel puro (B100) es utilizado en flotas comerciales, embarcaciones marinas y equipos de minería. En el anexo A se muestran las especificaciones para el combustible B100.

Los estándares son importantes para productores, distribuidores y usuarios, por lo que es necesario que las autoridades los analicen y aprueben, para realizar una serie de ensayos de calidad y nivel de impurezas del biocombustible, una vez que el biocombustible es aprobado, este puede ser comercializado. Por ello, existen diferentes normativas tanto en la Unión Europea (EN) como en el ámbito americano (ASTM), así como los estándares brasileños (ANP) basados en los estándares ASTM (Anexo A). A continuación se describen de manera general algunas de las propiedades para el biodiesel:

- **Ácidos grasos libres (FFA: Free Fatty Acids)**

Medida significativa de la calidad del biodiesel, ya que indica el nivel de hidrólisis y se utiliza como punto de referencia para conocer la calidad de aceites y grasas. La cantidad de ácidos grasos libres en aceites y grasas, varía dependiendo de sus características físicas, aunque en general se encuentran alrededor de 20, mientras que para aceites y grasas refinadas se tiene un FFA superior a 1.0 <sup>[2]</sup>

- **Punto de inflamación**

Este parámetro es útil para determinar si existe una cantidad excesiva de alcohol que no reaccionó durante el proceso de obtención de biodiesel. Si el contenido de alcohol es alto puede provocar problemas de lubricidad y el punto de inflamación disminuye. Por otro lado, junto a la presencia de alcohol puede venir asociada glicerina disuelta en este.

- **Miscibilidad**

El biodiesel es ligeramente más denso que el diesel convencional, ya que tienen un peso específico de 0.88 comparado con el 0.85 del diesel. En consecuencia el biodiesel debería, al mezclarse con diesel, adicionarse en segundo lugar, para así obtener una mezcla adecuada.

Estas mezclas no se separan en presencia de agua; sin embargo, para un buen mantenimiento del tanque de almacenamiento, el agua deberá ser monitoreada y minimizada. A pesar de que el biodiesel puede ser almacenado en tanques estándar de diesel convencional, materiales como cobre, latón, zinc, plomo y estaño deberían ser reemplazados por aluminio o acero, ya que se oxidarían por la acción del biodiesel.

- **Índice de Yodo**

Esta propiedad indica la tendencia a la oxidación que posee el biodiesel, esto debido a que este índice determina el grado de insaturaciones que poseen los ésteres en su estructura química; entre mayor sea el índice de yodo existirá un mayor número de dobles enlaces en los aceites y grasas.

- **Viscosidad**

Esta propiedad se ve altamente afectada por efecto de la temperatura, por lo que el combustible debe poseer una viscosidad mínima, así por otro lado se evitan pérdidas de potencia, debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector, además que le proporciona cierta lubricidad al sistema de combustible.

Por otra parte, también se debe limitar la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores y por las características del sistema de inyección. El biodiesel posee una viscosidad superior a la del diesel, por lo que pueden ocurrir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores.

- **Punto de nube**

Esta medida indica la temperatura a la cual comienzan a precipitar ciertos compuestos del combustible, tales como parafinas y materia insaponificable. Es una propiedad muy importante a tener en cuenta cuando se usa el motor en climas fríos. El valor requerido debe ser definido con respecto al clima en el que vaya a ser utilizado el combustible.

- **Comportamiento en climas fríos**

El biodiesel puro (B100) tiene un punto de solidificación por debajo de 0°C. En caso, de coches o autobuses en buen estado, no deben presentarse problemas de arranque en frío por debajo de esta temperatura. Para temperaturas muy bajas, se puede ofertar una mezcla de biodiesel (con calidad de hasta -20°C), cuyo uso sería posible durante todo el año. La mezcla B20 u otras mezclas de biodiesel congelarán a temperaturas superiores (diferentes según el porcentaje de mezcla) que el B100, dependiendo del nivel de componentes saturados en el combustible.

- **Índice Cetano**

El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel e influye en las emisiones de humo y en la calidad del combustible, depende del diseño y tamaño del motor, de las variaciones de la carga y velocidad de arranque.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos: el n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15.

- **Glicerina libre**

Determina el nivel de glicerina presente en el biodiesel. Su presencia normalmente se debe a una mala purificación del biocombustible. Niveles altos pueden causar problemas de depósitos en el inyector, así como daños a los filtros. También pueden dañar los sistemas de inyección debido a los compuestos inorgánicos y jabones que se acumulan en la glicerina. Si la cantidad de glicerina es superior al 0.5% esta puede afectar al contenido del residuo carbonoso.

- **Número ácido, TAN**

Determina el nivel de ácidos grasos generados por degradación, presentes en el combustible. Si el biocombustible posee un alto grado de acidez se formaran una cantidad importante de depósitos y también se producirá mayor corrosión en el sistema.

- **Estabilidad**

La tendencia de un combustible a ser inestable pueden ser confirmada con el índice de Yodo (ASTM D1510). Por regla general, la inestabilidad se incrementa por cada doble enlace en la cadena del ácido graso; así C18:3 producirá mayor inestabilidad que C18:0. La estabilidad puede ser conocida en base al aceite de procedencia, ya que solo si se conoce la proporción de los ácidos grasos presentes en el biodiesel se sabrá si el combustible ha sido tratado o no para ser estable. Altas fracciones de ácidos grasos con dobles enlaces pueden afectar negativamente la estabilidad del biodiesel si no se utilizan aditivos.

- **Compatibilidad con el motor**

Los siguientes metales: latón, bronce, cobre, plomo, estaño y zinc oxidan al diesel y al biodiesel y crean sedimentos. Las soldaduras de plomo y los recubrimientos de zinc deben de ser evitados, así como los reguladores de latón, tuberías y accesorios de cobre.

El combustible o los accesorios tienden a cambiar de color y se pueden formar sedimentos, que taponarán los filtros de combustible. El material afectado debe ser cambiado por aluminio o acero inoxidable. El biodiesel también puede afectar los sellos, las juntas, los empaques y conductos, particularmente aquellos hechos de goma natural o nitrilo, materiales que se encuentran principalmente en el sistema de combustible.

- **Lubricación**

Durante muchos años, la lubricación proporcionada por el diesel convencional era suficiente para conseguir la protección requerida, y así mantener un rendimiento adecuado, pero desde que surge la necesidad de reducir el nivel de azufre y aromáticos ha provocado la eliminación de componentes que proveen de lubricación al diesel.

La lubricación del diesel depende de varios factores, que incluyen desde el origen del petróleo hasta cómo fue producido, los procesos de refino para producirlo, la manipulación del diesel durante la cadena de distribución y la inclusión de aditivos que mejoren la lubricación.

El biodiesel posee unas características de lubricidad superiores a las del diesel. El biodiesel ha sido probado en los Estados Unidos, con diversas mezclas con diesel de pobre lubricación, en donde los resultados indican que las mezclas con biodiesel mejoran hasta en un 60% la lubricación del combustible. Como se aprecia la mezcla con biodiesel es deseable porque de esta manera se eliminaría la utilización de aditivos (único o mezcla de varios), y se obtiene de una manera más conveniente una buena lubricación del combustible.

### 3.1.8 El biodiesel y el medio ambiente

Los biocombustibles pueden contribuir a la reducción de las emisiones contaminantes de los vehículos, a la lucha contra el efecto invernadero y la lluvia ácida, a la reducción de la dependencia energética y a más largo plazo, a la sustitución de combustibles fósiles. <sup>[1]</sup> El biodiesel se degrada cuatro veces más rápido que el diesel convencional. Por eso, al mezclar el diesel con biodiesel se acelera la biodegradabilidad del combustible. Por ejemplo, el B20 se degrada dos veces más rápido que el diesel solo. El B100, en 28 días se degrada entre el 85 y 88% en agua.

Desde el punto de vista energético, el biodiesel constituye una fuente de energía renovable. El biodiesel contiene, aproximadamente un 11% de oxígeno en peso y no contiene azufre. Su uso puede extender la vida útil de motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible diesel, mientras que el consumo, encendido y rendimiento se mantienen prácticamente en sus valores normales. Las emisiones contaminantes que se reducen en la combustión de biodiesel con respecto al diesel son:

- Reducción de un 50% de las emisiones de monóxido de carbono (CO).
- Reducción total de las emisiones de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) ya que los aceites y grasas, por su propio origen, no contienen azufre. Esto conlleva a una reducción del fenómeno de la lluvia ácida, del que los óxidos de azufre son los principales causantes.
- Reducción de un 40% de las emisiones de partículas en suspensión (factor importante en la calidad del aire, sobre todo en áreas urbanas).
- Reducción de un 68% de las emisiones de hidrocarburos sin quemar.
- Reducción de un 3% de las emisiones de metano (CH<sub>4</sub>).
- Reducción de más del 80% de hidrocarburos aromáticos tanto policíclicos como los policíclicos nitrogenados.

Sin embargo, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), aumentan ligeramente respecto al diesel, debido a la disminución de la temperatura del escape del motor, que a su vez conlleva a una reducción del tiempo de retraso de encendido y, en consecuencia, un avance del punto de inyección.

En la tabla 3.3 se muestran las emisiones contaminantes que se reducen en la combustión de biodiesel B20 y B100 con respecto al diesel.



**Tabla 3.3** Emisiones medidas de biodiesel con respecto al diesel. <sup>[1]</sup>

Tipo de emisión	B100 (%)	B20 (%)
<b>Reguladas</b>		
Hidrocarburos totales sin quemar	-68	-14
Monóxido de Carbono (CO)	-50	-13
Partículas en suspensión	-40	-8
Óxidos de Nitrógeno	+6	+1
<b>No Reguladas</b>		
Sulfatos	-100	-20
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	-80	-13
Hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados	-90	-50

Se han presentado varias soluciones al problema de las emisiones de óxidos de nitrógeno:

- Retardar el punto de inyección del motor. Esta solución, aunque efectiva, supondría la modificación del motor, que reducirá las ventajas de utilizar biodiesel.
- Utilizar un catalizador de oxidación, que reducirá las emisiones oxidando la fracción soluble del combustible. De esta forma, se reducirán, además de las emisiones de óxidos de nitrógeno, las emisiones de hidrocarburos, partículas y monóxido de carbono.
- Utilizar algún tipo de aditivo.

## 3.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

### 3.2.1 Definiciones

Un **diseño de experimentos** es una prueba o serie de pruebas en las cuales se introducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida. <sup>[24]</sup>

Las técnicas de diseño de experimentos permiten aprender acerca del comportamiento del proceso al correr una serie de experimentos, donde una máxima cantidad de información será obtenida con un mínimo de corridas.

Un **diseño de experimentos factorial** o arreglo factorial es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los factores seleccionados. <sup>[24]</sup>

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas o características de calidad, es decir, se busca estudiar una posible relación entre los factores y las respuestas medidas, con la finalidad de conocer mejor cómo es esta relación y generar conocimiento que permita tomar acciones y decisiones que mejoren el desempeño del proceso.

En general se busca determinar una combinación de niveles de factores en la cual el desempeño del proceso sea mejor que en las condiciones actuales de operación, es decir, encontrar nuevas condiciones que permitan encontrar el punto máximo de calidad en la variable de salida, y así tratar de reducir los costos globales del proceso.

Los tres principios básicos en el diseño de experimentos son: obtención de réplicas, realización de experimentos al azar y análisis de resultados por bloques. <sup>[25]</sup>

### 3.2.2 Ventajas de los diseños de experimentos

Las ventajas de utilizar un diseño de experimentos son: <sup>[24]</sup>

1. Los diseños factoriales resultan ser más eficientes que el tradicional experimento de mover un factor a la vez; ya que cuando existen interacciones entre los factores este experimento de mover un factor lleva a conclusiones erróneas y alejadas de las condiciones óptimas de operación del proceso.

2. Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa. Por ejemplo, es útil aumentar el diseño si el comportamiento de la respuesta no es lineal en los factores controlados.
3. Se puede correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucran a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes, antes de hacer un estudio más detallado con los factores restantes.
4. La interpretación y cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles.

### 3.2.3 Tipos de diseños de experimentos

- **Diseños factoriales simétricos**<sup>[25]</sup>

Los diseños factoriales utilizados usualmente son simétricos ya que todos los factores contienen el mismo número de niveles, como lo es en los diseños  $2^k$ . Un ejemplo típico de este tipo de diseños simétricos es el diseño  $2^3$  o experimento de Taguchi, en el que se tienen tres factores, cada uno con dos niveles (uno máximo y uno mínimo) y donde se requiere de ocho corridas experimentales.

[26]

- **Diseños factoriales asimétricos**

Un diseño asimétrico es aquel en el que los factores tienen diferente número de niveles. Sin embargo, este tipo de diseños poseen una desventaja, ya que en su mayoría es necesario realizar un gran número de experimentos, por lo que puede esperarse un error experimental mayor en este tipo de diseños.

- **Diseños factoriales Completos**

Un diseño factorial completo puede estimar todas las interacciones de orden superior posibles entre los efectos, aunque para poder realizar esto es necesario de un gran número de experimentos. Por ejemplo, un diseño de dos niveles para siete factores ( $2^7$ ) requiere 128 experimentos.

- **Diseños factoriales fraccionados (Diseños cruzados de Taguchi)**

Es recomendable cuando se este realizando un diseño factorial completo, que este diseño se fraccione por la exclusión de algunos experimentos debido al gran número de posibles combinaciones que se pueden lograr; lo anterior con el fin de lograr identificar efectos de orden superior. Dichos diseños reducidos se conocen como *diseños factoriales fraccionadas*.

### 3.2.4 Diseños factoriales $2^k$

Una de las familias de diseños factoriales con mayor impacto en la industria y en la investigación es el diseño  $2^k$  ( $k$  factores y dos niveles de prueba para cada uno), debido a su eficacia y versatilidad. Los factoriales  $2^k$  son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar se encuentra entre dos y cinco ( $2 \leq k \leq 5$ ), intervalo en el cual si tamaño se encuentra entre 4 y 32 tratamientos o puntos de diseño, cantidad manejable en muchas situaciones experimentales.

Los factores pueden ser de tipo:

1. Cualitativo (máquinas, tipos de material, operador, etc.)
2. Cuantitativo (temperatura, humedad, velocidad, presión, etc.)

Para estudiar la forma en que influye de cada factor sobre la variable de salida en un diseño factorial  $2^k$ , es necesario elegir para cada factor dos niveles de prueba, uno inferior (-1) y otro superior (+1), los cuales se sitúan alrededor de un valor nominal (0). Una vez completado el diseño se corren aleatoriamente en el proceso todas las posibles combinaciones que puedan formarse.

Para cada diseño factorial es útil realizar una matriz de diseño, compuesta por  $k$  columnas y  $2^k$  renglones, en la cual se visualizan todas las posibles combinaciones de los factores; dichas combinaciones pueden denotarse de diversas formas, como se muestra en la tabla 3.4 para un arreglo factorial  $2^2$ , que corresponde al diseño más simple de la familia  $2^k$ . La notación de signos +, - es muy práctica para escribir las matrices de diseño y útil para realizar modelos de regresión mediante un ajuste por mínimos cuadrados, además de que es la notación utilizada en el paquete *Statgraphics plus version 4.0* para escribir cualquier arreglo factorial.

**Tabla 3.4** Matriz de diseño para un arreglo factorial  $2^2$ . [24]

	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	Yates
1	Bajo	Bajo	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	A <sup>-</sup>	B <sup>-</sup>	-1	-1	-	-	(1)
2	Alto	Bajo	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sup>+</sup>	B <sup>-</sup>	1	-1	+	-	a
3	Bajo	Alto	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sup>-</sup>	B <sup>+</sup>	-1	1	-	+	b
4	Alto	Alto	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	A <sup>+</sup>	B <sup>+</sup>	1	1	+	+	ab

La notación con letras A<sup>+</sup>, A<sup>-</sup> se utiliza para escribir, al final del análisis del experimento, el mejor punto que se ha encontrado. La notación de signos combinada con la de Yates permite representar y calcular fácilmente los efectos de interés.

Por otra parte, la notación de Yates tiene un significado diferente a las demás: con ella se representa el total o la suma de las observaciones en cada tratamiento. En específico (1) es la suma de todos los datos obtenidos en el tratamiento (-1, -1); a es la suma de todas las mediciones realizadas en la combinación (1, -1), y así sucesivamente. Además, de que la notación de Yates simplifica la escritura de las expresiones de los efectos a estudiar, por ejemplo ab se refiere al tratamiento en el que los factores A y B se encuentran en su nivel alto.

Una sola réplica para un diseño factorial  $2^k$  es una estrategia adecuada cuando se tienen cuatro o más factores, considerando que a partir de  $k = 4$  se comienza a tener suficiente información acerca del proceso que se está estudiando, por lo que no es necesario realizar replicas.

### 3.2.5 Cálculo de efectos

El **efecto de un factor** se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta debidos a la acción individual de cada factor. Matemáticamente el efecto principal de un factor es la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su nivel alto y la respuesta media observada en su nivel bajo.

Con el diseño factorial  $2^k$  es posible estudiar en total los  $(2^k - 1)$  efectos siguientes:

$$\binom{k}{1} = k, \text{ Efectos Principales}$$

$$\binom{k}{2} = \frac{k!}{2!(k-2)!} = \frac{k(k-1)}{2}, \text{ Interacciones Dobles}$$

$$\binom{k}{3} = \frac{k!}{3!(k-3)!}, \text{ Interacciones Triples}$$

·  
·  
·

$$\binom{k}{k} = 1, \text{ Interacción de los } k \text{ factores}$$

Donde la operación  $\binom{k}{r} = \frac{k!}{r!(k-r)!}$  son las “combinaciones de k en r” y cuantifica el número de

formas diferentes en las que se pueden elegir r objetos de un grupo de k ( $r \leq k$ ). Aplicando esta operación se puede contar el número de interacciones de cada tipo que existan en el arreglo factorial  $2^k$ .

Por otra parte, se dice que dos factores interactúan entre sí o que tienen un efecto de interacción sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro. El **efecto de interacción** entre dos factores se calcula como la diferencia entre el efecto de A en el nivel alto de B y el efecto de A en el nivel bajo de B.

Cuando se concluye que una interacción doble tiene efecto estadísticamente importante sobre la respuesta, su interpretación tiene prioridad sobre los correspondientes efectos principales, aunque éstos también sean significativos, esto debido a que cuando la interacción es significativa, ésta gobierna el comportamiento de la respuesta en función de tales factores, es decir, el desempeño del proceso obedece a la interacción y no al efecto individual de cada factor.

### 3.2.6 Análisis Estadístico

- **Análisis de Varianza**

Aunque los efectos calculados sean números diferentes de cero, esto no implica que el efecto correspondiente sea estadísticamente diferente de cero. O si en una representación gráfica aparentan ser importantes, eso tampoco es suficiente para concluir que afectan de manera significativa la variable de respuesta.

Para poder afirmar que tales efectos contribuyen a explicar el comportamiento de la respuesta, se debe hacer un análisis de varianza. Para investigar cuáles de los efectos están activos o son significativos se procede a probar las hipótesis (nula y su hipótesis correspondiente alternativa) para cada uno de los factores posibles en el diseño:

$$\begin{array}{l} H_o : \text{Efecto } A = 0 \quad H_o : \text{Efecto } B = 0 \\ H_A : \text{Efecto } A \neq 0 \quad H_A : \text{Efecto } B \neq 0 \end{array} \quad \text{Así sucesivamente hasta } k \text{ factores principales}$$

$$\begin{array}{l} H_o : \text{Efecto } AB = 0 \\ H_A : \text{Efecto } AB \neq 0 \end{array} \quad \text{Así sucesivamente hasta completar todas las interacciones posibles}$$

Estas hipótesis se prueban mediante la técnica estadística de análisis de varianza (ANOVA), la cual es útil para estimar efectos y decidir cuales son estadísticamente relevantes. El análisis de varianza compara errores sistemáticos y aleatorios con el propósito de decidir si los factores controlados tienen o no un efecto significativo <sup>[26]</sup>.

La tabla de ANOVA fracciona la variabilidad de la respuesta en secciones separadas para cada uno de los efectos. Prueba entonces el significado estadístico de cada efecto al comparar su media de cuadrados (o suma de cuadrados medios) contra un estimado del error experimental.

En la tabla 3.5 se muestra un esquema general de una ANOVA para un diseño factorial  $2^3$ . Donde los Cuadrados Medios (CM) es el resultado de dividir la Suma de Cuadrados (SC) entre sus correspondientes Grados de Libertad (GL).

Aquellos efectos cuyos p-values son menores a  $\alpha = 0.05$  se consideran activos y son los efectos a interpretar para conocer mejor como cómo está operando el proceso y para determinar el mejor tratamiento. También recordemos que mientras menor sea el p-value para un efecto, significa que tal efecto tiene mayor influencia sobre la variable de respuesta.

**Tabla 3.5 ANOVA para el diseño  $2^3$ . [12]**

FV	SC	GL	CM	F <sub>0</sub>	p-value
<b>A</b>	SC <sub>A</sub>	1	CM <sub>A</sub>	CM <sub>A</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>B</b>	SC <sub>B</sub>	1	CM <sub>B</sub>	CM <sub>B</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>C</b>	SC <sub>C</sub>	1	CM <sub>C</sub>	CM <sub>C</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>AB</b>	SC <sub>AB</sub>	1	CM <sub>AB</sub>	CM <sub>AB</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>AC</b>	SC <sub>AC</sub>	1	CM <sub>AC</sub>	CM <sub>AC</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>BC</b>	SC <sub>BC</sub>	1	CM <sub>BC</sub>	CM <sub>BC</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>ABC</b>	SC <sub>ABC</sub>	1	CM <sub>ABC</sub>	CM <sub>ABC</sub> / CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
<b>Error</b>	SC <sub>E</sub>	$2^3(n-1)$	CM <sub>E</sub>		
<b>Total</b>	SC <sub>T</sub>	$n2^3-1$			

• **Modelo Estadístico**

En un diseño factorial, el comportamiento de la respuesta de salida Y puede describirse mediante un modelo lineal compuesto por los efectos calculados:

$$Y = \mu + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \dots + \beta_k x_k + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \dots + \beta_{(k-1)k} x_{k-1} x_k + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \dots + \beta_{(k-2)(k-1)k} x_{(k-2)} x_{(k-1)} x_k + \dots + \beta_{12..k} x_1 x_2 \dots x_k + \varepsilon_{ijkl}$$

Donde  $\mu$  es la media general,  $\beta_1$  corresponde al efecto del factor principal A,  $\beta_{12}$  corresponde al efecto de interacción AB, k es el número de factores y  $\varepsilon$  representa el error aleatorio de la combinación ijkl que sigue una distribución con media cero y varianza constante  $\sigma^2$  (N (0,  $\sigma^2$ )) y que son independientes entre sí.

En cuanto a interpretación este modelo puede:

1. Predice la respuesta de Y sobre los puntos experimentales
2. Utilizarse para predecir el comportamiento de la respuesta en cualquier punto dentro de los intervalos de prueba, formando así una superficie de respuesta.
3. Determinar el punto óptimo de operación.

#### • Coeficientes de Determinación

Dos de los coeficientes más útiles para medir la cantidad global del modelo de regresión múltiple es el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), y el coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{aj}$ ), que se definen de la siguiente forma:

$$R^2 = \frac{SC_T - SC_E}{SC_T} * 100 = \frac{SC_{Modelo}}{SC_T} * 100$$

$$R^2_{aj} = \frac{CM_T - CM_E}{CM_T} * 100$$

Para interpretar estos coeficientes se cumple que  $0.0 \leq R^2_{aj} \leq R^2 \leq 100.0$  y cuantifica el porcentaje de variabilidad presente en los datos que es explicada por el modelo; por lo que son deseables valores próximos a 100. En general, para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 70%. [24]

Cuando hay muchos factores se prefiere el estadístico  $R^2_{aj}$  en lugar del  $R^2$  sin ajustar, puesto que este último es engañoso al incrementar de manera artificial con cada término que se agrega al modelo, aunque sea un término que no contribuya en nada a la explicación de la respuesta. En cambio, el  $R^2_{aj}$  incluso disminuye de valor cuando el término que se agrega no importa nada.

Cuando estos coeficientes son pequeños esto indica que:

1. Los factores estudiados por sí solos no tienen la suficiente influencia para explicar las variaciones observadas en la variable de respuesta.
2. Los niveles de los factores estudiados son demasiado estrechos, por lo que el efecto sobre la variable de respuesta al cambiar de nivel a otro, es pequeño.
3. Otros factores no estudiados no se mantuvieron lo suficientemente fijos.
4. Los errores experimentales y errores de medición fueron altos.



### 3.2.7 Representaciones Gráficas

- **Diagrama de Pareto**

El diagrama de Pareto de los efectos representa una manera práctica de visualizar cuáles efectos son los más significativos en cuanto a su magnitud. El Pareto representa la realidad observada de los efectos de la manera descriptiva sin considerar supuestos distribucionales.

En el gráfico de Daniel es más difícil apreciar la importancia relativa de los efectos, pero es mejor que el Pareto para señalar cuáles efectos son activos. Lo recomendable es utilizar ambos gráficos para tomar decisiones.

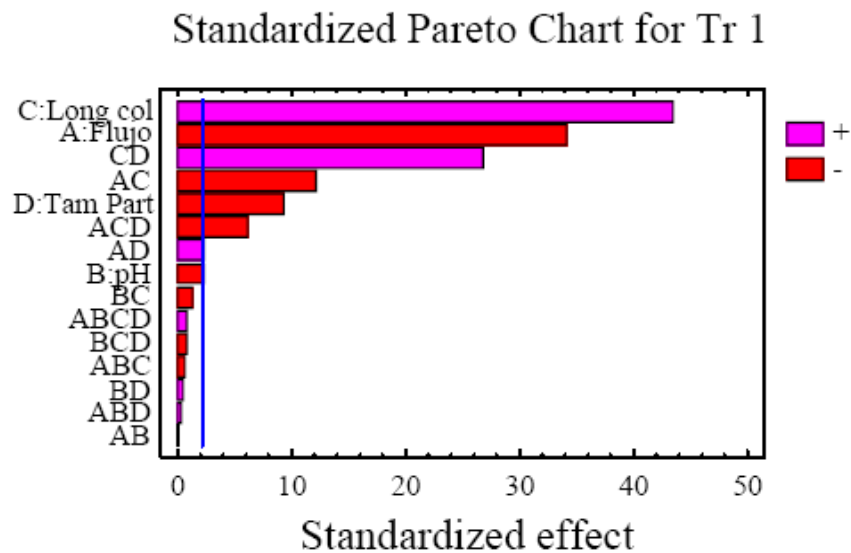
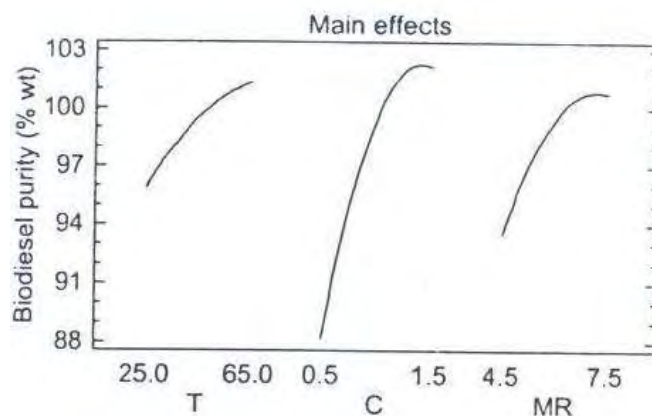


Figura 3.6 Diagrama de Pareto para la variable de respuesta Tr 1. [25]

El diagrama de Pareto (figura 3.6) indica cuales de los factores o sus interacciones tienen una mayor influencia sobre la variable de respuesta. Los valores que sobrepasan la línea vertical (cerca a cero) son aquellos efectos estadísticamente significativos al 95% de certidumbre. [24]

- **Representación del efecto principal**

Con el gráfico de Pareto se conocen cuales son los factores con mayor influencia sobre la variable de salida, pero resulta importante conocer con mayor detalle la magnitud de esa influencia, es decir, como cambia la respuesta por efecto de cada uno de esos factores y sus interacciones.

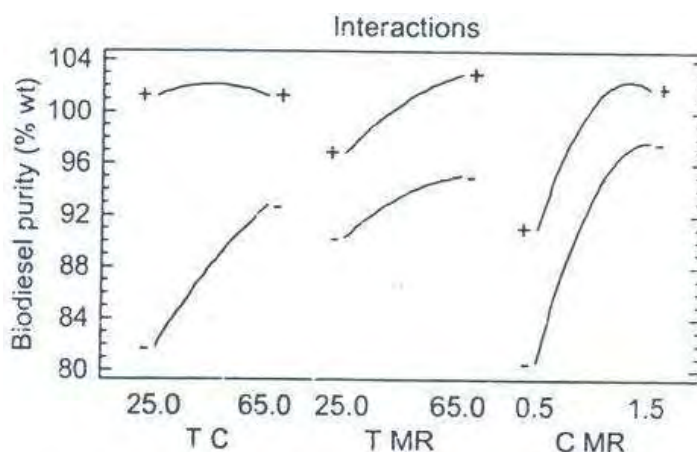


**Figura 3.7** Gráfico de efectos principales para la pureza de biodiesel (T: temperatura, C: concentración y MR: relación molar).<sup>[7]</sup>

El efecto principal de un factor puede ser representado gráficamente dibujando los dos niveles en el eje horizontal y sobre cada uno de ellos la media observada cuando el factor estuvo en su nivel alto y bajo, respectivamente. Los dos puntos se unen con una línea recta, como se observa en la figura 3.7. El desnivel o salto entre los extremos de la línea es precisamente el efecto del factor.

- **Representación del efecto de interacción**

El efecto de interacción de un factor A y un factor B se puede representar dibujando en el eje vertical una escala de la magnitud de la variable de salida; luego uno de los factores se representa con sus dos niveles en el eje horizontal y en dirección vertical de cada uno de estos niveles, se anota un punto que representa la respuesta promedio en cada nivel del otro factor. Finalmente, cada punto del lado izquierdo se une con una recta con su punto correspondiente del lado derecho (figura 3.8).



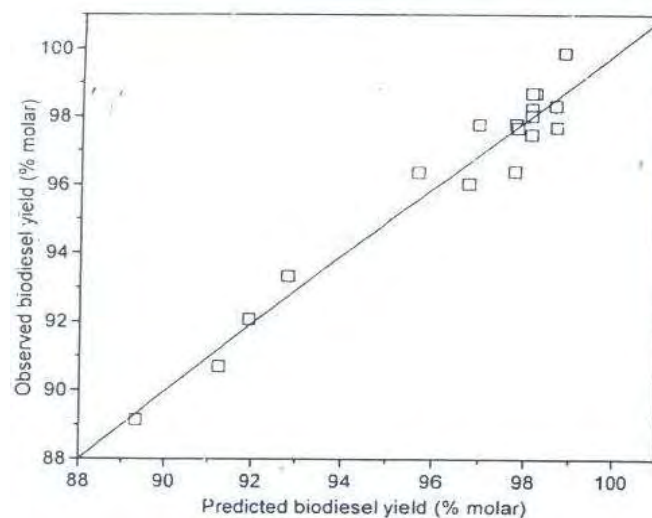
**Figura 3.8** Gráfico de efectos de interacción para la pureza de biodiesel (T: temperatura, C: concentración y MR: relación molar).<sup>[7]</sup>

- **Gráfico de Daniel**

Al usar los efectos como suma de variables aleatorias, Daniel (1959) se dio cuenta que los efectos no significativos deben seguir una distribución normal con media igual a cero y varianza constante. Esto implica que si los efectos se grafican en *papel probabilística normal*, los que no son significativos tenderán a formar una línea recta en esta gráfica ubicada a la altura del cero, lo que permite confirmar que tales efectos son insignificantes.

Por su parte. Los efectos activos aparecerán alejados de la línea de normalidad, lo que indica que no se debe sólo al azar, sino a la existencia de efectos reales que influyen en la variable de salida, como se muestra en la figura 3.9.

Cuando se tienen efectos positivos y negativos puede ser mejor utilizar el *papel probabilística normal*, para tener una mejor perspectiva de cuáles efectos se alinean y cuáles no. Como su nombre lo indica, el papel medio utiliza sólo la parte positiva de la distribución normal estándar aprovechando su simetría y el hecho de que dos efectos de signo contrario y de la misma magnitud son igualmente importantes.



**Figura 3.9** Gráfico de Daniel. <sup>[7]</sup>

- **Análisis de Residuos**

Si el modelo es correcto y las suposiciones se satisfacen, los residuos no deben tener algún patrón, ni deben estar relacionados con alguna variable, incluyendo la respuesta. Una comprobación sencilla consiste en graficar los residuos contra los valores ajustados (figura 3.10). En esta gráfica no debe revelarse ningún patrón obvio.

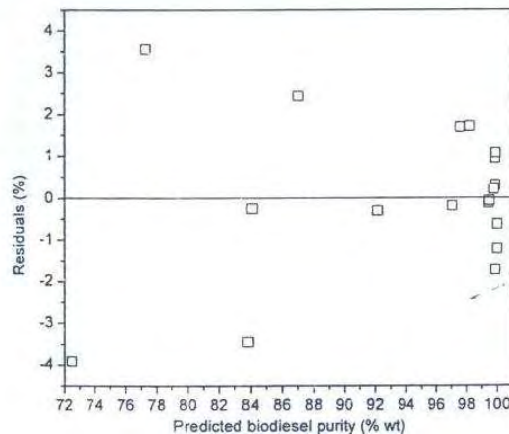
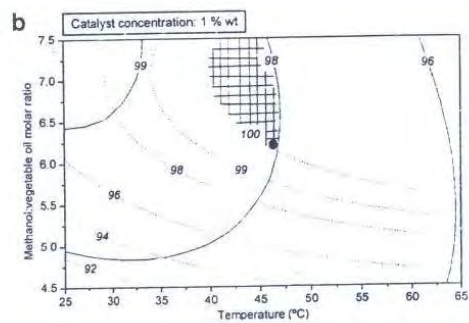
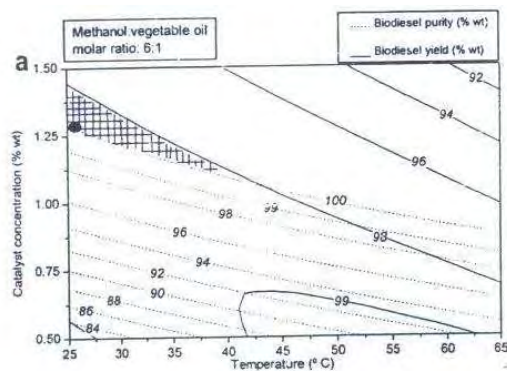


Figura 3.10 Gráfico de residuos para la producción de biodiesel. [8]

Sin embargo, un defecto que en ocasiones revela la gráfica es el de una varianza variable, esto es que algunas veces la varianza de las observaciones aumenta a medida que la magnitud de las observaciones lo hace. Esto resulta cuando el error es proporcional a la magnitud de observación (comúnmente esto sucede en instrumentos de medición). Si este es el caso, los residuos aumentan a medida que la magnitud de las observaciones lo hace.

• Gráfico de contornos y de superficie de respuesta

Los diagramas de contornos bidimensionales (figuras 3.11a y 3.11b) muestran mediante curvas de nivel o isolíneas, cómo es la variable de respuesta dentro del intervalo de niveles que hayan sido seleccionados para cada uno de los efectos.

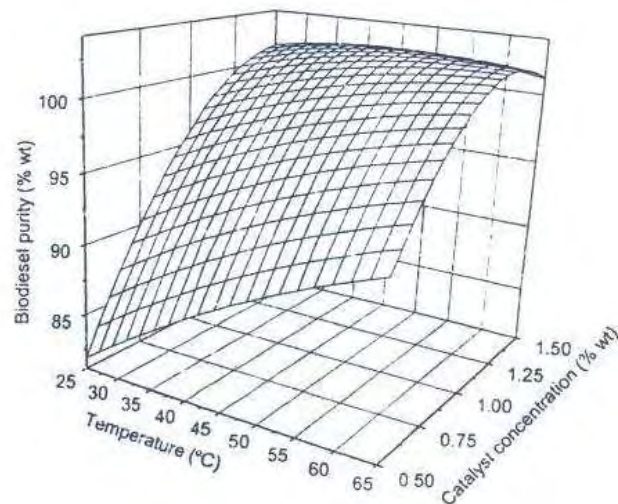


Figuras 3.11a y 3.11b Gráficos de contorno para el rendimiento y pureza del biodiesel. [7]

Es posible observar la relación que existe entre los factores y cómo cambia uno de ellos cuando se modifica el otro, para mantener una respuesta determinada; o bien, desde un ángulo, cual sería la respuesta al modificar los niveles de los factores.

La forma plana, con mínima curvatura, de la superficie de respuesta tridimensional (figura 3.12) se debe a que está generada por un modelo lineal, esto es, que las respuestas se describen adecuadamente por una función lineal de los factores.

Eso tiene por ventaja que se puede localizar fácilmente cualquier punto sobre la superficie, encontrando eficazmente las condiciones ajustadas que genera tal punto, lo cual no es tan sencillo con superficies curvas o irregulares.



**Figura 3.12** Gráfico de superficie de respuesta para la pureza del biodiesel como función de la temperatura y concentración a una relación molar 6:1 <sup>[7]</sup>

#### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- **Reactivos**

- ❖ Ácido oleico, grado técnico 90%  
No. Catálogo 364525 – 4L, Aldrich
- ❖ Metanol anhidro 99.8%  
No. Catálogo 322415 – 1L, Aldrich
- ❖ Alcohol etílico absoluto  
No. Catálogo R – 034, Reproquifin
- ❖ n-Propanol, grado HPLC 99.5%  
No. Catálogo 29328 – 8, Aldrich
- ❖ Ácido sulfúrico concentrado 96.3%  
No. Catálogo F35461, Baker Analyzed
- ❖ Amberlyst® 15 ion-exchange resin  
No. Catálogo 216380 – 500G, Aldrich
- ❖ Hidróxido de sodio lentejas grado QP  
No. Catálogo 10692 – R, Reproquifin
- ❖ Fenolftaleína, solución 0.5 % en peso agua : etanol  
No. Catálogo 319236, Aldrich
- ❖ Etanol grado QP (Químicamente puro)

- **Equipo**

Para llevar a cabo las reacciones, se utilizó un reactor autoclave de 1000 mL con chaqueta marca Parr (figura 4.1), al que se adaptaron un sistema de agitación con velocidad controlada y uno de control de temperatura para mantener a ésta última constante, con un intervalo de  $\pm 1.0^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.1** Reactor autoclave utilizado en el desarrollo experimental.

Con el objeto de asegurar que ninguna otra variable afectara a la respuesta de salida, se mantuvieron constantes las siguientes variables a lo largo de la experimentación:

1. El volumen del reactor (1000 mL), es decir, todos los experimentos se realizaron en el mismo reactor.
2. Misma velocidad de agitación, fijada en 3.5 para todas las corridas.
3. Para la agitación se utilizó un mismo agitador, ya que dependiendo del tamaño de este las condiciones de mezclado dentro del reactor se modifican.
4. La cantidad de ácido oleico para todos los puntos experimentales fue de 40 mL ya cantidad de catalizador, que fue del 5% en peso con respecto al AO para el catalizador homogéneo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y 5 g para el catalizador heterogéneo (Amberlyst-15).
5. La activación del catalizador Amberlyst-15, se realizó dejándolo en contacto con el alcohol correspondiente un tiempo de 24 horas.

Se seleccionaron cuatro variables de entrada con dos niveles de prueba cada uno, uno mínimo (-1) y otro máximo (+1), con el fin de estudiar sus efectos sobre la variable de respuesta (conversión). Dichas variables son: tipo de alcohol, temperatura, relación molar y tiempo. Con lo anterior, fue posible construir una tabla de signos para el diseño  $2^4$  con una sola réplica, donde es fácil observar todas las posibles combinaciones, como se muestra en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** *Tabla de signos para el diseño 2<sup>4</sup>.*

#	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

#### 4.1 Catálisis homogénea (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

En la tabla 4.2 se muestran las cuatro variables de estudio con sus dos niveles de prueba, para el estudio de la esterificación del ácido oleico en presencia de un catalizador homogéneo:

**Tabla 4.2** *Variables de diseño y sus niveles de prueba (catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).*

	A	B	C	D
Nivel	Tipo Alcohol	Temperatura (° C)	RM AO:Alcohol	Tiempo (min)
Mínimo (-1)	MeOH	20	1 : 1	30
Máximo (+1)	n-PrOH	60	1 : 2	90

##### 4.1.1 Procedimiento Experimental

1. Iniciar calentamiento del reactor si la temperatura de trabajo es mayor a la temperatura ambiente, de lo contrario no es necesario utilizar el sistema de control de temperatura.
2. Medir 40 mL de AO y agregarlos al reactor en calentamiento para que el AO se caliente e iniciar agitación a 3.5 (velocidad fijada).
3. Medir la cantidad de alcohol necesaria (MeOH o n-PrOH) para las relaciones molares 1 :1 o 1: 2 con respecto al AO, como se muestra en la tabla 4.3:



**Tabla 4.3** Cantidad de alcohol para cada RM (catalizador  $H_2SO_4$ ).

RM	MeOH (mL)	n-PrOH (mL)
1 : 1	5.3	9.8
1 : 2	10.6	19.6

- Medir 0.97 mL de ácido sulfúrico (1.78 g), correspondientes al 5% en peso con respecto al AO (40 mL, 35.64 g) y cuando la temperatura deseada se haya alcanzado dentro del reactor, añadir el alcohol correspondiente y el catalizador homogéneo.
- Inmediatamente cerrar el reactor para evitar pérdidas de alcohol y comenzar a tomar tiempo, dependiendo si la reacción dura 30 o 90 minutos.
- Transcurrido el tiempo correspondiente enfriar el reactor rápidamente utilizando un baño de hielo si se trabajo a temperaturas superiores a la ambiente.
- Separar mediante un embudo de separación la fase orgánica de la fase acuosa, donde se hayan los restos del catalizador homogéneo ( $H_2SO_4$ ), una vez separados llevar estos restos de ácido a los desechos  $D_1$ .
- Con la fase orgánica, tomar tres muestras de aproximadamente  $3.525g \pm 0.01$  cada una y añadir 100 mL de Etanol QP y como indicador dos gotas de Fenolftaleína. <sup>[5]</sup>
- Titular las tres muestras con una solución de NaOH 1N, con lo que se podrá conocer la cantidad de ácidos libres que quedaron después de terminada la reacción de esterificación.
- El resto de la fase orgánica que no se utilizó debe ser llevada a los desechos  $D_2$ .
- Calcular el porcentaje de ácidos grasos libres, conforme a la Norma ASTM D5555-95 <sup>[28]</sup> con la que es posible estimar el porcentaje de ácidos libres presentes en la muestra, conforme a la siguiente relación (Anexo B) :

$$\%FFA = \frac{V_{NaOH} * N * 27.324}{W_{muestra}} \quad (Ec 4.1)$$

Donde:  $V_{NaOH}$  = Volumen en mL de NaOH gastada en la titulación.

N = Concentración de NaOH (1N).

27.324 = Factor determinado experimentalmente, que considera el peso promedio de ácidos grasos y que permite obtener directamente el %FFA.

$W_{muestra}$  = Peso en gramos de la muestra.

La conversión (X) entonces se define como:

$$X = 100 - \%FFA \quad (Ec 4.2)$$

Para la verificación del modelo estadístico que es obtenido mediante el uso de los 16 tratamientos experimentales, es necesario probar otros puntos que se localicen dentro del intervalo analizado, por lo que se tomaron al azar puntos intermedios, como se muestra en la tabla 4.4:

**Tabla 4.4** Puntos adicionales (catalizador  $H_2SO_4$ ).

No.	A		B		C (AO : Alcohol)		D	
	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (°C)	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (min)
1	0	EtOH	0	40	0	1 : 1.5	0	60
2	-1	MeOH	-1	20	0	1 : 1.5	0	60
3	0	EtOH	0	40	+1	1 : 2	+0.5	75
4	+1	n-PrOH	+0.5	50	-1	1 : 1	-1	30

#### 4.2 Catálisis heterogénea (Amberlyst-15)

Previo al uso de la resina de intercambio catiónico como catalizador, esta fue caracterizada mediante una determinación de sus características textuales a través de la isoterma de adsorción BET, obteniéndose así tamaño de poro, volumen total de poros y el área superficial, las cuales fueron comparadas con las reportadas en la literatura (tabla 4.10).

En la tabla 4.5 se muestran las cuatro variables de estudio con sus dos niveles de prueba, para el estudio de la esterificación del ácido oleico en presencia de un catalizador heterogéneo:

**Tabla 4.5** Variables de diseño y sus niveles de prueba (catalizador Amberlyst-15).

Nivel	A	B	C	D
	Tipo Alcohol	Temperatura (° C)	RM AO:Alcohol	Tiempo (min)
Mínimo (-1)	MeOH	20	1 : 2	30
Máximo (+1)	n-PrOH	60	1 : 4	90

Para el caso de catálisis heterogénea, fue necesario modificar para la relación molar sus niveles de prueba, debido a que la cantidad de alcohol requerida para la relación molar 1:1 no era suficiente para poder humedecer completamente los 5 g de catalizador utilizados, por lo que se decidió por modificar dichos niveles de prueba como se muestra en la tabla 4.5.

#### 4.2.1 Procedimiento Experimental

1. Pesar 5 g de catalizador Amberlyst-15.
2. Medir la cantidad de alcohol necesaria (MeOH o n-PrOH) para las relaciones molares 1 :2 o 1: 4 con respecto al AO, como se muestra en la tabla 4.6 y añadir el alcohol en la proporción correspondiente al catalizador Amberlyst-15 y dejarlo en contacto con el alcohol para su activación por un tiempo de 24 horas.

**Tabla 4.6** Cantidad de alcohol para cada RM AO:Alcohol (catalizador Amberlyst-15).

RM	MeOH (mL)	n-PrOH (mL)
1 : 2	10.6	19.6
1 : 4	21.2	39.2

3. Iniciar calentamiento del reactor si la temperatura de trabajo es mayor a la temperatura ambiente.
4. Medir 40 mL de AO y agregarlos al reactor en calentamiento para que de igual manera el AO se caliente e iniciar agitación a 3.5 (velocidad fijada).
5. Cuando la temperatura deseada se haya alcanzado dentro del reactor, añadir lo más rápidamente posible la mezcla del catalizador humedecido por el alcohol correspondiente.
6. Tomar 5 mL de la mezcla inmediatamente después de haber añadido el alcohol y el catalizador, con el fin de conocer lo más la cantidad de ácidos libres a tiempo cero.
7. Inmediatamente cerrar el reactor para evitar pérdidas de alcohol y comenzar a tomar tiempo, dependiendo si la reacción dura 30 o 90 minutos.
8. Con la cantidad tomada de la mezcla del reactor pesar aproximadamente  $3.525\text{g} \pm 0.01$ . Añadir 100 mL de Etanol QP y como indicador dos gotas de Fenolftaleina.
9. Titular la muestra con una solución de NaOH (1N), según la Norma ASTM D5555-95 <sup>[28]</sup> con la que es posible estimar el porcentaje de ácidos libres presentes en la muestra a tiempo cero, conforme a la Ec 4.1.
10. Transcurrido el tiempo correspondiente enfriar el reactor si se trabajó a temperaturas superiores a la ambiente.
11. Con la fase orgánica, tomar dos muestras de aproximadamente  $3.525\text{g} \pm 0.01$  cada una. Añadir 100 mL de Etano QP y como indicador dos gotas de Fenolftaleina.
12. Titular las dos muestras con una solución de NaOH 1N, con lo que se podrá conocer la cantidad de ácidos libres que quedaron después de terminada la reacción de esterificación.
13. Filtrar al vacío la fase orgánica que no se utilizó, para separar el catalizador heterogéneo.
14. La fase orgánica resultado de filtrar al vacío debe ser llevada a los desechos D<sub>2</sub>, mientras que el catalizador heterogéneo recuperado debe ser llevado a los residuos R<sub>1</sub>, ya que el catalizador podría ser reutilizado.

15. Calcular el porcentaje de ácidos grasos libres, conforme a la Norma ASTM D5555-95, con lo que obtendremos %FFA<sub>t</sub> (Anexo B)

La conversión (X) entonces se define como:

$$X = \left( \frac{\%FFA_i - \%FFA_t}{\%FFA_i} \right) * 100 \quad (\text{Ec 4.3})$$

Para la verificación del modelo estadístico que es obtenido mediante el uso de los 16 tratamientos experimentales antes realizados, es necesario probar puntos que se localicen dentro del intervalo analizado, por lo que se tomaron al azar puntos intermedios, como se muestra en la tabla 4.7:

**Tabla 4.7** Puntos adicionales (Catalizador Amberlyst-15).

No.	A		B (°C)		C (AO : Alcohol)		D (min)	
	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (°C)	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (min)
1	0	EtOH	+1	60	-1	1 : 2	+1	90
2	0	EtOH	0	40	0	1 : 3	0	60
3	0	EtOH	+1	60	-0.5	1 : 2.5	+0.5	75

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se utilizó el software *Statgraphics plus 4.0*, para realizar el análisis estadístico para calcular los efectos e interacciones principales, tabla ANOVA, modelo estadístico y las gráficas respectivas.

### 5.1 Catálisis Homogénea (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

En la tabla 5.1 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el diseño factorial 2<sup>4</sup> de la esterificación de ácido oleico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador.

Tabla 5.1 Resultados del diseño 2<sup>4</sup> (catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

No.	No. Corrida	A	B (°C)	C	D (min)	X (%)
1	5	MeOH	20	1 : 1	30	24.45
2	11	n-PrOH	20	1 : 1	30	32.34
3	2	MeOH	60	1 : 1	30	38.72
4	15	n-PrOH	60	1 : 1	30	58.09
5	4	MeOH	20	1 : 2	30	30.45
6	14	n-PrOH	20	1 : 2	30	43.14
7	1	MeOH	60	1 : 2	30	55.93
8	9	n-PrOH	60	1 : 2	30	80.53
9	13	MeOH	20	1 : 1	90	38.22
10	10	n-PrOH	20	1 : 1	90	38.64
11	3	MeOH	60	1 : 1	90	60.70
12	8	n-PrOH	60	1 : 1	90	76.48
13	12	MeOH	20	1 : 2	90	49.18
14	7	n-PrOH	20	1 : 2	90	52.42
15	16	MeOH	60	1 : 2	90	75.44
16	6	n-PrOH	60	1 : 2	90	90.94

En el diseño factorial 2<sup>4</sup> para ambos catalizadores (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Amberlyst – 15) se pueden estudiar en total los (2<sup>4</sup> – 1) = 15 efectos siguientes:

$$\binom{4}{1} = 4, \text{ Efectos Principales}$$

$$\binom{4}{2} = \frac{k(k-1)}{2} = \frac{4(4-1)}{2} = 6, \text{ Interacciones Dobles}$$

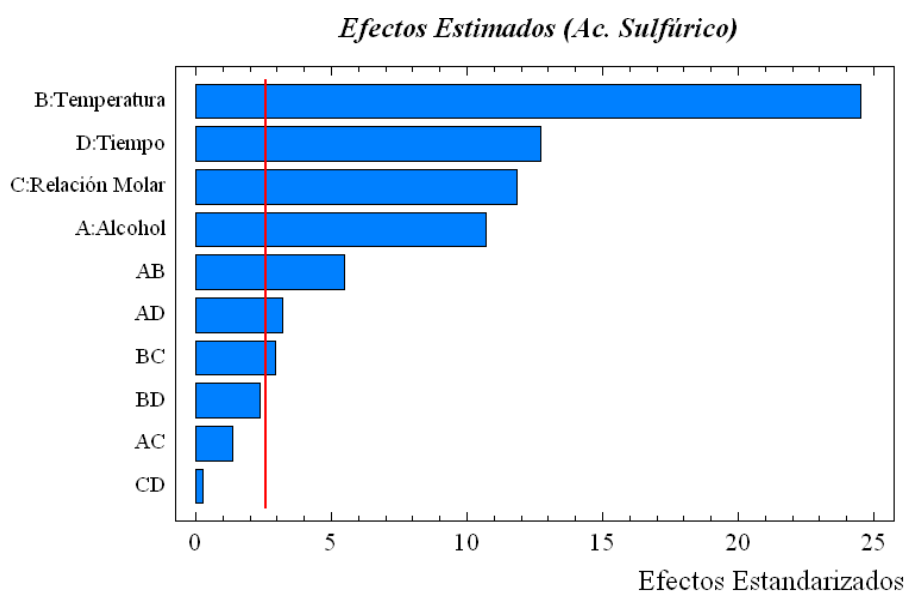
$$\binom{4}{3} = \frac{k!}{3!(k-3)!} = \frac{4!}{3!(4-3)} = 4, \text{ Interacciones Triples}$$

$$\binom{4}{4} = 1, \text{ Interacción Cuádruple}$$

### 5.1.1 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto muestra la importancia relativa de todos los efectos involucrados en el diseño factorial, a fin de identificar las causas o efectos fundamentales que afectan a la variable de salida, en este caso la conversión.

Los valores que sobrepasan la línea vertical en la figura 5.1 son aquellos estadísticamente significativos al 95% ( $\alpha=0.05$ ) de confianza, donde el valor que toma dicha línea depende de la distribución *t student* con  $v$  grados de libertad asociados al error, que en este caso los grados de libertad del error son 5, como se puede observar más adelante en la tabla ANOVA; por lo que el valor de  $t_{0.05/2, 5} = 2.571$  [29]



**Figura 5.1** Diagrama de Pareto (catalizador  $H_2SO_4$ ).

En la figura 5.1, se observa que los cuatro efectos principales son estadísticamente relevantes siendo la temperatura el efecto más importante; mientras que para las interacciones dobles solo resultaron ser significativas las interacciones AB, AD y BC siendo estas dos últimas menos significativas que la interacción AB, por lo que será necesario corroborar este resultado con el análisis de varianza (ANOVA).

Cabe mencionar que las cuatro interacciones triples y la interacción cuádruple fueron calculadas de igual forma, pero estas no resultaron ser todas estadísticamente relevantes, su cálculo se muestra en el Anexo C.

**5. 1.2 Efecto de variables y sus interacciones**

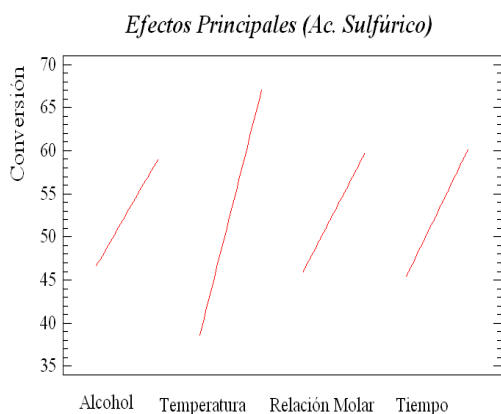
Ya conociendo cuales son los factores con mayor influencia en la conversión, resulta importante determinar con mayor detalle esa influencia, es decir, saber como cambia la respuesta por efecto de cada uno de esos factores y sus interacciones. Para ello, los efectos estimados se pueden mostrar en forma tabular (tabla 5.2) o gráfica (figura 5.2), proporcionando esta última una idea más clara.

**Tabla 5.2 Efectos estimados para el diseño  $2^4$  (catalizador  $H_2SO_4$ ).**

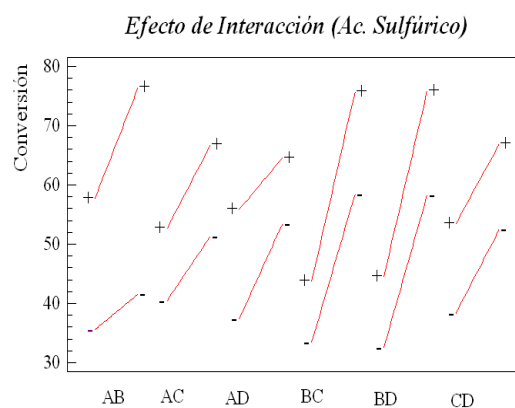
Estimated effects for Conversion		
average	=	52,8563 +/- 0,581707
A:Alcohol	=	12,44 +/- 1,16341
B:Temperatura	=	28,5025 +/- 1,16341
C:Relacion Molar	=	13,8025 +/- 1,16341
D:Tiempo	=	14,7925 +/- 1,16341
AB	=	6,38 +/- 1,16341
AC	=	1,575 +/- 1,16341
AD	=	-3,705 +/- 1,16341
BC	=	3,4175 +/- 1,16341
BD	=	2,7725 +/- 1,16341
CD	=	-0,3175 +/- 1,16341

Standard errors are based on total error with 5 d.f.

Analizando la tabla 5.2 y la figura 5.2, se confirman las observaciones realizadas con el diagrama de Pareto, ya que los cuatro efectos principales resultan ser estadísticamente significativos, cada variable de entrada tiene un efecto importante sobre la conversión.



**Figura 5.2 Diagrama de efectos principales (catalizador  $H_2SO_4$ ).**



**Figura 5.3 Diagrama de efectos de interacciones dobles (catalizador  $H_2SO_4$ ).**

En la figura 5.3 se pueden observar los efectos de las seis interacciones dobles posibles, donde se encuentra que las interacciones AB, BC y BD son importantes debido a la magnitud del cambio que producen en la conversión, aunque esta última interacción había resultado ser estadísticamente insignificante en el diagrama de Pareto.

Por otro lado la interacción AD en la figura 5.3 muestra que no es significativa aunque en el diagrama de Pareto resultó ser estadísticamente relevante, pero antes de afirmar que si son o no efectos importantes será necesario analizar la tabla ANOVA.

### 5.1.3 Análisis de varianza (ANOVA)

El problema básico para el cual se aplica un análisis de varianza es determinar que parte de la variación en una población se debe a razones sistemáticas (factores) y cual se debe al azar. Prueba entonces el significado de cada efecto al comparar su SC contra un estimado del error experimental.

Con la ayuda de la distribución F a un 95% de nivel de confianza, con 1 y 15 grados de libertad, tenemos que  $F=4.54$  [29]. Los valores de F mayores a este valor indican que los valores correspondientes tienen un efecto estadísticamente significativo.

**Tabla 5.3** Tabla ANOVA para el diseño  $2^4$  (catalizador  $H_2SO_4$ ).

Analysis of Variance for Conversion					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Alcohol	619,014	1	619,014	114,33	0,0001
B:Temperatura	3249,57	1	3249,57	600,20	0,0000
C:Relacion Molar	762,036	1	762,036	140,75	0,0001
D:Tiempo	875,272	1	875,272	161,66	0,0001
AB	162,818	1	162,818	30,07	0,0028
AC	9,9225	1	9,9225	1,83	0,2338
AD	54,9081	1	54,9081	10,14	0,0244
BC	46,7172	1	46,7172	8,63	0,0324
BD	30,747	1	30,747	5,68	0,0629
CD	0,403225	1	0,403225	0,07	0,7958
Total error	27,0706	5	5,41412		
Total (corr.)	5838,48	15			

R-squared = 99,5363 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,609 percent

Analizando la tabla 5.3, se puede decir que:

- Ciertamente los cuatro efectos principales son significativos, siendo el efecto de la temperatura el más importante seguido por el efecto del tiempo, relación molar y por último el tipo de alcohol, tendencia observada en el diagrama de Pareto.
- La interacción doble más importante resultó ser la interacción AB, seguida por la interacción AD, y en menor medida las interacciones BC y BD.
- Es necesario analizar el diagrama de Pareto y los gráficos de efectos e interacciones, ya que ambas representaciones pudieron identificar los efectos más relevantes, pero en el caso de las interacciones dobles hubieron algunas diferencias, por lo que es muy recomendable realizar un análisis de varianza en el que se confirman cuales son en realidad los efectos significativos.



En conclusión los efectos A, B, C, D y las interacciones AB, AD, BC y BD son estadísticamente significativos en la esterificación de ácido oleico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador.

#### 5.1.4 Gráfico de Daniel

El análisis de varianza es una manera formal de determinar cuáles efectos son distintos de cero. Sin embargo, existe otro método, llamado gráfico de probabilidad normal o gráfico de Daniel que es útil para evaluar la importancia de los efectos.

En la figura 5.4 se muestra que los efectos que son despreciables se distribuyen normalmente ( $N(0, \sigma^2)$ ) y tienden a ubicarse a lo largo de la línea recta, mientras que los efectos significativos tendrán medias distintas de cero y no se ubican en la línea recta, como lo son los cuatro efectos principales (A, B, C y D todos con un efecto positivo sobre la conversión), así como ligeramente apartado de la línea recta se encuentra la interacción AB.

Este método es útil para identificar los efectos que resultan ser los más importantes, pero no es muy claro para identificar a los efectos que son ligeramente significativos, como las otras tres interacciones dobles que en el análisis de varianza se pudo corroborar que son significativos, pero que en este gráfico no es posible identificarlos claramente.

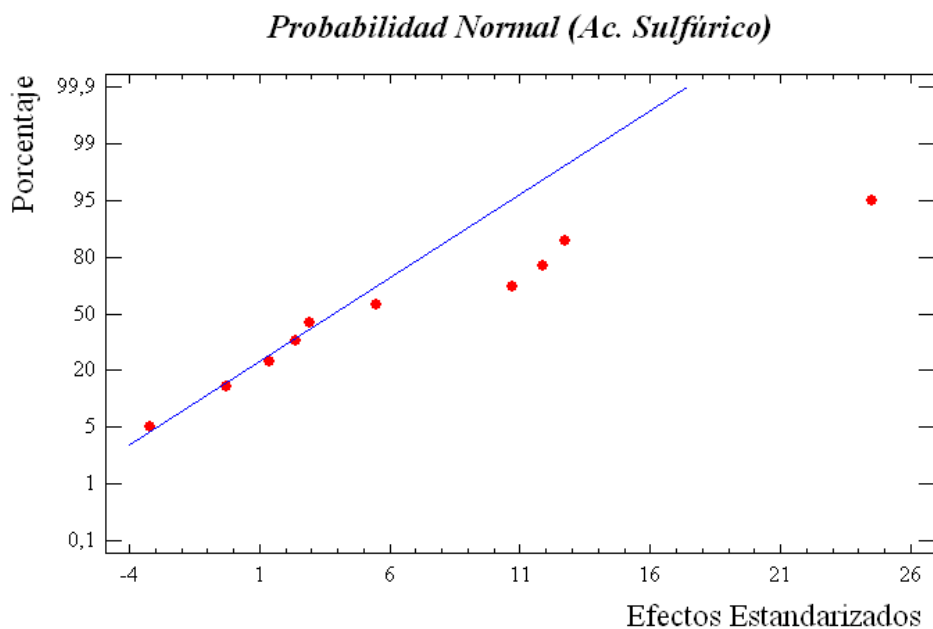


Figura 5.4 Gráfico de Daniel (catalizador  $H_2SO_4$ ).

## 5.1.5 Modelo estadístico

Tabla 5.4 Coeficientes de regresión para el diseño  $2^4$  (catalizador  $H_2SO_4$ )

Regression coeffs. for Conversion	
constant	= 52,8563
A:Alcohol	= 6,22
B:Temperatura	= 14,2512
C:Relacion Molar	= 6,90125
D:Tiempo	= 7,39625
AB	= 3,19
AC	= 0,7875
AD	= -1,8525
BC	= 1,70875
BD	= 1,38625
CD	= -0,15875

La tabla 5.4 muestra los coeficientes de regresión que son utilizados para obtener la ecuación que se ajusta mejor a los datos experimentales, y que permite estimar la conversión en función de todos los efectos incluidos en estimación:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & 52,86 + 6,22*\text{Alcohol} + 14,25*\text{Temperatura} + \\ & 6,90*\text{Relacion Molar} + 7,40*\text{Tiempo} + 3,19*\text{Alcohol}*\text{Temperatura} + \\ & 0,79*\text{Alcohol}*\text{Relacion Molar} - 1,85*\text{Alcohol}*\text{Tiempo} + \\ & 1,71*\text{Temperatura}*\text{Relacion Molar} + 1,39*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} - \\ & 0,16*\text{Relacion Molar}*\text{Tiempo} \end{aligned} \quad (\text{Ec 5.1})$$

$$r_{corr} = \sqrt{0.9954} = 0.9977$$

De la ecuación anterior se pueden despreciar las interacciones dobles AC y CD, debido a que no resultaron ser estadísticamente significantes, por lo que un modelo que solo incluye a los efectos estadísticamente relevantes se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & 52,86 + 6,22*\text{Alcohol} + 14,25*\text{Temperatura} + \\ & 6,90*\text{Relacion Molar} + 7,40*\text{Tiempo} + 3,19*\text{Alcohol}*\text{Temperatura} - \\ & 1,85*\text{Alcohol}*\text{Tiempo} + 1,71*\text{Temperatura}*\text{Relacion Molar} + \\ & 1,39*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} \end{aligned} \quad (\text{Ec 5.2})$$

$$r_{corr} = \sqrt{0.9936} = 0.9968$$

Los valores que toman los efectos principales (Alcohol, Temperatura, RM y Tiempo) en la ecuación anterior de conversión se encuentran entre el rango de estudio  $-1 \leq 0 \leq +1$ .

La tabla 5.5 contiene información acerca del valor de la conversión generados al usar el modelo anterior. Esta tabla contiene el valor que fue registrado experimentalmente, la predicción de la conversión con el modelo y las últimas dos columnas corresponden a los límites (superior e inferior) al 95% de confianza para la respuesta media ajustada

El resultado obtenido después del análisis de estos puntos intermedios fue satisfactorio, ya que todos los puntos estudiados experimentalmente para los tres alcoholes, no resultaron tener una gran variación con respecto al valor calculado mediante el uso del modelo estadístico.

**Tabla 5.5** Resultados estimados para la conversión (catalizador  $H_2SO_4$ ).

Estimation Results for Conversion					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	90,94	92,6862	87,7268	97,6457	
2	43,14	43,6163	38,6568	48,5757	
3	30,45	32,2762	27,3168	37,2357	
4	32,34	31,3388	26,3793	36,2982	
5	38,64	39,9713	35,0118	44,9307	
6	76,48	74,2087	69,2493	79,1682	
7	60,7	60,6688	55,7093	65,6282	
8	38,72	39,0813	34,1218	44,0407	
9	49,18	47,6838	42,7243	52,6432	
10	55,93	55,0437	50,0843	60,0032	
11	52,42	51,6138	46,6543	56,5732	
12	24,45	23,1488	18,1893	28,1082	
13	38,22	39,1913	34,2318	44,1507	
14	58,09	60,0313	55,0718	64,9907	
15	75,44	75,9962	71,0368	80,9557	
16	80,56	79,1437	74,1843	84,1032	

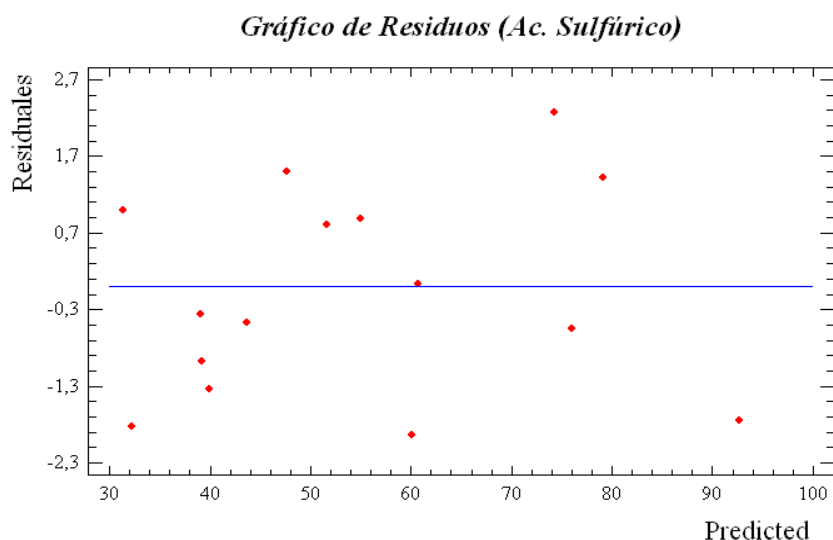
Para verificar la validez del modelo estadístico que se ha obtenido, se planteó analizar aleatoriamente otros puntos que se localicen dentro del intervalo estudiado para cada variable, por lo que se escogieron los puntos adicionales, que se muestran en la tabla 5.6:

**Tabla 5.6** Puntos adicionales (catalizador  $H_2SO_4$ ).

No.	A		B		C		D		$X_{Exp}$ (%)	$X_{Modelo}$ (%)
	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (°C)	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (min)		
1	0	EtOH	0	40	0	1 : 1.5	0	60	53.67	52.86
2	0	EtOH	0	40	0	1 : 1.5	0	60	47.09	52.86
3	-1	MeOH	-1	20	0	1 : 1.5	0	60	39.14	35.58
4	0	EtOH	0	40	+1	1 : 2	+0.5	75	58.26	63.46
5	+1	n-PrOH	+0.5	50	-1	1 : 1	-1	30	54.20	54.50

### 5.1.6 Gráfico de residuos

El gráfico de residuos (figura 5.5) permite confirmar si el modelo es correcto. Se observa que los residuos no muestran algún tipo de patrón obvio, tampoco se observa que estén relacionados con los valores de conversión ajustados mediante la ecuación que describe al modelo, y se puede determinar que los errores son independientes y por lo tanto los resultados arrojados del análisis de varianza pueden ser aceptados.



**Figura 5.5** Gráfico de residuos para la conversión de AO (catalizador  $H_2SO_4$ ).

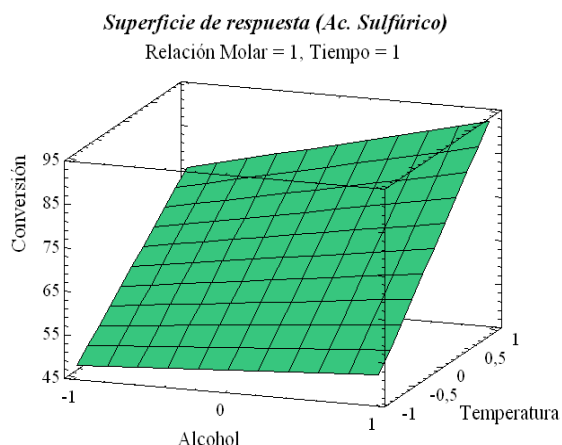
Además se puede observar que algunos de los residuales están por encima y otros por debajo de la línea que ajusta el modelo, lo que indica que el modelo predice en buena manera el fenómeno que se está estudiando.

### 5.1.8 Gráficos de superficies de respuesta

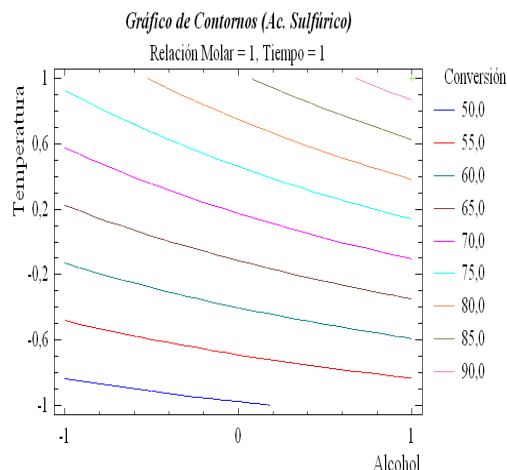
Por conveniencia, en las figuras 5.6 y 5.7 se han mantenido constantes los valores de los factores C y D (estableciéndolos en sus niveles máximos a manera de ejemplo, RM 1:2 y 90 minutos, respectivamente), con esto nos será posible analizar con más detalle cuál es la relación entre los factores y la conversión, y así posteriormente poder estudiar cuales son los puntos óptimos para este diseño de experimentos.

En la figura 5.6, se puede observar la superficie de respuesta para la esterificación del ácido oleico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, donde la temperatura y el tipo de alcohol son efectos positivos sobre la conversión, ya que al aumentar la temperatura hasta 60 °C (+1) y utilizar un alcohol superior como el propanol (+1) se obtienen los niveles máximos de conversión alrededor del 95%.

Mientras que en la figura 5.7 es posible observar las curvas de nivel que permite conocer cual es la conversión estimada por el modelo ajustado para cuando se requieren ciertas condiciones que no fueron probadas dentro del diseño de experimentos.



**Figura 5.6** Superficie de respuesta para la conversión de AO (catalizador  $H_2SO_4$ ).



**Figura 5.7** Gráfico de contornos para la conversión de AO (catalizador  $H_2SO_4$ ).

Por último, el modelo ajustado permite conocer cuales son las condiciones óptimas de trabajo, esto con el fin de tratar de obtener los valores de conversión más altos posibles, estas condiciones óptimas se muestran en la tabla 5.7:

**Tabla 5.7** Puntos óptimos (catalizador  $H_2SO_4$ ).

```
Optimize Response
-----|
Goal: maximize Conversion

Optimum value = 92,6862
```

Factor	Low	High	Optimum
Alcohol	-1,0	1,0	1,0
Temperatura	-1,0	1,0	1,0
Relacion Molar	-1,0	1,0	1,0
Tiempo	-1,0	1,0	1,0

La tabla 5.6 muestra que el valor máximo de conversión que se puede esperar bajo los niveles de prueba establecidos, es de aproximadamente 92% y las condiciones óptimas son:

- ❖ Alcohol: **n-Propanol**
- ❖ Temperatura: **60 °C**
- ❖ Relación molar AO: Alcohol **1:2**
- ❖ Tiempo de reacción: **90 minutos.**

Además, los cuatro factores establecidos, tienen un efecto positivo sobre la variable de salida, ya que su punto óptimo de cada uno se encuentra en el nivel máximo de prueba (+1), es decir, que al utilizar cualquier efecto en su máximo nivel, se obtendrá un valor de conversión mayor que si utilizan los niveles mínimos (-1) de estos efectos.

### 5.2 Caracterización y propiedades de Amberlyst-15

#### • Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales del catalizador Amberlyst-15 determinadas a partir de la isoterma de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K, que corresponde a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (Figura 5.8) son: área específica BET, tamaño y distribución del volumen de poro. Las muestras se desgasificaron previamente a la obtención de la isoterma de adsorción de nitrógeno durante 3 horas a 80 °C y vacío de <500 µmHg. El análisis se efectuó en un analizador ASAP 2000 de Micromeritics.

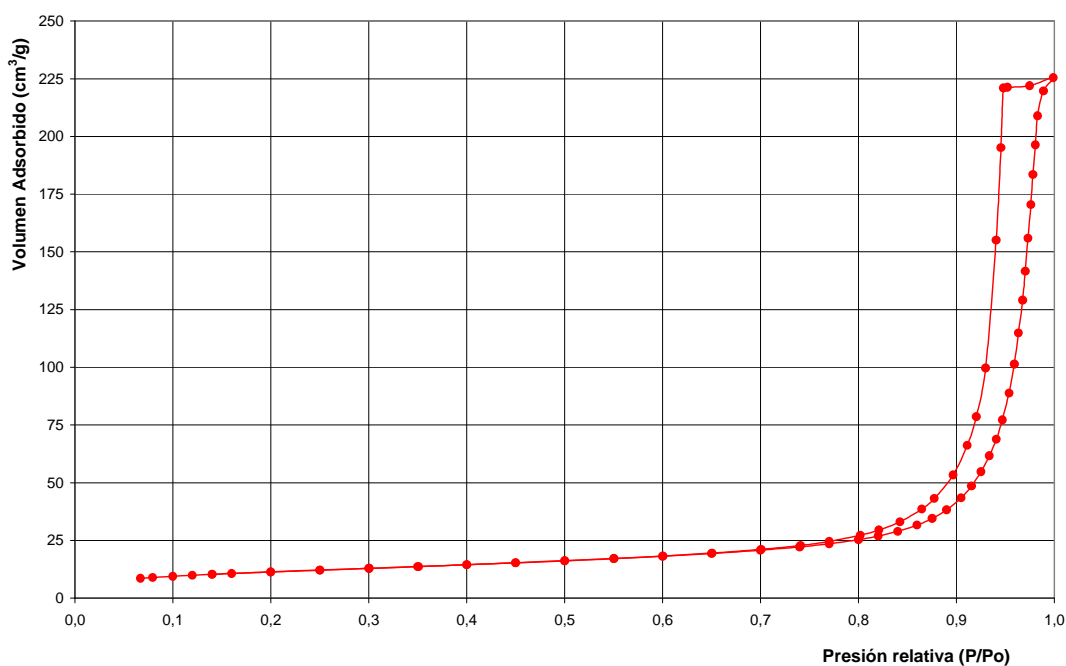
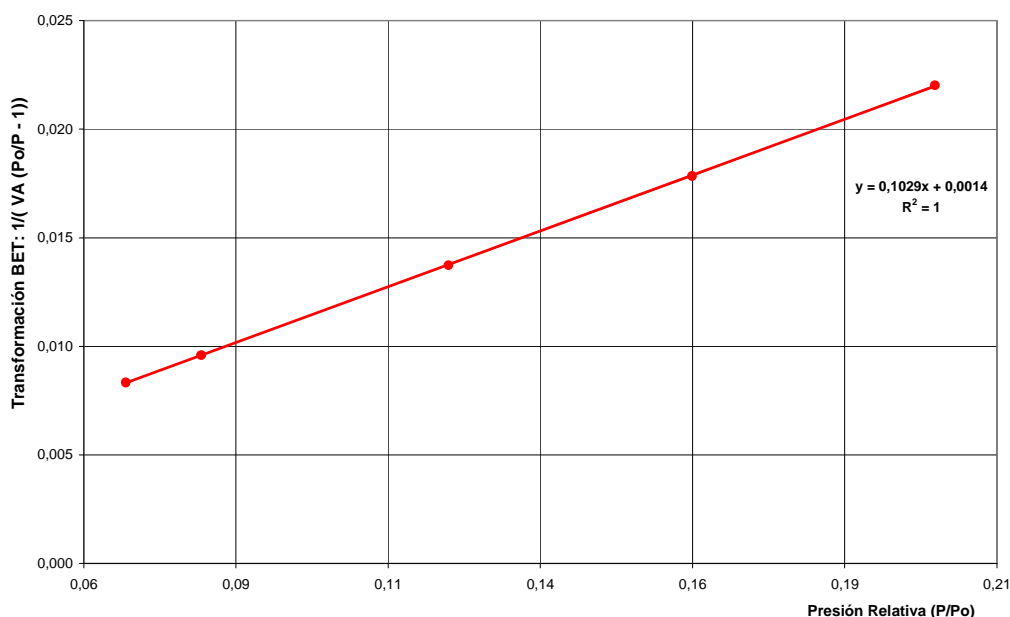


Figura 5.8 *Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre el catalizador Amberlyst-15*

En la tabla 5.8 se muestran los puntos utilizados para realizar la transformación lineal BET (figura 5.9), de donde se obtiene el valor del área superficial de BET, reportada en la tabla 6.10.

Tabla 5.8 *Datos para la forma lineal de la isoterma de BET.*

Presión Relativa (P/Po)	Presión (mmHg)	Volumen Adsorbido (cm <sup>3</sup> /g)	1 / [VA(Po/P - 1)]
0.0669	41.062	8.6022	0.008335
0.0793	48.664	8.9802	0.009591
0.1199	73.590	9.9173	0.013737
0.1599	98.150	10.668	0.017842
0.1998	122.606	11.3361	0.022026

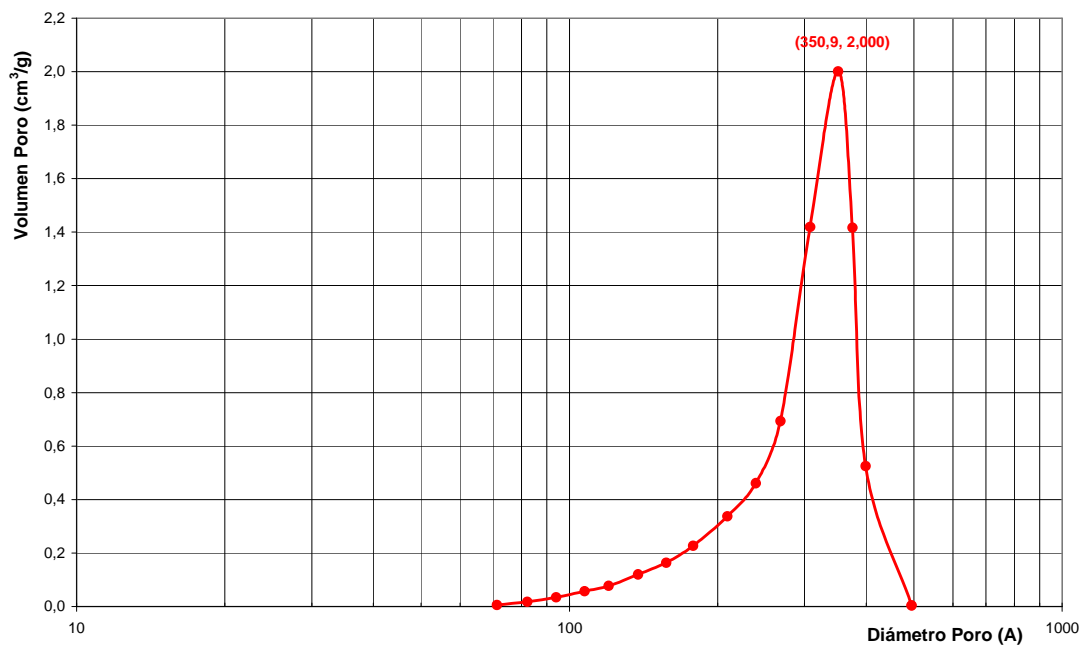


**Figura 5.9** Forma lineal de la isoterma BET para el catalizador Amberlyst-15

En la tabla 5.9 se muestran los datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros por tamaño para la resina de intercambio iónico (Amberlyst-15). En la figura 5.10 se muestra dicho gráfico en el que se observa que el diámetro del poro de la resina se encuentra alrededor de los 332 Å, valor que se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura (tabla 5.10).

**Tabla 5.9** Datos utilizados para realizar la gráfica de la figura 5.10

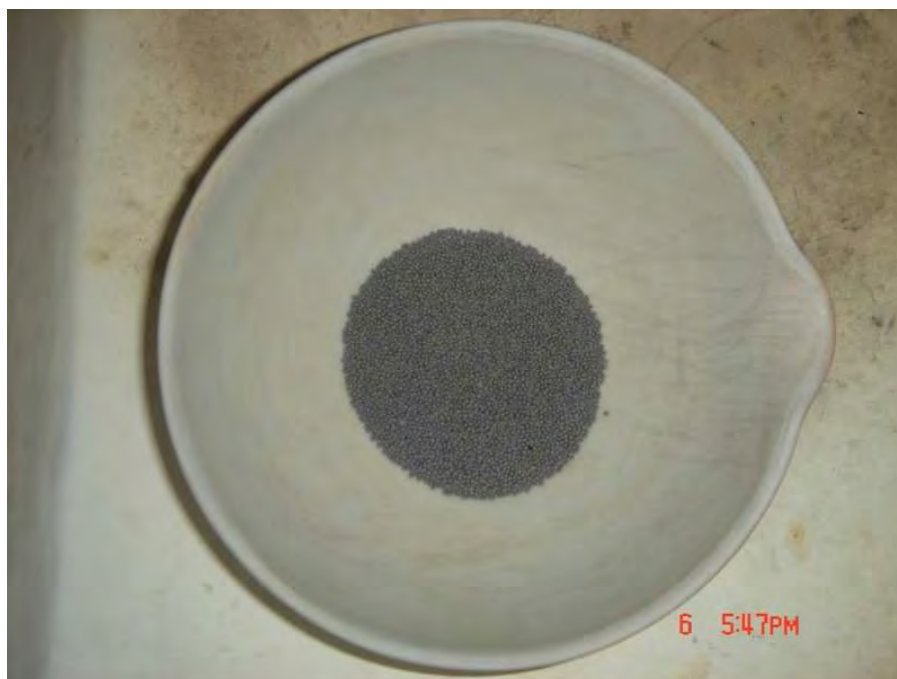
Diámetro poro (Å)		Promedio	Incremento volumen poro	dV / dLog D
782.0	416.60	494.70	0.001144	0.00418
416.6	384.20	399.00	0.018460	0.52500
384.2	366.80	375.10	0.028511	1.41648
366.8	337.50	350.90	0.072344	2.00091
337.5	286.80	307.90	0.100347	1.41944
286.8	253.30	267.90	0.037405	0.69340
253.3	227.30	238.80	0.021685	0.46103
227.3	196.00	209.20	0.021721	0.33758
196.0	165.70	178.20	0.016557	0.22701
165.7	150.10	157.10	0.007037	0.16387
150.1	129.00	137.80	0.007901	0.12009
129.0	113.40	120.10	0.004320	0.07718
113.4	102.40	107.30	0.002530	0.05709
102.4	88.00	94.00	0.002266	0.03443
88.0	77.70	82.10	0.000974	0.01802
77.7	66.70	71.30	0.000403	0.00608



**Figura 5.10** Distribución del volumen de poro por tamaño para Amberlyst-15.

Dentro de la caracterización también se determinó que la resina Amberlyst-15 no presenta microporos.

En la Tabla 5.10 se muestran las características de la resina de intercambio iónico Amberlyst – 15.



**Figura 5.11** Resina de intercambio iónico (Amberlyst-15).



Tabla 5.10 Características de Amberlyst-15. <sup>[30]</sup>

Propiedad	Datos bibliográficos	Resultados experimentales
Composición	Copolímero sulfonado, compuesto 80% estireno y 20% Divinilbenceno	
Forma física	Esferas opacas	Esferas opacas de color gris
Forma iónica	H <sup>+</sup>	
Concentración de sitios activos	1.7 eq / L 4.7 eq / Kg	
Capacidad de humedad	52 – 57%	
Tamaño de Partícula	0.3 – 1.2 mm	0.4 – 0.8 mm
Porosidad	0.3 cm <sup>2</sup> / g	0.32 cm <sup>2</sup> / g
Área superficial	40 - 55 m <sup>2</sup> / g	42 m <sup>2</sup> / g
Diámetro de poro	250 - 350 Å	332 Å
Máxima temperatura de operación	393.15 K	

En la figura 5.11 se muestra la forma física que posee el catalizador sólido Amberlyst – 15, mientras que la figura 5.12 muestra una amplificación de las partículas de la resina obtenida para medir sus tamaños.

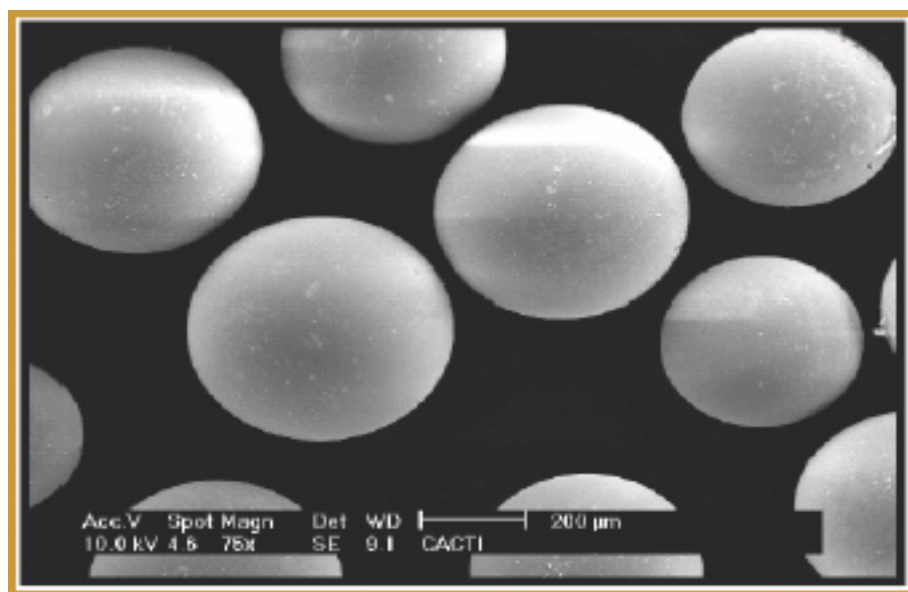


Figura 5.12 Tamaño de partícula del Amberlyst-15

## 5.2 Catálisis Heterogénea (Amberlyst-15)

En la tabla 5.11 se muestran los resultados experimentales obtenidos para el diseño factorial 2<sup>4</sup> de la esterificación de ácido oleico en presencia de Amberlyst-15 como catalizador.

**Tabla 5.11** Resultados del diseño  $2^4$  (catalizador Amberlyst-15).

No.	No. Corrida	A	B (°C)	C	D (min)	X (%)
1	5	MeOH	20	1 : 2	30	9.35
2	10	n-PrOH	20	1 : 2	30	2.97
3	1	MeOH	60	1 : 2	30	25.13
4	15	n-PrOH	60	1 : 2	30	17.64
5	12	MeOH	20	1 : 4	30	10.74
6	4	n-PrOH	20	1 : 4	30	2.35
7	9	MeOH	60	1 : 4	30	30.82
8	7	n-PrOH	60	1 : 4	30	11.69
9	13	MeOH	20	1 : 2	90	19.64
10	2	n-PrOH	20	1 : 2	90	7.41
11	16	MeOH	60	1 : 2	90	74.73
12	11	n-PrOH	60	1 : 2	90	37.92
13	14	MeOH	20	1 : 4	90	17.88
14	6	n-PrOH	20	1 : 4	90	4.70
15	8	MeOH	60	1 : 4	90	64.74
16	3	n-PrOH	60	1 : 4	90	30.21

### 5.3.1 Diagrama de Pareto

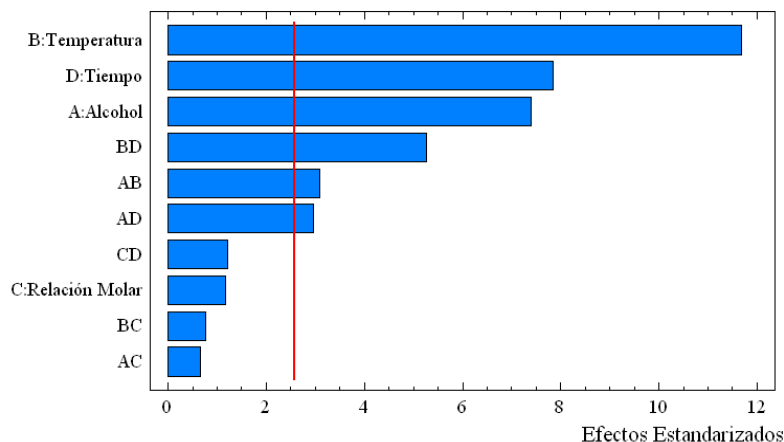
Los valores que sobrepasan la línea vertical en la figura 5.13 son aquellos estadísticamente significativos al 95% ( $\alpha=0.05$ ) de confianza, donde el valor que toma dicha línea en la distribución *t student* con 5 grados de libertad del error, es de  $t_{0.05/2,5} = 2.571$  [29]

Se observa que solo tres de los cuatro efectos principales son estadísticamente relevantes (temperatura, tiempo y tipo de alcohol), siendo la temperatura el efecto más importante, mientras que el efecto de la relación molar resultó no ser estadísticamente relevante.

Por otro lado, con respecto a las interacciones dobles solo resultaron ser significativas las interacciones BD, AB y AD siendo estas dos últimas menos significativas, por lo que será necesario corroborar este resultado con el análisis de varianza (ANOVA).

Cabe mencionar que las cuatro interacciones triples y la interacción cuádruple fueron calculadas de igual forma, pero no resultaron ser estadísticamente relevantes, su cálculo se muestra en el Anexo C.

*Efectos Estimados (Amberlyst-15)*



**Figura 5.13** Diagrama de Pareto (catalizador Amberlyst-15).

**5.3.2 Efecto de variables y sus interacciones**

Conociendo los factores que afectan la conversión, resulta importante conocer con mayor detalle esa influencia, es decir, saber la magnitud del cambio de la respuesta por efecto de cada uno de esos factores y sus interacciones. Para ello, los efectos estimados se muestran en forma tabular (tabla 5.13) o gráfica (figura 5.14).

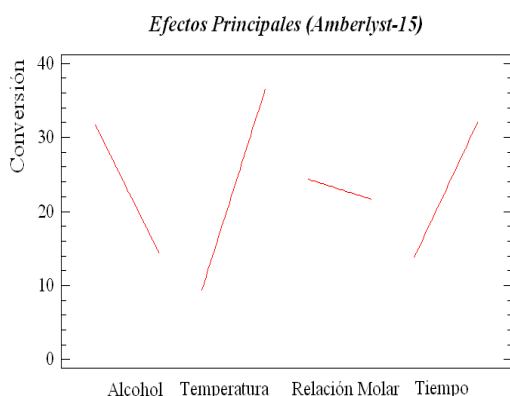
Analizando la tabla 5.12 y la figura 5.14, se confirman las observaciones realizadas con el diagrama de Pareto, ya que solo tres efectos principales resultan ser estadísticamente significativos, ya que como se observa en la figura 5.14 estas tres variables de entrada: temperatura, tipo de alcohol y tiempo tienen un efecto importante sobre el valor de la conversión. Se observa que en este caso el tipo de alcohol tiene un efecto negativo sobre la conversión de AO mientras que la temperatura y el tiempo tienen un efecto positivo sobre ella.

**Tabla 5.12** Efectos estimados para el diseño 2<sup>4</sup> (catalizador Amberlyst-15)

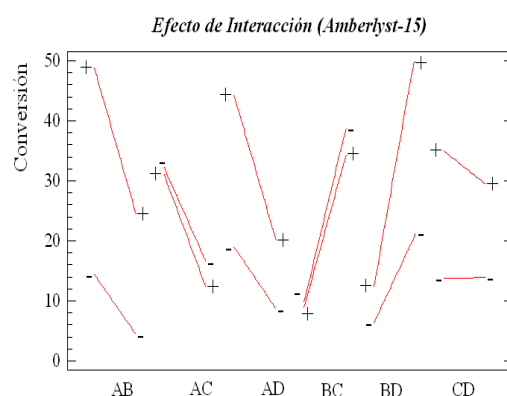
Estimated effects for Conversion		
average	=	22,995 +/- 1,16627
A:Alcohol	=	-17,2675 +/- 2,33253
B:Temperatura	=	27,23 +/- 2,33253
C:Relacion Molar	=	-2,7075 +/- 2,33253
D:Tiempo	=	18,3175 +/- 2,33253
AB	=	-7,2225 +/- 2,33253
AC	=	-1,54 +/- 2,33253
AD	=	-6,92 +/- 2,33253
BC	=	-1,7825 +/- 2,33253
BD	=	12,2625 +/- 2,33253
CD	=	-2,835 +/- 2,33253

Standard errors are based on total error with 5 d.f.

El efecto de la relación molar AO: Alcohol es mínimo debido al cambio tan pequeño que se observa en la figura 5.14 y el valor pequeño reportado en la tabla 5.12.



**Figura 5.14** Efectos principales (catalizador Amberlyst-15).



**Figura 5.15** Diagrama de efectos de interacciones dobles (catalizador Amberlyst-15).

En la figura 5.15 se pueden observar las seis interacciones dobles posibles, donde se encuentra que las interacciones AB, AD, BD y BC son importantes debido a la magnitud del cambio que producen en la conversión, aunque la última interacción (BC) había resultado ser estadísticamente insignificante en el diagrama de Pareto, pero antes de afirmar que si son o no efectos importantes será necesario analizar la tabla ANOVA.

### 5.3.3 Análisis de varianza (ANOVA)

Con la ayuda de la distribución F a un 95% de nivel de confianza, con 1 y 15 grados de libertad, tenemos que  $F=4.54$  <sup>[29]</sup>. Los valores de F mayores a este valor indican que los valores correspondientes tienen un efecto estadísticamente significativo.

Analizando la tabla 5.13, podemos decir que:

- Solo tres de los cuatro efectos principales son significativos, siendo la temperatura el más importante seguido por el tiempo y por último el tipo de alcohol. Tendencia observada en el diagrama de Pareto.
- Mientras que el valor que posee el efecto de la relación molar es menor al valor de F de 4.54, por lo que se considera como un efecto estadísticamente irrelevante.
- La interacción doble más importante resultó ser la BD, seguida en menor medida AB y AD; por otro lado se confirma que la interacción BC no es importante aunque parecía haberlo sido en el diagrama de interacciones.
- Es necesario realizar un análisis de varianza en el que se confirman cuales son en realidad los efectos significativos.

**Tabla 5.13** Tabla ANOVA para el diseño 2<sup>4</sup> (catalizador Amberlyst-15).

Analysis of Variance for Conversion					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Alcohol	1192,67	1	1192,67	54,80	0,0007
B:Temperatura	2965,89	1	2965,89	136,28	0,0001
C:Relacion Molar	29,3222	1	29,3222	1,35	0,2981
D:Tiempo	1342,12	1	1342,12	61,67	0,0005
AB	208,658	1	208,658	9,59	0,0270
AC	9,4864	1	9,4864	0,44	0,5383
AD	191,546	1	191,546	8,80	0,0313
BC	12,7092	1	12,7092	0,58	0,4792
BD	601,476	1	601,476	27,64	0,0033
CD	32,1489	1	32,1489	1,48	0,2785
Total error	108,814	5	21,7628		
Total (corr.)	6694,84	15			

R-squared = 98,3747 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 95,124 percent

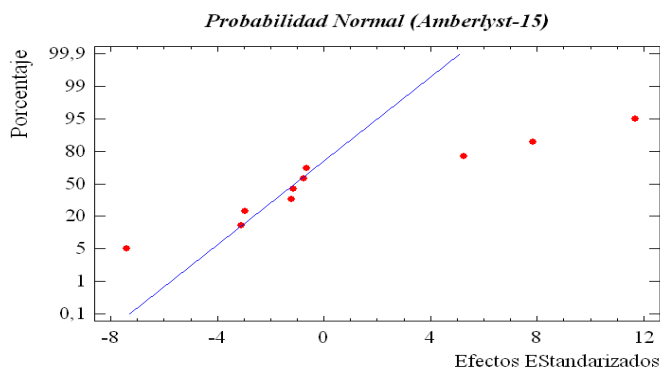
**En conclusión los efectos A, B, D y las interacciones BD, AB y AD son estadísticamente significativos en la esterificación de ácido oleico en presencia de Amberlyst-15 como catalizador.**

### 5.3.4 Gráfico de Daniel

El análisis de varianza es una manera formal de determinar cuáles efectos de un factor son distintos de cero. Sin embargo, existe otro método, llamado gráfico de probabilidad normal o gráfico de Daniel que es útil para evaluar la importancia de los efectos.

En la figura 5.16 se muestra que los efectos que son despreciables se distribuyen normalmente (N(0, σ<sup>2</sup>)) y tienden a ubicarse a lo largo de la línea recta, mientras que los efectos significativos tendrán medias distintas de cero y no se ubican en la línea recta, como lo son los tres efectos principales (A que posee un efecto negativo, B y D que tienen un efecto positivo sobre la conversión), así como la interacción doble BD.

Este método es útil para identificar los efectos que resultan ser los más importantes, pero no es muy claro para identificar a los efectos que son ligeramente significativos, como las otras dos interacciones dobles AB y AD que en el análisis de varianza se pudo corroborar que son significativas, pero que en este gráfico no es posible identificarlas claramente.



**Figura 5.16** Gráfico de Daniel (catalizador Amberlyst-15).

### 5.3.5 Modelo estadístico

**Tabla 5.14** Coeficientes de regresión para el diseño  $2^4$  (catalizador Amberlyst-15).

Regression coeffs. for Conversion	
constant	= 22,995
A:Alcohol	= -8,63375
B:Temperatura	= 13,615
C:Relacion Molar	= -1,35375
D:Tiempo	= 9,15875
AB	= -3,61125
AC	= -0,77
AD	= -3,46
BC	= -0,89125
BD	= 6,13125
CD	= -1,4175

La tabla 5.14 muestra los coeficientes de regresión que son utilizados en la ecuación que se ajusta mejor a los datos experimentales, obteniéndose la siguiente ecuación general para la conversión en función de todos los efectos estimados:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & 23.00 - 8,63*\text{Alcohol} + 13,62*\text{Temperatura} - \\ & 1,35*\text{Relacion Molar} + 9,16*\text{Tiempo} - 3,61*\text{Alcohol}*\text{Temperatura} - \\ & 0,77*\text{Alcohol}*\text{Relacion Molar} - 3,46*\text{Alcohol}*\text{Tiempo} - \\ & 0,89*\text{Temperatura}*\text{Relacion Molar} + 6,13*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} - \\ & 1,42*\text{Relacion Molar}*\text{Tiempo} \end{aligned} \quad (\text{Ec 5.3})$$

$$r_{corr} = \sqrt{0.9837} = 0.9918$$

De la ecuación anterior se pueden desprejar el efecto principal de la relación molar (C) y las interacciones dobles AC, BC y CD, debido a que no resultaron ser estadísticamente significantes, por lo que un modelo que solo incluye a los efectos estadísticamente relevantes se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & 23.00 - 8,63*\text{Alcohol} + 13,62*\text{Temperatura} + \\ & 9,16*\text{Tiempo} - 3,61*\text{Alcohol}*\text{Temperatura} - \\ & 3,46*\text{Alcohol}*\text{Tiempo} + 6,13*\text{Temperatura}*\text{Tiempo} \end{aligned} \quad (\text{Ec 5.4})$$

$$r_{corr} = \sqrt{0.9712} = 0.9855$$

Los valores codificados que toman los efectos principales (Alcohol, Temperatura y Tiempo) en la ecuación anterior se encuentran entre el intervalo de estudio  $-1 \leq 0 \leq +1$ .

La tabla 5.15 contiene información acerca del valor de la conversión generados al usar el modelo anterior. Esta tabla contiene el valor que fue registrado experimentalmente, la predicción de la conversión con el modelo y las últimas dos columnas corresponden a los límites (superior e inferior) al 95% de confianza para la respuesta media ajustada.

**Tabla 5.15** Resultados estimados para la conversión (catalizador Amberlyst-15).

Estimation Results for Conversion						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	30,21	31,7625	21,8193	41,7057		
2	2,35	4,975	-4,96821	14,9182		
3	10,74	9,64	-0,303211	19,5832		
4	2,97	4,605	-5,33821	14,5482		
5	7,41	6,575	-3,36821	16,5182		
6	37,92	40,6275	30,6843	50,5707		
7	74,73	70,4975	60,5543	80,4407		
8	25,13	30,1625	20,2193	40,1057		
9	17,88	19,78	9,83679	29,7232		
10	30,82	30,0475	20,1043	39,9907		
11	4,7	1,275	-8,66821	11,2182		
12	9,35	6,19	-3,75321	16,1332		
13	19,64	22,0	12,0568	31,9432		
14	17,64	14,1325	4,18929	24,0757		
15	64,74	64,7125	54,7693	74,6557		
16	11,69	10,9375	0,994289	20,8807		

Para verificar la validez del modelo estadístico que se ha obtenido, se planteó analizar aleatoriamente otros puntos que se localicen dentro del rango estudiado, por lo que se escogieron los siguientes puntos intermedios, que se muestran en la tabla 5.16:

**Tabla 5.16** Puntos adicionales (catalizador Amberlyst-15).

No.	A		B (°C)		C		D (min)		X <sub>Exp</sub> (%)	X <sub>Modelo</sub> (%)
	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (°C)	Valor Codific.	Valor Real	Valor Codific.	Valor Real (min)	(%)	(%)
1	0	EtOH	+1	60	-1	1 : 2	+1	90	44.57	51.90
2	0	EtOH	0	40	0	1 : 3	0	60	13.44	23.00
3	0	EtOH	+1	60	-0.5	1 : 2.5	+0.5	75	32.78	44.26

El resultado obtenido después del análisis de estos puntos intermedios fue poco satisfactorio, ya que todos los puntos estudiados resultaron estar por debajo de la conversión calculada mediante el uso del modelo estadístico. Esto tal vez se debe a que en este modelo se presupone que el cambio de la naturaleza del alcohol de Metanol a n-Propanol sigue el modelo lineal encontrándose el Etanol (0) en el medio de los valores codificados para Metanol (-1) y n-Propanol (+1), situación que no es cierta como se demuestra más adelante en el análisis del efecto del tipo de alcohol en la sección 5.4; donde se valoraron bajo las mismas condiciones diferentes tipos de alcohol, donde el resultado obtenido con Etanol no está en el centro de los valores experimentales obtenidos con Metanol y n-Propanol, sino que más bien se encuentra más acercado a los valores de n-Propanol; lo que explica porque el modelo estadístico no funciona adecuadamente para el caso de Etanol, y presenta un error al estimar los valores de conversión (tabla 5.16).

### 5.3.6 Gráfico de residuos

Como se observa en la figura 5.17 el modelo es correcto, ya que los residuos no muestran algún tipo de patrón obvio, tampoco se observa que estén relacionados con los valores de conversión ajustados mediante la ecuación que describe al modelo, y se puede determinar que los errores son independientes y por lo tanto los resultados arrojados del análisis de varianza pueden ser aceptados.

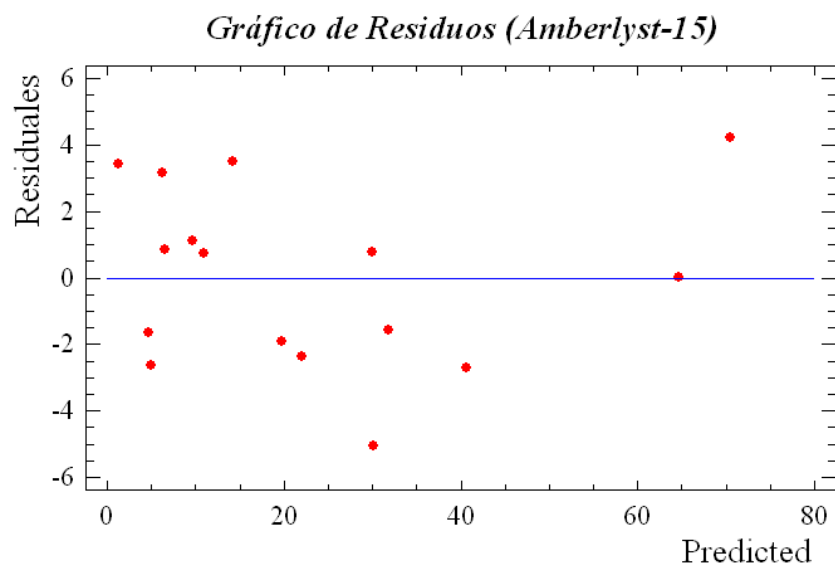


Figura 5.17 Gráfico de residuos (Amberlyst-15).

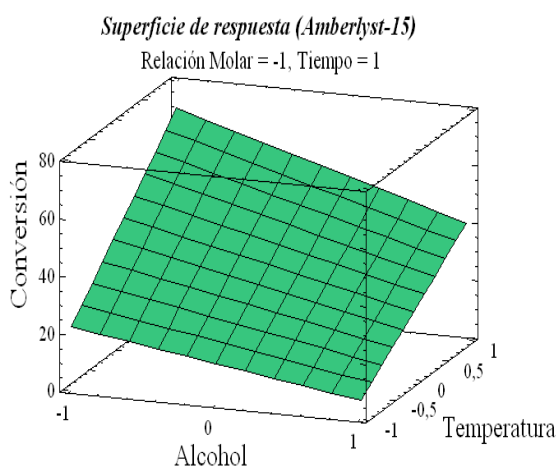
Además se puede observar que algunos de los residuales están por encima y otros por debajo de la línea que ajusta el modelo, lo que nos indica que nuestro modelo predice en buena manera el fenómeno que se está estudiando.

### 5.3.7 Gráficos de superficie de respuesta

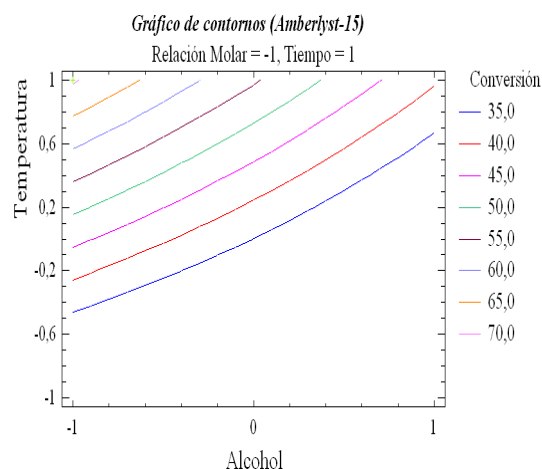
Por conveniencia, en las figuras 5.18 y 5.19 se han mantenido constantes los valores de los factores C y D (estableciéndolos RM en su nivel mínimo mientras que el tiempo en su nivel máximo, esto es RM 1:2 y 90 minutos, respectivamente), con esto fue posible analizar con más detalle la relación entre los factores y la conversión, y así determinar cuales son los puntos óptimos para este diseño de experimentos.

En las figura 5.18, se puede observar la superficie de respuesta para la esterificación del ácido oleico en presencia de Amberlyst-15 como catalizador, donde la temperatura tiene un efecto positivo sobre la conversión mientras que el tipo de alcohol tiene un efecto negativo, ya que al aumentar la temperatura hasta 60 °C (+1) y con metanol (-1), se obtienen los niveles máximos de conversión (alrededor del 70%)





**Figura 5.18** Superficie de respuesta para la conversión de AO (catalizador Amberlyst-15).



**Figura 5.19** Gráfico de contornos para la conversión de AO (catalizador Amberlyst-15).

Cuando se dice que el tipo de alcohol tiene un efecto negativo, se refiere a que cuando se utilizan alcoholes superiores al metanol (-1) como etanol (0) o propanol (+1), se obtienen conversiones menores.

Este efecto puede ser atribuido a que el catalizador Amberlyst-15 requiere de una activación previa que se realiza adecuadamente solo con Metanol debido a sus características físicas y químicas (molécula altamente polar y de cadena corta).

La figura 5.19 muestra las curvas de nivel que permite conocer cual es la conversión estimada por el modelo ajustado para cuando se requieren ciertas condiciones que no fueron probadas dentro del diseño de experimentos.

Con la figura 5.19 se puede identificar la conversión esperada si se decide trabajar con metanol (-1) a 40 °C (0) es aproximadamente del 45%, y así para cualquier punto experimental que se encuentre dentro del intervalo de estudio.

Por otro lado, la figura 5.19 muestra que la efectividad del catalizador Amberlyst-15 se ve seriamente afectada a bajas temperaturas y cuando se usan alcoholes superiores al metanol como etanol (0) y propanol (+1), por lo que se sugiere trabajar a temperaturas superiores a 30 °C y tratar de utilizar solamente metanol, ya que es el que permite obtener los niveles máximos de conversión.

Sin embargo, si se decide usar Etanol o n-Propanol se recomienda trabajar a temperaturas mayores de 50 °C pero menores de 100 °C ya que el punto de fusión del catalizador se encuentra alrededor de 120 °C.

Por último, el modelo ajustado permite conocer cuales son las condiciones óptimas de trabajo, que permiten obtener los valores de conversión más altos posibles (~70% de AO, tabla 5.17)

**Tabla 5.17 Puntos óptimos (catalizador Amberlyst-15).**

Optimize Response			
-----			
Goal: maximize Conversion			
Optimum value = 70,4975			
Factor	Low	High	Optimum
-----			
Alcohol	-1,0	1,0	-1,0
Temperatura	-1,0	1,0	1,0
Relacion Molar	-1,0	1,0	-1,0
Tiempo	-1,0	1,0	1,0

Las condiciones óptimas son:

- ❖ Alcohol: **Metanol**
- ❖ Temperatura: **60 °C**
- ❖ Relación molar AO:Alcohol **1:2**
- ❖ Tiempo de reacción: **90 minutos.**

Además, se puede observar que dos de los cuatro factores establecidos tienen un efecto positivo (temperatura y tiempo) sobre la variable de salida, ya que el punto óptimo de estos factores se encuentra en el nivel máximo de prueba (+1), es decir, que al utilizar en estos efectos su máximo nivel, obtendremos un valor de conversión mayor que si utilizáramos los niveles mínimos (-1) de estos efectos.

Por otro lado, los otros dos factores establecidos, tienen un efecto negativo (relación molar y tipo de alcohol) sobre la variable de salida, ya que el punto óptimo de estos factores se encuentra en el nivel mínimo de prueba (-1), es decir, que al utilizar en estos efectos su mínimo nivel, obtendremos un valor de conversión mayor que si utilizáramos los niveles máximos (+1) de estos efectos.

#### 5.4 Efecto del tipo de alcohol utilizado en la esterificación de AO

En esta sección se analizará la influencia que posee el tipo de alcohol sobre la conversión de AO para ambos catalizadores. Para este análisis se compararon los resultados obtenidos variando la naturaleza del alcohol bajo las siguientes condiciones: temperatura 60 °C, relación molar AO:Alcohol 1:2, tiempo de reacción 90 minutos. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la tabla 5.18

**Tabla 5.18** Conversión de AO obtenida con diferentes alcoholes en presencia de ácido sulfúrico y Amberlyst-15.

	Ácido Sulfúrico	Amberlyst-15
Tipo de Alcohol	X <sub>Exp</sub> (%)	X <sub>Exp</sub> (%)
Metanol	75.4	74.7
Etanol	81.0	44.6
n - Propanol	90.9	37.9
Isopropanol	62.0	7.1
n – Butanol	95.0	37.7
Ter – butanol	28.0	1.0

De la tabla 5.18 se puede observar lo siguiente:

- Analizando los alcoholes lineales, se tiene que con metanol se obtienen porcentajes de conversión similares para ambos catalizadores, mientras que para los demás existe una diferencia significativa, como lo es el caso del propanol que resulta ser muy bueno en catálisis homogénea mientras que en presencia de un catalizador heterogéneo no resulta ser tan bueno. Este efecto es debido a las múltiples diferencias en las propiedades físicas y químicas que posee cada uno de los catalizadores.
- Para las reacciones realizadas con ácido sulfúrico como catalizador se nota la siguiente tendencia para los alcoholes lineales: entre mayor es la cadena del alcohol, mayor es el porcentaje de conversión que se obtiene. Sin embargo, también debe considerarse que el metanol es el alcohol más económico, por lo que resulta ser una buena opción para la producción de biodiesel.
- Para el catalizador heterogéneo Amberlyst-15, se observa que en el caso de alcoholes lineales, la conversión disminuye mientras más grande es la cadena del alcohol. Además, se tiene una diferencia significativa entre el metanol y los otros alcoholes lineales, debido a los problemas que presentan alcoholes superiores para activar a la resina iónica.

Por lo que se puede recomendar utilizar solamente Metanol, que proporciona una mejor y rápida activación a la resina Amberlyst-15.

- Para ambos catalizadores, las conversiones logradas con los alcoholes propanol y butanol ramificados, resultaron ser significativamente menores que con los análogos lineales, debido al impedimento estérico que se produce por la estructura química que estos isómeros poseen, en comparación con la estructura lineal que permite una mayor interacción con el ácido oleico presente.

En general, por todo lo anterior, es recomendable utilizar solamente alcoholes que presenten una estructura química lineal y de cadena corta como metanol y etanol, lo que evitará problemas de impedimento estérico y disminuirá el costo en la producción de biodiesel, proporcionando así porcentajes considerables de conversión.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 6.1 se muestra la comparación para la esterificación de ácido oleico en presencia de un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico) y uno heterogéneo (Amberlyst-15).

**Tabla 6.1** *Tabla comparativa entre los catalizadores ácido sulfúrico y Amberlyst-15.*

	Acido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Amberlyst – 15
<b>Efectos significativos</b>	A: Tipo alcohol B: Temperatura C: Relación Molar D: Tiempo AB AD BC BD	A: Tipo alcohol B: Temperatura D: Tiempo AB AD BD
<b>Efectos no significativos</b>	AC DC	C: Relación Molar AC BC DC
<b>Efecto predominante</b>	Temperatura	Temperatura
<b>Máximo de conversión</b>	91 %	75 %
<b>Condiciones óptimas</b>	Propanol (+1) 60 °C (+1) RM 1 : 2 (+1) 90 minutos (+1)	Metanol (-1) 60 °C (+1) RM 1 : 2 (-1) 90 minutos (+1)
<b>Cantidad del catalizador, [H<sup>+</sup>] (mmol / exp)</b>	35.66	23.50

Con la información de la tabla 6.1 es posible concluir lo siguiente:

- El efecto del tipo de alcohol, temperatura y el tiempo resultaron ser significativos para ambos catalizadores, mientras que el efecto de la relación molar solo resultó ser significativo para el caso de la catálisis homogénea.
- En cuanto a las interacciones dobles se observa que las interacciones que involucran al efecto C (relación molar) resultaron ser irrelevantes para ambos catalizadores.
- El efecto predominante para la esterificación de ácido oleico tanto en presencia de un catalizador homogéneo como heterogéneo, resultó ser la temperatura; por lo que un

cambio en esta variable, por pequeño que este sea, repercutirá de manera importante en la conversión.

- Bajo los niveles de prueba elegidos para trabajar con ambos catalizadores, se pudo observar que el máximo nivel de conversión para la esterificación de ácido oleico en presencia del ácido sulfúrico se logra alrededor del 91%, mientras que para el catalizador homogéneo se tiene aproximadamente el 75%.

Este efecto se puede atribuir a la diferencia en la que ambos catalizadores interactúan y aceleran la velocidad de reacción entre el ácido oleico y el alcohol presente; esto es:

1. Los protones que posee el ácido sulfúrico se encuentran “libres” en toda la mezcla de reacción debido a que parcialmente con ayuda de la agitación se tiene una sola fase, lo que permite que la mayoría de estos protones entren en contacto con mayor facilidad con el ácido oleico.
  2. Mientras que para la resina de intercambio iónico (Amberlyst-15) es más difícil lograr esta interacción catalizador – ácido oleico por dos situaciones: el sitio de reacción se localiza en la superficie porosa de la resina, donde se encuentran los protones, por lo que la reacción se ve delimitada por el contacto entre el ácido oleico y la resina, aunado esto a la dificultad de tener dos fases; aunque estos problemas se tratan de minimizar con agitación.
- Con respecto a las condiciones óptimas de trabajo, se observa que se tienen para ambos catalizadores los mismos niveles óptimos para los efectos de temperatura, relación molar y tiempo (60°C, 1:2 y 90 minutos, respectivamente).

En cuanto al tipo de alcohol se tienen efectos antagónicos, ya que el nivel óptimo para ácido sulfúrico se tiene con propanol mientras que para Amberlyst-15 se tiene con metanol, por lo que resulta interesante analizar a estos dos alcoholes en los tres niveles óptimos antes mencionados para ambos catalizadores (tabla 6.2).

**Tabla 6.2** *Tabla comparativa de conversión entre alcoholes para ácido sulfúrico y Amberlyst-15, a 60 °C, RM 1:2 y 90 minutos.*

	Ácido Sulfúrico	Amberlyst – 15
MeOH	75.44 %	74.73 %
n-PrOH	90.94 %	37.92 %

En la tabla 6.2 se observa que las conversiones alcanzadas con metanol para ambos catalizadores son similares, mientras que para propanol resulta significativa la diferencia entre ambos catalizadores. Este efecto se atribuye al impedimento estérico producido por alcoholes de cadenas

largas (propanol), lo que impide un contacto adecuado entre el alcohol y el ácido oleico presente, y repercute en la disminución de la conversión, como se muestra para el caso de Amberlyst-15.

Este catalizador heterogéneo trabaja adecuadamente solo con metanol, ya que cuando se trabaja con alcoholes superiores pierde efectividad, debido a problemas de activación y de tamaño de cadena del alcohol, es decir, con metanol la activación resulta ser más rápida y efectiva que con otros alcoholes, probablemente por las características físicas y químicas del metanol (molécula altamente polar y de cadena corta).

Por lo anterior, es recomendable utilizar metanol para la reacción de esterificación de ácido oleico, ya que permite obtener considerables porcentajes de conversión para ambos tipos de catalizadores, aunque no hay que descartar alcoholes superiores al metanol para catalizadores homogéneos.

Por otro lado, es interesante analizar el caso de metanol, que a pesar que para ambos catalizadores se obtuvieron similares porcentajes de conversión, el catalizador heterogéneo resulta ser mayormente efectivo, teniendo en cuenta que la cantidad del Amberlyst-15 utilizado en las pruebas catalítica posee menos protones libres ( $23.50 \text{ mmol H}^+$ ) que el ácido sulfúrico ( $35.66 \text{ mmol H}^+$ ), es decir, la resina posee menor cantidad de protones, pero la interacción que logra el metanol al activar a la resina resulta ser muy buena (en comparación a la activación con propanol), lo que propicia que la mayor cantidad de los protones de la resina logren ser puestos en disposición para posteriormente reaccionar con el ácido oleico, por lo que la etapa de activación y adsorción del alcohol correspondiente es determinante en catalizadores heterogéneos.

El cálculo de la cantidad de protones libres en cada uno de los catalizadores se muestra en el Anexo B.

- En general, para ambos catalizadores (homogéneo y heterogéneo), con base en la tabla 5.18, es recomendable utilizar solamente alcoholes que presenten una estructura química lineal y de cadena corta como metanol y etanol, lo que evita problemas de impedimento estérico y disminuye el costo en la producción de biodiesel, proporcionando así porcentajes considerables de conversión.
- Además es importante resaltar que para el catalizador homogéneo (ácido sulfúrico), se cumplió que los niveles óptimos de estos cuatro efectos fueran los niveles máximos (+1) de cada uno, mientras que para el catalizador heterogéneo (Amberlyst – 15) resultó que los niveles óptimos de producción de biodiesel se logran cuando se tienen dos niveles máximos (temperatura y tiempo) y cuando se tienen dos niveles mínimos (tipo de alcohol y

relación molar). Por lo que se puede concluir que en los niveles máximos no necesariamente se obtendrán los máximos porcentajes de conversión.

- La resina de intercambio iónico (Amberlyst-15) previamente a su uso como catalizador, fue caracterizada mediante una valoración de efectos adsorptivos sobre la superficie a través de la isoterma de adsorción BET, obteniéndose así características físicas de este catalizador heterogéneo, como lo son el tamaño de poro, volumen adsorbido y su área superficial, y que concuerdan bien con las reportadas en la literatura (tabla 5.10).
- Por último, para cada tipo de catálisis se obtuvo un modelo estadístico, el cual es capaz de predecir adecuadamente el comportamiento de la conversión mediante los efectos principales que gobiernan la reacción de esterificación de ácido oleico.



## 7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo fue estudiada la reacción de esterificación de ácido oleico con diferentes alcoholes en condiciones de catálisis homogénea (ácido sulfúrico) y heterogénea (Amberlyst – 15).

Se realizó el diseño de experimentos y análisis estadístico para evaluar el efecto de las siguientes variables sobre la conversión de ácido oleico, así como sus interacciones:

- ❖ Naturaleza del alcohol
- ❖ Temperatura
- ❖ Relación molar AO : Alcohol
- ❖ Tiempo

Se encontró que en el caso del catalizador homogéneo, todas las variables tienen un efecto positivo sobre la conversión, por el contrario para el catalizador heterogéneo se tiene que la naturaleza del alcohol y la relación molar presentan un efecto negativo.

Siendo el n-Propanol el alcohol más adecuado para la catálisis homogénea, mientras que para la catálisis heterogénea es el Metanol. La temperatura de 60 °C y 90 minutos de reacción son las condiciones a las cuales se obtienen los mejores porcentajes de conversión para ambas catálisis.

**ANEXO A.** Especificaciones de biodiesel y diesel

Existen diferentes normativas tanto en la Unión Europea (EN) como en el ámbito americano (ASTM), así como los estándares brasileños (ANP) los cuales se encuentran basados en los estándares ASTM. Las especificaciones propuestas por estos comités para el uso del biodiesel se muestran la tabla 8.1.

**Tabla 8.1** Especificaciones internacionales para el uso de biodiesel (2003)<sup>[2]</sup>.

PROPERTIES	UNIT	Brazilian standard ANP 255	U.S. standard ASTM D- 6751	European standard EN 14214
Flash Point	(°C) min.	100	130	101
Water and sediments	(%-vol.) max.	0.05	0.05	-
Viscosity cin. 40°C	(mm <sup>2</sup> /s)	2.5 to 5.5	1.9to6.0	3.5 to 5.0
Sulphated Ashes	(%m/m) max	0.02	0.02	0.02
Sulphur	(%m/m)	0.0001	0.05	0.0001
Corrosivity to copper 3h – 50°C,	max.	1	3	1
Cetane number	min.	45	47	51
Carbon residue	(%m/m) max.	0.05	0.05	0.03
Acidity	(mg KOH/g) max	0.8	0.8	0.5
Free Glycerin	(%m/m) max.	0.02	0.02	0.02
Total Glycerin	(%m/m) max.	0.38	0.24	0.25
Distillation 95% of the recovered	(°C), max.	360	360 (90%rec.)	-
Specific mass at 20°C	(kg/m <sup>3</sup> )	850 – 900	0	860 to 900 at 15°C
Methanol or ethanol content	(%m/m) max.	0.5	-	0.2
Iodine value	max.	Annotate	-	120
Monoglycerides	(%m/m) max.	1.00	-	0.8
Diglycerides	(%m/m) max.	0.25	-	0.2
Triglycerides	(%m/m) max.	0.25	-	0.2
Alkaline metal content (Na + K)	(mg/kg) max.	10	-	5
Ca + Mg	(mg/kg)		----	5
Phosphor content	(mg/kg) max	10	----	10
Oxidation stability at 110°C	(h) min.	6	To be defined	6
Contaminants	(mg/kg) max.		----	24
Ester content	(%m/m) min.		----	97
Methyl Esters from linoleic acid	(%m/m) max.	-----	-----	12
Polyunsaturate (> 4 double bindings)	max.	-----	-----	1

En la tabla 8.2 se muestran las especificaciones para el uso de biodiesel puro (B100), según la norma americana ASTM D6751-07<sup>a</sup>, publicada en Marzo de 2007.

**Tabla 8.2** *Tabla de especificaciones para biodiesel B100. Norma ASTM D6751-07a, 2007<sup>[5]</sup>.*

Property	ASTM Method	Limits	Units
Calcium & Magnesium, combined	EN 14538	5 max	ppm (ug/g)
Flash Point (closed cup)	D 93	93 min.	Degrees C
Alcohol Control (One of the following must be met)			
1. Methanol Content	EN14110	0.2 Max	% volume
2. Flash Point	D93	130 Min	Degrees C
<b>Water &amp; Sediment</b>	<b>D 2709</b>	<b>0.05 max.</b>	<b>% vol.</b>
Kinematic Viscosity, 40 C	D 445	1.9 - 6.0	mm <sup>2</sup> /sec.
Sulfated Ash	D 874	0.02 max.	% mass
<b>Sulfur</b>			
<b>S 15 Grade</b>	<b>D 5453</b>	<b>0.0015 max. (15)</b>	<b>% mass (ppm)</b>
<b>S 500 Grade</b>	<b>D 5453</b>	<b>0.05 max. (500)</b>	<b>% mass (ppm)</b>
Copper Strip Corrosion	D 130	No. 3 max.	
Cetane	D 613	47 min.	
Cloud Point	D 2500	Report	Degrees C
Carbon Residue 100% sample	D 4530*	0.05 max.	% mass
Acid Number	D 664	0.50 max.	mg KOH/g
Free Glycerin	D 6584	0.020 max.	% mass
Total Glycerin	D 6584	0.240 max.	% mass
Phosphorus Content	D 4951	0.001 max.	% mass
Distillation, T90 AET	D 1160	360 max.	Degrees C
Sodium/Potassium, combined	EN 14538	5 max	ppm
<b>Oxidation Stability</b>	<b>EN 14112</b>	<b>3 min</b>	<b>hours</b>
<b>Workmanship</b>	<b>Free of undissolved water, sediment, &amp; suspended matter</b>		
<b>BOLD = BQ-9000 Critical Specification Testing Once Production Process Under Control</b>			

\* The carbon residue shall be run on the 100% sample.

En la tabla 8.3, la comparación de biodiesel con respecto al diesel. De ella se pueden concluir lo siguiente:

- La densidad y la viscosidad cinemática aumentan notablemente respecto al diesel.
- El punto de fusión es más favorable para el diesel frente al biodiesel.
- El índice de cetano, que tiene que ver con el funcionamiento de los motores es superior en el biodiesel respecto al diesel. Esta diferencia se hace más notable cuando el biodiesel contiene una mayor cantidad de ácidos grasos saturados.
- El punto de inflamación del biodiesel es muy superior al del diesel, por lo que garantiza un manejo mucho más seguro en el manipuleo y almacenaje.

- El biodiesel no contiene azufre debido a su origen en grasas y aceites vegetales que no poseen en su estructura química azufre.
- El poder calorífico no se modifica notablemente, aunque es menor en el biodiesel.

**Tabla 8.3** *Tabla comparativa de especificaciones para diesel y biodiesel.*

Parámetro	Norma	Unidades	UNE EN 590*	<i>Limite</i>
			Diesel #2	<i>CEN/TC 19**</i> <i>Biodiesel</i>
Densidad (15°C)	EN ISO 12185	g/cm <sup>3</sup>	0.820-0.845	0.860-0.900
Viscosidad Cinemática 40°C	EN ISO 3104	cSt	2.0-4.5	3.5-5.0
Punto Inflamación	EN 22719 <i>ISO/CD 3679</i>	°C	55 min.	101 min.
Azufre	EN ISO 14596	ppm	350 máx.	10 máx.
Residuo Carbonoso(10%)	EN ISO 10370	%	0.30 máx.	0.30 máx.
Contaminación Total	EN 12662	ppm	24 máx.	24 máx.
Agua	EN ISO 12937	ppm	200 máx.	500 max.
Corrosión al cobre	EN ISO 2160	-	Clase 1	Clase 1
Cenizas Sulfatadas	EN ISO 6245 <i>ISO 3987</i>	%	0.01 máx.	0.02 máx.
Estabilidad Oxidación	EN ISO 12205 <i>prEN 14112</i>	mg/l	25 máx.	6 h min.
Número de Cetano	EN ISO 5165	-	51 min.	51 min.
Índice de Cetano	EN ISO 4264	-	46 min.	

\* Límites Julio 2000

\*\* Límites Mayo 2001

**A N E X O B.** Cálculos de conversión de AO y de la concentración del catalizador (mmol H<sup>+</sup>)

Cálculo de conversión para la esterificación de ácido oleico en presencia de un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico).

**EXPERIMENTO 13**

Condiciones experimentales:

Alcohol	Temperatura	Relación Molar	Tiempo	Agitación
Propanol	60 °C	1 : 2	90 min.	3.5

**Titulación # 1:**

$$\% FFA_1 = \frac{1.2mL * 1N * 27.324}{3.5133g} = 9.33\%$$

$$X_1 = 100 - \% FFA_1 = 100 - 9.33 = 90.67\%$$

**Titulación # 2:**

$$\% FFA_2 = \frac{1.1mL * 1N * 27.324}{3.5158g} = 8.55\%$$

$$X_2 = 100 - \% FFA_2 = 100 - 8.55 = 91.45\%$$

**Titulación # 3:**

$$\% FFA_3 = \frac{1.2mL * 1N * 27.324}{3.5271g} = 9.30\%$$

$$X_3 = 100 - \% FFA_3 = 100 - 9.30 = 90.70\%$$

**Conversión promedio:**

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3} = \frac{90.67 + 91.45 + 90.70}{3}$$

$$\bar{x} = 90.94\%$$

Cálculo de conversión para la esterificación de ácido oleico en presencia de un catalizador heterogéneo (Amberlyst – 15).

**EXPERIMENTO 34**

Condiciones experimentales:

Alcohol	Temperatura	Relación Molar	Tiempo	Agitación
Metanol	60 °C	1 : 2	90 min.	3.5

**Cantidad catalizador**

5.0016 g

**Titulación # 1:**

Cálculo de porcentaje de ácidos libres iniciales a tiempo t = 0.

$$\% FFA_i = \frac{11.8mL * 1N * 27.324}{3.5242g} = 91.49\%$$

**Titulación # 2:**

$$\% FFA_1 = \frac{3.0mL * 1N * 27.324}{3.5326g} = 23.20\%$$

$$X_1 = \left( \frac{\% FFA_i - \% FFA_1}{\% FFA_i} \right) = \left( \frac{91.49 - 23.20}{91.49} \right) * 100 = 74.64\%$$

**Titulación # 3:**

$$\% FFA_2 = \frac{3.0mL * 1N * 27.324}{3.5325g} = 23.05\%$$

$$X_2 = \left( \frac{\% FFA_i - \% FFA_2}{\% FFA_i} \right) = \left( \frac{91.49 - 23.05}{91.49} \right) * 100 = 74.81\%$$

**Conversión promedio:**

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2}{2} = \frac{74.64 + 74.81}{2}$$

$$\bar{x} = 74.73\%$$

Cálculo de cantidad de protones libres (H<sup>+</sup>) para la esterificación de ácido oleico en presencia de un catalizador homogéneo (ácido sulfúrico) y uno heterogéneo (Amberlyst – 15) se muestra a continuación.

• **Catalizador homogéneo**

$$0.97 \text{ mL } H_2SO_4 * \left( \frac{1.84 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \right) * \left( \frac{98 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \right) = 1.749 \text{ g } H_2SO_4$$

$$1.749 \text{ g } H_2SO_4 * \left( \frac{1 \text{ mol}}{98.08 \text{ g}} \right) = 0.01783 \text{ mol } H_2SO_4 = 17.83 \text{ mmol } H_2SO_4$$

Cada mol  $H_2SO_4$  tiene dos protones, por lo que:

$$17.83 \text{ mmol } H_2SO_4 * \left( \frac{2H^+}{1 \text{ molécula } H_2SO_4} \right) = 35.66 \text{ mmol } H^+$$

• **Catalizador heterogéneo**

El catalizador Amberlyst – 15 seco contiene 4.7 meq / g (tabla 8.5), por lo que la cantidad de protones ácidos presentes se calcula de la siguiente manera, considerando que se utilizan 5g de catalizador para cada tratamiento experimental:

$$\frac{4.7 \text{ meq}}{1 \text{ g}} * 5 \text{ g} = 23.5 \text{ meq} * \left( \frac{1 \text{ mmol } H^+}{1 \text{ meq}} \right) = 23.5 \text{ mmol } H^+$$

**A N E X O C.** Memoria de cálculo diseño factorial  $2^4$

❖ **Catálisis Homogénea**

Cálculo de los efectos para un diseño factorial  $2^4$  para el ácido sulfúrico con la ayuda de la tabla de signos (tabla 8.4), y donde los niveles mínimos y máximos se muestran en la tabla 8.5.

**Tabla 8.4** Tabla de signos (catálisis homogénea).

A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD	X
-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	24,45
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	32,44
-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	38,72
1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	58,09
-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	30,45
1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	43,14
-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	55,93
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	80,56
-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	38,64
1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	38,22
-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	60,70
1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	76,48
-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	49,18
1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	52,42
-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	75,44
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,94
															<b>52,86</b>

**Tabla 8.5** Niveles máximos y mínimos para cada efecto (catálisis homogénea).

	A	B	C	D
Nivel	Tipo Alcohol	Temperatura (° C)	RM	Tiempo (min)
<b>Mínimo (-1)</b>	MeOH	20	1 : 1	30
<b>Máximo (+1)</b>	n-PrOH	60	1 : 2	90

En el diseño factorial  $2^4$  para el catalizador homogéneo ( $H_2SO_4$ ) se pueden estudiar en total los  $(2^4 - 1) = 15$  efectos siguientes:

$$\binom{4}{1} = 4, \text{ Efectos Principales}$$

$$\binom{4}{2} = \frac{k(k-1)}{2} = \frac{4(4-1)}{2} = 6, \text{ Interacciones Dobles}$$

$$\binom{4}{3} = \frac{k!}{3!(k-3)!} = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4, \text{ Interacciones Triples}$$



$$\binom{4}{4} = 1, \text{ Interacción Cuádruple}$$

Para el cálculo de los efectos principales e interacciones es necesario utilizar la tabla de signos (tabla 8.4); dichos efectos se calculan matemáticamente como la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su nivel alto (+1) y la respuesta media observada en su nivel bajo (-1). Así se calculan los efectos como se muestra a continuación:

### 1. Efectos principales

$$A = \frac{X_2 + X_4 + X_6 + X_8 + X_{10} + X_{12} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_3 + X_5 + X_7 + X_9 + X_{11} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$A = \frac{32.44 + 58.09 + 43.14 + 80.56 + 38.22 + 76.48 + 52.42 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 38.72 + 30.45 + 55.93 + 38.64 + 60.70 + 49.18 + 75.44}{8}$$

$$A = \frac{472.29}{8} - \frac{373.51}{8} = 59.13 - 46.69 = 12.44$$

$$B = \frac{X_3 + X_4 + X_7 + X_8 + X_{11} + X_{12} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_5 + X_6 + X_9 + X_{10} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$B = \frac{38.72 + 58.09 + 55.93 + 80.56 + 60.70 + 76.48 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 32.44 + 30.45 + 43.14 + 38.64 + 38.22 + 49.18 + 52.42}{8}$$

$$B = \frac{536.86}{8} - \frac{308.94}{8} = 67.11 - 38.62 = 28.49$$

$$C = \frac{X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}}{8}$$

$$C = \frac{30.45 + 43.14 + 55.93 + 80.56 + 49.18 + 52.42 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 32.44 + 38.72 + 58.09 + 38.64 + 38.22 + 60.70 + 76.48}{8}$$

$$C = \frac{478.06}{8} - \frac{367.74}{8} = 59.76 - 45.97 = 13.79$$

$$D = \frac{X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 + X_8}{8}$$

$$D = \frac{38.64 + 38.22 + 60.70 + 76.48 + 49.18 + 52.42 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 32.44 + 38.72 + 58.09 + 30.45 + 43.14 + 55.93 + 80.56}{8}$$

$$D = \frac{482.02}{8} - \frac{363.78}{8} = 60.25 - 45.47 = 14.78$$

Es importante mencionar que al calcular los efectos principales de esta manera, permite obtener la información necesaria para realizar el gráfico de efectos principales (figura 5.2), donde los valores medios obtenidos para el nivel máximo y mínimo corresponden a los dos puntos utilizados en este gráfico.

Por ejemplo, para el efecto D (tiempo) se tienen que el punto en el nivel máximo (+1) es 60.25% y el punto en el nivel mínimo (-1) es 45.47% de conversión, ver figura 5.2.

## 2. Interacciones dobles

$$AB = \frac{X_1 + X_4 + X_5 + X_8 + X_9 + X_{12} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_3 + X_6 + X_7 + X_{10} + X_{11} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$AB = \frac{24.45 + 58.09 + 30.45 + 80.56 + 38.64 + 76.48 + 49.18 + 90.94}{8} - \frac{32.44 + 38.72 + 43.14 + 55.93 + 38.22 + 60.70 + 52.42 + 75.44}{8}$$

$$AB = \frac{448.79}{8} - \frac{397.01}{8} = 56.01 - 49.64 = 6.37$$

$$AC = \frac{X_1 + X_3 + X_6 + X_8 + X_9 + X_{11} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_4 + X_5 + X_7 + X_{10} + X_{12} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$AC = \frac{24.45 + 38.72 + 43.14 + 80.56 + 38.64 + 60.70 + 52.42 + 90.94}{8} - \frac{32.44 + 58.09 + 30.45 + 55.93 + 38.22 + 76.48 + 49.18 + 75.44}{8}$$

$$AC = \frac{429.57}{8} - \frac{416.23}{8} = 53.60 - 52.03 = 1.57$$

$$AD = \frac{X_1 + X_3 + X_5 + X_7 + X_{10} + X_{12} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_4 + X_6 + X_8 + X_9 + X_{11} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$AD = \frac{24.45 + 38.72 + 30.45 + 55.93 + 38.22 + 76.48 + 52.42 + 90.94}{8} - \frac{32.44 + 58.09 + 43.14 + 80.56 + 38.64 + 60.70 + 49.18 + 75.44}{8}$$

$$AD = \frac{407.61}{8} - \frac{438.19}{8} = 50.95 - 54.67 = -3.72$$

$$BC = \frac{X_1 + X_2 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BC = \frac{24.45 + 32.44 + 55.93 + 80.56 + 38.64 + 38.22 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{38.72 + 58.09 + 30.45 + 43.14 + 60.70 + 76.48 + 49.18 + 52.42}{8}$$

$$BC = \frac{436.62}{8} - \frac{409.18}{8} = 54.58 - 51.15 = 3.43$$

$$BD = \frac{X_1 + X_2 + X_5 + X_6 + X_{11} + X_{12} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_3 + X_4 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BD = \frac{24.45 + 32.44 + 30.45 + 43.14 + 60.70 + 76.48 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{38.72 + 58.09 + 55.93 + 80.56 + 38.64 + 38.22 + 49.18 + 52.42}{8}$$

$$BD = \frac{434.04}{8} - \frac{411.76}{8} = 54.26 - 51.47 = 2.79$$

$$CD = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}}{8}$$

$$CD = \frac{24.45 + 32.44 + 38.72 + 58.09 + 49.18 + 52.42 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{30.45 + 43.14 + 55.93 + 80.56 + 38.64 + 38.22 + 60.70 + 76.48}{8}$$

$$CD = \frac{421.68}{8} - \frac{424.12}{8} = 52.71 - 53.02 = -0.31$$

**3. Interacciones triples**

$$ABC = \frac{X_2 + X_3 + X_5 + X_8 + X_{10} + X_{11} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_4 + X_6 + X_7 + X_9 + X_{12} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABC = \frac{32.44 + 38.72 + 30.45 + 80.56 + 38.22 + 60.70 + 49.18 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 58.09 + 43.14 + 55.93 + 38.64 + 76.48 + 52.42 + 75.44}{8}$$

$$ABC = \frac{421.21}{8} - \frac{424.59}{8} = 52.75 - 53.07 = -0.32$$

$$ABD = \frac{X_2 + X_3 + X_6 + X_7 + X_9 + X_{12} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_4 + X_5 + X_8 + X_{10} + X_{11} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABD = \frac{32.44 + 38.72 + 43.14 + 55.93 + 38.64 + 76.48 + 49.18 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 58.09 + 30.45 + 80.56 + 38.22 + 60.70 + 52.42 + 75.44}{8}$$

$$ABD = \frac{425.47}{8} - \frac{420.33}{8} = 53.08 - 52.54 = 0.54$$

$$ACD = \frac{X_2 + X_4 + X_5 + X_7 + X_9 + X_{11} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_3 + X_6 + X_8 + X_{10} + X_{12} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$ACD = \frac{32.44 + 58.09 + 30.45 + 55.93 + 38.64 + 60.70 + 52.42 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 38.72 + 43.14 + 80.56 + 38.22 + 76.48 + 49.18 + 75.44}{8}$$

$$ACD = \frac{419.61}{8} - \frac{426.19}{8} = 52.45 - 53.37 = -0.92$$

$$BCD = \frac{X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_9 + X_{10} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_7 + X_8 + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BCD = \frac{38.72 + 58.09 + 30.45 + 43.14 + 38.64 + 38.22 + 75.44 + 90.94}{8} - \frac{24.45 + 32.44 + 55.93 + 80.56 + 60.70 + 76.48 + 49.18 + 52.42}{8}$$

$$BCD = \frac{413.64}{8} - \frac{432.16}{8} = 51.71 - 54.02 = -2.32$$

**4. Interacción cuádruple**

5.

$$ABCD = \frac{X_1 + X_4 + X_6 + X_7 + X_{10} + X_{11} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_3 + X_5 + X_8 + X_9 + X_{12} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABCD = \frac{24.45 + 58.09 + 43.14 + 55.93 + 38.22 + 60.70 + 49.18 + 90.94}{8} - \frac{32.44 + 38.72 + 30.45 + 80.56 + 38.64 + 76.48 + 52.42 + 75.44}{8}$$

$$ABCD = \frac{420.65}{8} - \frac{425.15}{8} = 52.58 - 53.03 = -0.45$$

En la tabla 8.6 se observan los valores estimados mediante la ayuda de software *Statgraphics plus version 4.0*, para los 16 efectos antes calculados, donde se observa que en efecto las cuatro interacciones triples y la interacción cuádruple no son estadísticamente significativas.

**Tabla 8.6** Efectos estimados para el diseño  $2^4$  (catalizador  $H_2SO_4$ ).

Estimated effects for Conversion	
average	= 52,8563
A:Alcohol	= 12,44
B:Temperatura	= 28,5025
C:Relacion Molar	= 13,8025
D:Tiempo	= 14,7925
AB	= 6,38
AC	= 1,575
AD	= -3,705
BC	= 3,4175
BD	= 2,7725
CD	= -0,3175
ABC	= -0,33
ABD	= 0,525
ACD	= -0,94
BCD	= -2,3025
ABCD	= -0,445

No degrees of freedom left to estimate standard errors.

❖ **Catálisis Heterogénea**

Cálculo de los efectos para un diseño factorial 2<sup>4</sup> para catalizador Amberlyst-15 con la ayuda de la tabla de signos (tabla 8.7), y donde los niveles mínimos y máximos se muestran en la tabla 8.8.

**Tabla 8.7** *Tabla de signos (catálisis heterogénea).*

A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD	X
-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	9.35
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	2.97
-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	25.13
1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	17.64
-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	10.74
1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	2.35
-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	30.82
1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	11.69
-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	19.64
1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	7.41
-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	74.73
1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	37.92
-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	17.88
1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	4.70
-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	64.74
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30.21
															<b>23.00</b>

**Tabla 8.8** *Niveles máximos y mínimos para cada efecto (catálisis heterogénea).*

	A	B	C	D
Nivel	Tipo Alcohol	Temperatura (° C)	RM	Tiempo (min)
Mínimo (-1)	MeOH	20	1 : 2	30
Máximo (+1)	n-PrOH	60	1 : 4	90

Para el cálculo de los efectos principales e interacciones es necesario utilizar la tabla de signos (tabla 8.7); dichos efectos se calculan matemáticamente como la diferencia entre la respuesta media observada cuando tal factor estuvo en su nivel alto (+1) y la respuesta media observada en su nivel bajo (-1).

**1. Efectos principales**

$$A = \frac{X_2 + X_4 + X_6 + X_8 + X_{10} + X_{12} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_3 + X_5 + X_7 + X_9 + X_{11} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$A = \frac{114.89}{8} - \frac{253.03}{8} = 14.36 - 31.63 = -17.27$$

$$B = \frac{X_3 + X_4 + X_7 + X_8 + X_{11} + X_{12} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_5 + X_6 + X_9 + X_{10} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$B = \frac{292.88}{8} - \frac{75.04}{8} = 36.61 - 9.38 = 27.23$$

$$C = \frac{X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}}{8}$$

$$C = \frac{173.13}{8} - \frac{194.79}{8} = 21.64 - 24.35 = -2.71$$

$$D = \frac{X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 + X_8}{8}$$

$$D = \frac{257.23}{8} - \frac{110.69}{8} = 32.15 - 13.83 = 18.32$$

Es importante mencionar que el calcular los efectos principales de esta manera, permite obtener la información necesaria para realizar el gráfico de efectos principales (figura 5.14), donde los valores medios obtenidos para el nivel máximo y mínimo corresponden a los dos puntos utilizados en este gráfico.

Por ejemplo, para el efecto B (temperatura) se tienen que el punto en el nivel máximo (+1) es 36.61% y el punto en el nivel mínimo (-1) es 9.38% de conversión, ver figura 5.14.

## 2. Interacciones dobles

$$AB = \frac{X_1 + X_4 + X_5 + X_8 + X_9 + X_{12} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_3 + X_6 + X_7 + X_{10} + X_{11} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$AB = \frac{155.07}{8} - \frac{212.85}{8} = 19.38 - 26.61 = -7.23$$

$$AC = \frac{X_1 + X_3 + X_6 + X_8 + X_9 + X_{11} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_4 + X_5 + X_7 + X_{10} + X_{12} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$AC = \frac{177.80}{8} - \frac{190.12}{8} = 22.23 - 23.77 = -1.54$$

$$AD = \frac{X_1 + X_3 + X_5 + X_7 + X_{10} + X_{12} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_4 + X_6 + X_8 + X_9 + X_{11} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$AD = \frac{156.28}{8} - \frac{211.64}{8} = 19.54 - 26.46 = -6.92$$

$$BC = \frac{X_1 + X_2 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BC = \frac{176.83}{8} - \frac{191.09}{8} = 22.10 - 23.89 = -1.79$$

$$BD = \frac{X_1 + X_2 + X_5 + X_6 + X_{11} + X_{12} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_3 + X_4 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BD = \frac{233.01}{8} - \frac{134.91}{8} = 29.13 - 16.86 = 12.27$$

$$CD = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12}}{8}$$

$$CD = \frac{172.62}{8} - \frac{195.30}{8} = 21.58 - 24.41 = -2.83$$

### 3. Interacciones triples

$$ABC = \frac{X_2 + X_3 + X_5 + X_8 + X_{10} + X_{11} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_4 + X_6 + X_7 + X_9 + X_{12} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABC = \frac{180.76}{8} - \frac{187.16}{8} = 22.60 - 23.40 = -0.80$$

$$ABD = \frac{X_2 + X_3 + X_6 + X_7 + X_9 + X_{12} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_4 + X_5 + X_8 + X_{10} + X_{11} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABD = \frac{166.92}{8} - \frac{201.00}{8} = 20.87 - 25.13 = -4.26$$

$$ACD = \frac{X_2 + X_4 + X_5 + X_7 + X_9 + X_{11} + X_{14} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_3 + X_6 + X_8 + X_{10} + X_{12} + X_{13} + X_{15}}{8}$$

$$ACD = \frac{191.45}{8} - \frac{176.47}{8} = 23.93 - 22.06 = 1.87$$



$$BCD = \frac{X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_9 + X_{10} + X_{15} + X_{16}}{8} - \frac{X_1 + X_2 + X_7 + X_8 + X_{11} + X_{12} + X_{13} + X_{14}}{8}$$

$$BCD = \frac{177.86}{8} - \frac{190.06}{8} = 22.23 - 23.76 = -1.53$$

**4. Interacción cuádruple**

$$ABCD = \frac{X_1 + X_4 + X_6 + X_7 + X_{10} + X_{11} + X_{13} + X_{16}}{8} - \frac{X_2 + X_3 + X_5 + X_8 + X_9 + X_{12} + X_{14} + X_{15}}{8}$$

$$ABCD = \frac{190.39}{8} - \frac{177.53}{8} = 23.80 - 22.19 = 1.61$$

En la tabla 8.9 se observan los valores estimados mediante la ayuda de software *Statgraphics plus version 4.0*, para los 16 efectos antes calculados, donde se observa que en efecto las cuatro interacciones triples y la interacción cuádruple no son estadísticamente significativas.

**Tabla 8.9** Efectos estimados para el diseño  $2^4$  (catalizador Amberlyst-15).

Estimated effects for Conversion	
average	= 22,995
A:Alcohol	= -17,2675
B:Temperatura	= 27,23
C:Relacion Molar	= -2,7075
D:Tiempo	= 18,3175
AB	= -7,2225
AC	= -1,54
AD	= -6,92
BC	= -1,7825
BD	= 12,2625
CD	= -2,835
ABC	= -0,8
ABD	= -4,26
ACD	= 1,8725
BCD	= -1,525
ABCD	= 1,6075

No degrees of freedom left to estimate standard errors.

❖ **Análisis de Varianza**

Para investigar cuáles de los efectos son significativos se procede a probar las hipótesis para cada uno de los factores posibles en este diseño:

$$\begin{array}{lll}
 H_o : \text{Efecto } A = 0 & H_o : \text{Efecto } B = 0 & H_o : \text{Efecto } D = 0 \\
 H_A : \text{Efecto } A \neq 0 & H_A : \text{Efecto } B \neq 0 & H_A : \text{Efecto } D \neq 0 \\
 \dots & & \\
 H_o : \text{Efecto } AB = 0 & H_o : \text{Efecto } AC = 0 & H_o : \text{Efecto } CD = 0 \\
 H_A : \text{Efecto } AB \neq 0 & H_A : \text{Efecto } AC \neq 0 & H_A : \text{Efecto } CD \neq 0
 \end{array}$$

A continuación en la Tabla 8.10 se muestra de manera general la forma de calcular las sumas de cuadrados y sus grados de libertad para un diseño factorial  $2^k$ :

**Tabla 8.10 ANOVA en general para el diseño factorial  $2^k$  [24].**

<b>FV</b>	<b>SC</b>	<b>GL</b>	<b>CM</b>	<b>F<sub>o</sub></b>
Ef. A	SC <sub>A</sub>	a-1	CM <sub>A</sub>	CM <sub>A</sub> / CM <sub>E</sub>
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ef. K	SC <sub>K</sub>	k-1	CM <sub>K</sub>	CM <sub>K</sub> / CM <sub>E</sub>
Ef. AB	SC <sub>AB</sub>	(a-1)(b-1)	CM <sub>AB</sub>	CM <sub>AB</sub> / CM <sub>E</sub>
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ef. (K-1)K	SC <sub>(K-1)K</sub>	(l-1)(k-1)	CM <sub>(K-1)K</sub>	CM <sub>(K-1)K</sub> / CM <sub>E</sub>
Ef. ABC	SC <sub>ABC</sub>	(a-1)(b-1)(c-1)	CM <sub>ABC</sub>	CM <sub>ABC</sub> / CM <sub>E</sub>
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ef. (K-2)(K-1)K	SC <sub>(K-2)(K-1)K</sub>	(m-1)(l-1)(k-1)	CM <sub>(K-2)(K-1)K</sub>	CM <sub>(K-2)(K-1)K</sub> / CM <sub>E</sub>
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ef. AB...K	SC <sub>AB...K</sub>	(a-1)(b-1)...(k-1)	CM <sub>AB...K</sub>	CM <sub>AB...K</sub> / CM <sub>E</sub>
Error	SC <sub>E</sub>	abc...k(n-1)	CM <sub>E</sub>	
<b>Total</b>	<b>SC<sub>T</sub></b>	<b>(abc...kn)-1</b>		

**9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] López Díaz, M. A. *El biodiesel: una alternativa al transporte*. Editorial Madu, 1ª edición. España, 2005.
- [2] Estudio de la Secretaria de Energía (SENER). *Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México*. México, Noviembre 2006.
- [3] Pinto, A.C.; Guarieiro, L.; Rezende, M. J.; Ribeiro, N.; Torres, E.; Lopes, W.; Pereira, P.; Andrade, J. *Biodiesel: An overview*. J. Braz. Chem. Soc., vol. 16 (2005), No. 6B, pp 1313 – 1330.
- [4] Ma, F.; Hanna, M. A. *Biodiesel production: a review*. Bioresource Techn., vol. 70 (1999), pp. 1 -15.
- [5] *Standar especification for biodiesel fuel (B100) distillate fuels*. ASTM D 6751 – 02.
- [6] Orjuela, A.; Leiva, F.; Boyacá, L. A.; Rodriguez, G.; Carballo, L. M. *A study of butyl acetate synthesis. 4 – reaction kinetics*. Ingeniería e investigación, Univeridad Nacional de Colombia, Bogotá, vol. 24, 2005, pp 50 – 60.
- [7] Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*. Bioresource Techn., vol. 98 (2007), pp 1724 – 1733.
- [8] Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Optimisation of integrated biodiesel production. Part II. A study of the material balance*. Bioresource Techn., vol. 98 (2007), pp 1754 – 1761.
- [9] López, D.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwing Jr, J. G. *Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature*. J. Catal., vol. 247 (2007), pp. 43 – 50.
- [10] Orjuela, A.; Leiva, F.; Boyacá, A.; Rodríguez, G.; Carballo, L. *Estudio de adsorción sobre resinas de intercambio en sistemas reactivos*. XXII IACChE (CIIQ) 2006 / V CAIQ.
- [11] Coutinho, F.; Rezendes, S. M. *Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts*. Euro. Polym. J., vol. 40 (2004), pp 1525 – 1532.
- [12] Malatov, Y.; Sheintuch, M. *Catalytic fibers and cloths. Review*. Appl. Catal. A, vol. 231 (2002), pp 1 -16.
- [13] Harmer, M.; Sun, Q. *Solid acid catalysis using ion-exchange resins*. Appl. Catal. A, vol. 221 (2001), pp 45 – 62.
- [14] Corain, B. *Catalysis and polymer networks – the role of morphology and molecular accessibility*. J. Mol. Catal. A, vol. 177 (2001), pp 3 – 20.
- [15] Anasthas, H.; Gaikar, V. *Adsorption of acetic acid on ion-exchange resins in non-aqueous conditions*. React. Funct. Polym., vol. 47 (2001), pp 23–35.
- [16] Chung-Sung, T.; Wen-Tzong, L. *Liquid-phase esterification of propionic acid with n-Butanol*. Ing. Eng. Chem. Res., vol. 40 (2001), pp 3281 – 3286.
- [17] Goodwin Jr., J. G.; López, D. E.; Bruce, D. A.; Loreto, E. *Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts*. Appl. Catal. A, vol. 295 (2005), pp 97 – 105.

- [18] Venkateswarlu, K.; Sinha, R. *Kinetics of esterification of n-butanol with propionic acid in a stirred tank batch reactor. Chem. Petrochem. J.*, (1996), pp 26 – 31.
- [19] Lee, M. J.; Wu, H.; Kang, C.; Lin, H. *Kinetic behavior of amyl acetate synthesis catalyzed by acidic cation exchange resin. J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, vol. 30 (1999), pp 117 - 122.
- [20] Yadav, G.D.; Thathagar, M. B. *Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. React. Funct. Polym.*, vol. 52 (2002), pp 99 – 110.
- [21] Yuan-Sheng, H.; Sundmacher, K. *Kinetic study of propyl acetate synthesis reaction catalyzed by Amberlyst-15. Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 39 (2007), pp 245 – 253.
- [22] Vicente, G.; Coteron, A.; Martinez, M.; Aracil, J. *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. Ind. Corps Prod.*, vol. 8 (1998), pp 29 – 35.
- [23] Chen, X.; Xu, Z.; Okuhara, T. *Conversion of used frying oil to diesel fuel by esterification. Appl. Catal. A.*, vol. 180 (1999), pp 261 – 269.
- [24] Aracil, J.; Bouaid, A.; Martínez, M. *A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. Chem. Eng. J.*, vol. 134 (2007), pp 93 – 99.
- [25] Torres Serrano, M. A. *“Estudio de robustez para la valoración de clorhidrato de fenilefrina y maleato de clorfeniramina por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) usando diseño de experimentos”*. Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico Biólogo, Facultad de Química, UNAM, 2005.
- [26] Box, George E. P.; Hunter, William G. and Hunter J. Stuart. *Statics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. John Wiley & Sons, United States of America, 1978.
- [27] Murzin, D. Y.; Lilja, J.; Salmi, T.; Aumo, J.; Mäki-Arvela, P.; Sundell, M. *Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. J. Mol. Catal. A*, vol. 82-183 (2002), pp 555 – 563.
- [28] *Standar test method for determination of free fatty acid contained in animal, marine, and vegetable fats and oils used in fat liquors and surfing compounds. Standar ASTM D 5555 – 95.*
- [29] Gutiérrez, H.; De la Vara, R. *Análisis y diseño de experimentos*. Editorial McGraw-Hill. Interamericana, 1ª edición. México, 2004, pp 148-276.
- [30] Izci, A.; Hosgün, H. L. *Kinetics of synthesis of Isobutyl propionate over Amberlyst-15. Turk. J. Chem.*, vol. 31 (2007), pp 493 – 499.
- [31] Benes, N. E.; Peters, T. A.; Keurentjes, Jos T. F.; Holmen, A. *Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. Appl. Catal. A*, vol. 297 (2006), pp 182 – 188.
- [32] Benjumea, P.; Agudelo, J.; Jaime, G. *Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. Scientia et Technica Año X, No. 24, Mayo 2004.*
- [33] Demirbas, A. *Progress and recent trends in biofuels. Progress Energy Combust. Sci.*, vol. 33 (2007), pp 1 – 18.

- [34] Devore, J. L. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. Editorial Thomson, 6ª edición. México, 2005.
- [35] Díaz Fernández, A. “*Biodiesel como sustituto de gas natural o diesel en calentadores a fuego directo*”. Tesis para obtener el título de Ingeniera Química, Facultad de Química, UNAM, 2006.
- [36] Goodwin Jr., J. G.; Liu, Y.; Lotero, E. *A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis*. J. Catal., vol. 242 (2006), pp 278 – 286.
- [37] Goodwin Jr., J. G.; Liu, Y.; Lotero, E. *Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification*. J. Mol. Catal. A, vol. 245 (2006), pp 132 – 140.
- [38] Hoelderich, W. F.; Rios, L. A; Weckes, P.; Schuster, H. *Resin catalyzed alcoholysis of epoxidized fatty esters: Effect of the alcohol and the resin structures*. Appl. Catal. A, vol. 284 (2005), pp 155 – 161.
- [39] Knothe, G. *Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels*. Industrial Oils, Vol. 12, November 2001, pp 1103 – 1107.
- [40] Ragaini, V.; Bianchi, C. L.; Priola, C. *Kinetic of esterification of diluted acetic acid with pure 2-ethyl-1-hexanol*. Chem. Eng. J., vol. 131 (2007), pp. 257 – 262.
- [41] Ratnasamy, P.; Srinivas, S. D.; Sreeprasanth, P. *Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants*. Appl. Catal. A, vol. 314 (2006), pp 148 – 159.
- [42] Rönnback, R.; Salmi, T.; Vuori, A.; Haario, H.; Lehtonen, J.; Sundqvist, A.; Tirronen E. *Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst*. Chem. Eng. Sci., vol. 52 (1997), No.19, pp 3369 – 3381.
- [43] Royon, D.; Daz, M.; Ellenrieder, G.; Locatelli, S. *Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent*. Bioresource Techn., vol. 98 (2007), pp 648 – 653.
- [44] Sánchez, F.; Rodríguez, G. *Esterificación*. Ingeniería e investigación, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, vol. 9, 1996, pp 87 – 94.
- [45] Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresource Techn., vol. 92 (2004), pp 297 – 305..
- [46] Yarmo, M. A.; Juan, J.; Zhang, J. *Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition*. Appl. Catal. A, vol. 332 (2007), pp 209 – 215.