



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Optimización del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites de cocina
residuales

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Presenta:

Ing. Rocío Meraz Dávila

Dirigido por:

M.C. Guillermo Hiyane Nashiro

M.C. Guillermo Hiyane Nashiro
Presidente



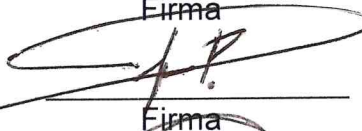
Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario



Firma

M.I. Marcela Antonia Juárez Ríos
Vocal



Firma

M.A.P Agustín Martínez Rodríguez
Suplente



Firma

M.C. Saúl López Ordaz
Suplente

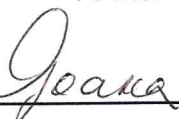


Firma



Firma

Dr. Aurelio Domínguez González
Director de la Facultad



Firma

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

El proceso de transesterificación de aceites residuales de cocina, con diferentes índices de acidez, se estudiaron mediante la determinación de los efectos de las variables de control del proceso; tales como son, la relación molar metanol:aceite, el porcentaje de concentración del catalizador, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Se aplicó un diseño factorial fraccionado y un optimizador de respuesta, para incrementar el rendimiento del biodiesel. Los resultados mostraron que el índice de acidez en el aceite residual de cocina, es una propiedad química crítica, para poder aplicar las condiciones óptimas en la reacción de transesterificación. A partir del diseño experimental para tres diferentes aceites residuales de cocina, con distintos índices de acidez, se generaron modelos matemáticos que predicen el rendimiento. El rendimiento máximo del biodiesel obtenido tiene 97% de eficacia, requiriendo un aceite residual con índice de acidez de $0.79 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$.

.

(Palabras clave: Biodiesel, reacción de transesterificación, aceite residual de cocina, KOH, DOE.)

SUMMARY

Transesterification reaction process of waste cooking oil with three different acid values were evaluated on the biodiesel yield, determining the effects of the main operating parameters, including the methanol to oil molar ratio, catalyst concentration, reaction temperature and reaction time. A fractional factorial design with three central points and a response optimizer were applied, in order to increase the biodiesel yield. The results showed that acid value is a chemical critical feature of the waste cooking oil in the application of optimum conditions during transesterification reaction process. They were obtained statistical regression models that can be able to predict the biodiesel yields, according with the acid value and the main operating parameters. The maximum biodiesel yield under optimized conditions and an analysis of sensitivity could reach a maximum biodiesel yield of 97 wt%, using waste cooking oil with an acid value of $0.79 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$.

(Key words: Biodiesel, transesterification reaction, waste cooking oils, KOH, DOE.)

DEDICATORIA

A Gerardo Arreola mi compañero de vida

A mi familia mi gran apoyo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.

A mi director de tesis de maestría M.C. Guillermo Hiyane Nashiro y al M.C. Saúl López Ordaz por toda su paciencia y entereza para transmitir su conocimiento, por sus consejos personales en momentos en los que estuve perdida, sobre todo por todo su apoyo y su compañía en momentos de adversidad, sin ellos el camino hubiera sido aún más complicado. A mis amigos y compañeros de grupo por toda la ayuda, consejos y bonitos momentos que me brindaron.

A mi familia por todo el apoyo, paciencia y amor que me han brindado en mi vida personal y profesional. En especial a mi papá Alfredo Meraz Santamaría que siempre me ha brindado su apoyo, confianza y que gracias a él tengo las herramientas para tener éxito en la vida y ser una mejor persona cada día. A mi mamá Guadalupe Dávila Espinoza que ha puesto siempre su empeño más allá de sus fuerzas y por todos sus sacrificios. A mis hermanas Susana Meraz Dávila y Gabriela Meraz Dávila que han sido un ejemplo en varios aspectos, a pesar de su corta edad.

Y por supuesto a mi compañero de vida el Dr. Gerardo Arreola Jardón por todo su apoyo incondicional y amor durante estos 14 años juntos, gracias por ser parte de la inspiración y un gran ejemplo para mí, ya que nunca se deja de aprender tanto en lo profesional como en la vida y enseñarme que no hay limitaciones cuando juntos soñamos, planeamos y desarrollamos metas.

TABLA DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	ANTECEDENTES	4
2.1	HIPOTESIS.....	10
2.2	OBJETIVOS.....	10
2.3	OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
3.	MARCO TEORICO	11
3.1	CAMBIOS FÍSICO-QUÍMICOS DURANTE EL FREÍDO Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEITES RESIDUALES	11
3.2	REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	12
3.3	TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES USANDO CATÁLISIS HOMOGÉNEA 13	
3.4	PROCESO DE ESTERIFICACIÓN POR CATÁLISIS ÁCIDA	14
3.5	PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN POR CATÁLISIS ALCALINA	15
3.6	EFFECTO DE LA PRESENCIA DEL AGUA EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN 16	
3.7	EFFECTOS DEL AGUA EN LA REFINACIÓN DEL BIODIESEL.....	17
3.8	ESTÁNDARES DE CALIDAD EN EL BIODIESEL.....	17
3.9	ÍNDICE DE LA CAPACIDAD DEL PROCESO Y ESTABILIDAD ESTADÍSTICA.....	21
3.9.1	<i>Índice Cp</i>	21
3.9.2	<i>Interpretación del índice Cp</i>	22
3.9.3	<i>Índice Cp_k</i>	23
3.9.4	<i>Estimación de los límites naturales de un proceso</i>	24
3.9.5	<i>Cartas de control</i>	24
3.9.6	<i>Carta de individuales, para medir estabilidad del proceso</i>	25
3.9.7	<i>Estado del proceso (Índice de inestabilidad, St)</i>	26
3.9.8	<i>Estado de un proceso</i>	26
3.10	ANÁLISIS DEL SISTEMA DE MEDICIÓN.....	28
3.10.1	<i>Estudio tipo 1 del sistema de medición</i>	28
3.10.2	<i>Estudio R&R del sistema de medición</i>	29

3.10.3	<i>Análisis de la varianza (ANOVA)</i>	29
3.10.4	<i>Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad</i>	29
3.10.5	<i>Elección entre cruzado o anidado</i>	30
3.10.6	<i>Diseño de Experimentos (DoE)</i>	31
3.11	METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)	35
3.12	PROGRAMAS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO	36
3.12.1	<i>Programa de análisis estadístico Minitab</i>	37
3.12.2	<i>Lenguaje de Programación R Studio</i>	37
4.	METODOLOGÍA	38
4.1	MATERIALES	38
4.2	LIMPIEZA DEL ACEITE DE COCINA RESIDUAL	39
4.3	DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ	40
4.4	DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD	41
4.5	PROCESO DE OBTENCIÓN DEL BIODIESEL	41
4.6	PRUEBAS DE CALIDAD DEL BIODIESEL	43
4.7	CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DEL BIODIESEL	47
4.8	MANEJO DE VISCOSÍMETRO	49
4.9	ANÁLISIS DEL SISTEMA DE MEDICIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ DEL ACEITE	50
4.9.1	<i>Estudio gage tipo 1</i>	50
4.9.2	<i>Estudio R&R del sistema de medición cruzado</i>	51
4.10	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	55
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	76
5.1	PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ACEITE VEGETAL RESIDUAL.....	76
5.2	RESULTADOS DE LOS VOLÚMENES Y PESOS DE LA GLICERINA Y DEL BIODIESEL EN CADA CORRIDA DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LOS 3 BLOQUES	76
5.3	RESULTADOS DE LOS PESOS DEL ACEITE Y DEL BIODIESEL EN CADA CORRIDA DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LOS 3 BLOQUES PARA EL CÁLCULO DEL RENDIMIENTO ...	81
5.4	DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES SIGNIFICATIVAS DEL PROCESO Y ANÁLISIS DE RESIDUALES PARA CADA BLOQUE	82

5.5	VALIDACIÓN DEL MODELO DE REGRESIÓN PARA CADA BLOQUE	97
5.6	GRÁFICAS DE CONTORNO Y SUPERFICIE	101
5.7	OPTIMIZADOR DE RESPUESTA	104
5.8	VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VARIABLE DE RESPUESTA ÓPTIMA PARA CADA BLOQUE	108
6.	CONCLUSIONES	111
7.	PERSPECTIVAS.....	112
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Gráfica de estadística descriptiva para el rendimiento del biodiesel	1
Figura 2.1 Demanda energética mundial - índices de crecimiento anual promedio (Lee R., Claiborne P., & Marshall W., 2007).....	4
Figura 2.2 Gráfico ilustrativo de la oferta total de líquidos (Mandel, 2004).....	5
Figura 3.1 Reacción de transesterificación del triglicérido	12
Figura 3.2 Reacción de transesterificación del triglicérido (Demirbas, 2008)	14
Figura 3.3 Estudio <i>R&R</i> del sistema de medición, método ANOVA (D.C. Montgomery & G.C. Runger, 1993).....	31
Figura 3.4 Modelo general de un proceso o sistema.....	32
Figura 3.5 Clasificación de los modelos experimentales (Gutiérrez & De la Vara, 2008)	34
Figura 3.6 Acciones básicas en MSR (Gutiérrez & De la Vara, 2008)	35
Figura 3.7 Superficie de respuesta sin curvatura y con curvatura.....	36
Figura 4.1 Fotos del proceso de producción de biodiesel (fotos propias)	43
Figura 4.2 Prueba turbidez con metanol (fotos propias).....	44
Figura 4.3 Prueba de contenido de jabón (Elaboración propia)	45
Figura 4.4 Proceso de obtención del biodiesel (Elaboración propia).....	47
Figura 4.5 Medición de la acidez del aceite residual	50
Figura 4.6 Estudio tipo 1 del sistema de medición Minitab ® 15.1.20.0.	51
Figura 4.7 Gráfica R&R del sistema de medición (ANOVA), medición de la acidez de diferentes aceites residuales Minitab ® 15.1.20.0.	53

Figura 4.8 Análisis ANOVA del sistema de medición de la acidez de diferentes aceites residuales Minitab ® 15.1.20.0.....	54
Figura 4.9 Diagrama del proceso de reacción para producción de biodiesel	55
Figura 4.10 Gráfica de observaciones individuales para el rendimiento del biodiesel Minitab ® 15.1.20.0.	57
Figura 4.11 Resumen estadístico del rendimiento del biodiesel Minitab ® 15.1.20.0.	58
Figura 4.12 Capacidad del proceso del rendimiento del biodiesel Minitab ® 15.1.20.0.	59
Figura 4.13 Montaje del experimento (Elaboración propia).....	69
Figura 4.14 Separación del biodiesel y glicerina por gravedad	70
Figura 4.15 Primer lavado del biodiesel (Elaboración propia)	70
Figura 4.16 Tercer lavado del biodiesel (Elaboración propia)	71
Figura 4.17 Medición del volumen final del biodiesel aclarado (Elaboración propia)	72
Figura 4.18 Muestras guardadas en viales de 50 ml (Elaboración propia).....	72
Figura 4.19 Figura 3.28 Peso tara del recipiente (Elaboración propia)	73
Figura 5.1 Bloque 1 corrida # 8, mezcla de biodiesel y glicerina.....	78
Figura 5.2 Bloque 2 corrida # 8, a la izquierda primer lavado y a la derecha segundo lavado	78
Figura 5.3 Bloque 3 corridas 1, 4 y 5 no se logró separar la glicerina del biodiesel	79
Figura 5.4 Bloque 3, Corridas 2, 6 y 8 separación glicerina- biodiesel, y reacción de saponificación durante el primer lavado	79

Figura 5.5 Bloque 3 corridas 3, 7 y puntos centrales si mostraron rendimientos ..	80
Figura 5.6 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 1	83
Figura 5.7 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 1	83
Figura 5.8 Histograma de los residuales del modelo matemático bloque 1	84
Figura 5.9 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos bloque 1	85
Figura 5.10 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones bloque 1 .	86
Figura 5.11 Gráfica normal absoluto bloque 1	86
Figura 5.12 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 2 ..	87
Figura 5.13 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 2	88
Figura 5.14 Histograma de los residuales del modelo matemático bloque 2	89
Figura 5.15 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos bloque 2	90
Figura 5.16 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones bloque 2 .	91
Figura 5.17 Gráfica normal absoluto bloque 2	91
Figura 5.18 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 3 ..	92
Figura 5.19 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 3	93
Figura 5.20 Histograma de los residuales del modelo matemático	94
Figura 5.21 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos	95
Figura 5.22 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones	96
Figura 5.23 Gráfica normal absoluto	97

Figura 5.24 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 1).....	101
Figura 5.25 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 2).....	102
Figura 5.26 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 3).....	102
Figura 5.27 Gráfica de superficie con valores de retención en los niveles medios (Bloque 1).....	103
Figura 5.28 Optimizador de respuesta para el Bloque 1	105
Figura 5.29 Optimizador de respuesta para el Bloque 3	107
Figura 5.30 Bloque 1, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel, en medio primer lavado y a la derecha medición del volumen del biodiesel aclarado	109
Figura 5.31 Bloque 2, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel, en medio primer lavado y a la derecha medición del volumen del biodiesel aclarado	109
Figura 5.32 Bloque 2, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel y a la derecha primer lavado del biodiesel.....	110

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Comparación entre otros estudios publicados.....	9
Tabla 3.1 Valores del Cp y su interpretación.....	22
Tabla 3.2 Cuatro estados de un proceso (Gutierrez Pulido & De la Vara Salazar, 2009)	27
Tabla 4.1 Estudio R&R del sistema de medición.....	52
Tabla 4.2 Definición de los factores de control y sus niveles	65
Tabla 4.3 Diseño factorial fraccionado 24-1 con 3 puntos centrales y 3 bloques, Minitab ® 15.1.20.0	66
Tabla 4.4 Combinaciones de Relación Molar y	67
Tabla 5.1 Propiedades fisico-químicas cada aceite vegetal residual (Bloques).....	76
Tabla 5.2 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 1	77
Tabla 5.3 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 2	77
Tabla 5.4 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 3	77
Tabla 5.5 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 1	81
Tabla 5.6 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 2.....	81
Tabla 5.7 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 3.....	81
Tabla 5.8 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 1	82
Tabla 5.9 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 2	87
Tabla 5.10 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 3	92

Tabla 5.11 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 1)	98
Tabla 5.12 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 2)	99
Tabla 5.13 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 3)	100
Tabla 5.14 Porcentaje de Rendimiento Optimizado y Pruebas de calidad (Bloque 1).....	108
Tabla 5.15 Porcentaje de Rendimiento Optimizado y Pruebas de calidad (Bloque 2).....	108

1. INTRODUCCIÓN

En la Universidad Autónoma de Querétaro actualmente el proceso de producción opera como prototipo en el laboratorio de bioenergía, el cual utiliza aceites residuales que proceden de distintos establecimientos de comida. La producción abastece de biodiesel B10 a algunos autobuses de la misma universidad y se pretende que durante el 2016 se tenga una producción a mayor escala, de manera que se pueda comercializar.

Se han recopilado datos sobre el rendimiento del biodiesel, así como también, algunas de las propiedades físicoquímicas, como el índice de acidez y viscosidad de la materia prima. El análisis de los datos del rendimiento presenta un comportamiento no normal con un sesgo hacia la derecha, mostrando variación en los valores de rendimiento desde un 85% hasta un 96%, como se observa en la figura 1.1, debido a las diferentes propiedades físicoquímicas del aceite residual, utilizado durante el proceso.

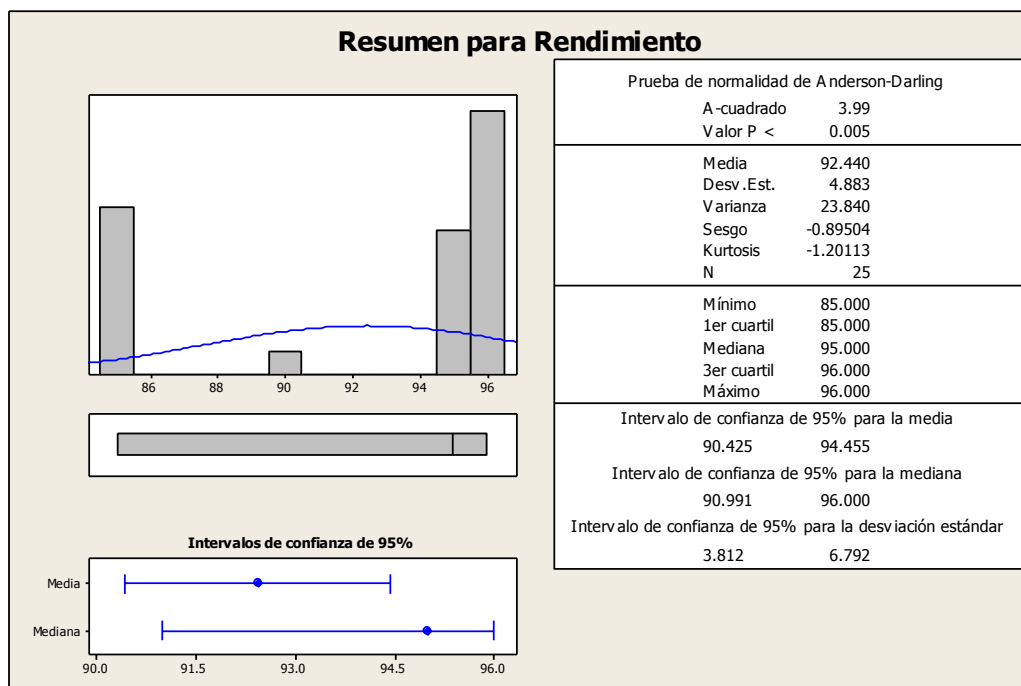


Figura 1.1 Gráfica de estadística descriptiva para el rendimiento del biodiesel

La aportación de esta investigación fue determinar los índices de acidez aceptables de la materia prima (aceite residual de cocina) para el proceso de reacción por transesterificación, a partir de tres aceites residuales con diferentes índices de acidez ($0.79 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$, $2.27 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$, $4.96 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$), los cuales se tomaron como bloques.

Se propuso realizar un diseño experimental factorial fraccionado de dos niveles con tres puntos centrales para cada bloque 2^{k-p} , seleccionando cuatro variables significativas para el proceso de reacción por transesterificación, las cuales fueron la concentración de catalizador, relación molar aceite-metanol, temperatura de reacción y tiempo de reacción.

Se determinaron los niveles de operación y puntos centrales de cada variable k para obtener los rendimientos del biodiesel en cada corrida experimental, de acuerdo a la revisión del estado del arte y a la experiencia de los analistas del equipo de trabajo del laboratorio.

Los resultados del diseño experimental en cada bloque se analizaron para encontrar los mejores rendimientos y las condiciones de operación y se propuso utilizar un análisis de sensibilidad para optimizar el rendimiento del biodiesel para cada bloque, esperando lograr rendimientos mayores al 95%.

De manera complementaria, se pretende obtener una metodología de operación estándar durante el proceso de producción y obtener una mejor trazabilidad de las características tanto de la materia prima que se recolecta, como del biodiesel producido y generar mejores rendimientos y calidad en el producto.

En el capítulo 2, se describen antecedentes generales como la crisis en la demanda energética que se espera para el 2030, la búsqueda de nuevas fuentes de energía rentables, la problemática ambiental, así como diversas investigaciones realizadas en años recientes sobre la producción de biodiesel con aceites residuales, sus principales variables y los rendimientos obtenidos.

En el capítulo 3 se explica brevemente el marco teórico, abordándose algunos términos sobre cambios físicoquímicos durante el freído de los alimentos, la reacción de transesterificación, tipos de catalizadores, factores que afectan al proceso de reacción; así como también se explican conceptos estadísticos y su interpretación, que será útil para definir la metodología a utilizar.

En el capítulo 4 se detalla tanto la metodología experimental como teórica, explicando el uso de equipos, mediciones de muestras, cálculos para el balance de materia, obtención del rendimiento del biodiesel, medición de pruebas de calidad para el biodiesel y la metodología estadística utilizada.

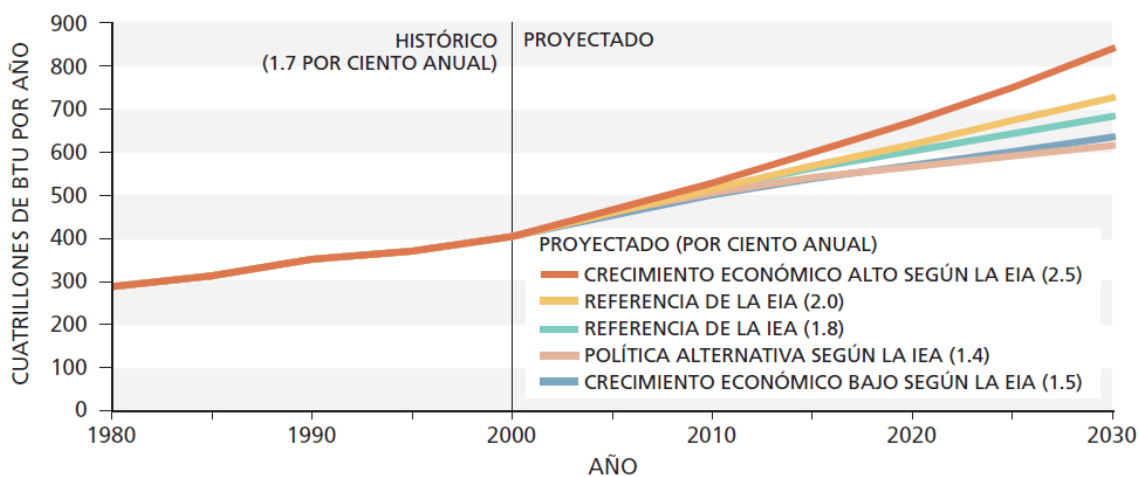
En el capítulo 5 se muestran y discuten los resultados obtenidos para los tres bloques, la determinación de las variables significativas para cada índice de acidez de aceite residual, los modelos estadísticos de regresión, la optimización del rendimiento del biodiesel y la validación experimental de los resultados teóricos.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones y finalmente en el capítulo 7 las perspectivas de este trabajo de investigación.

2. ANTECEDENTES

Los combustibles fósiles son una fuente de energía limitada; cada vez más demandada en el mundo. Se estima que la tasa anual de la energía primaria global aumentará un 1.7%, y llegará hasta un valor de 16, 487 Mtoe al 2030 (Pandey et al., 2012).

Los datos y tendencias del consumo, de acuerdo a al Consejo Nacional del Petróleo (NPC), muestran que el mundo en realidad no se está quedando sin recursos fósiles, sin embargo, el aumento de la extracción de petróleo y gas natural presenta cada vez más riesgos en cuanto a la demanda a mediano plazo. Por ello existen serias incertidumbres y riesgos en el sector de la producción de poder satisfacer la demanda mundial a mediano y largo plazo (Lee R., Claiborne P., & Marshall W., 2007).



Nota: Un cuatrillón de Btu equivale a un millón de mil millones (1×10^{15}) de unidades termales inglesas. Un cuatrillón de Btu por año es el equivalente energético de aproximadamente 500,000 barriles de petróleo por día.

Fuentes: EIA: Administración de Información Energética de Estados Unidos. *Panorama Energético Internacional 2006*.
IEA: Agencia Internacional de Energía. *Panorama Energético Mundial 2006*.

Figura 2.1 Demanda energética mundial - índices de crecimiento anual promedio (Lee R., Claiborne P., & Marshall W., 2007)

El suministro del petróleo se derivará de diversas fuentes, como son las capacidades productivas actuales, el desarrollo de reservas ya existentes, la aplicación de nuevas técnicas de recuperación de petróleo, el desarrollo de nuevos descubrimientos y la expansión de líquidos no convencionales (Mandel, 2004)

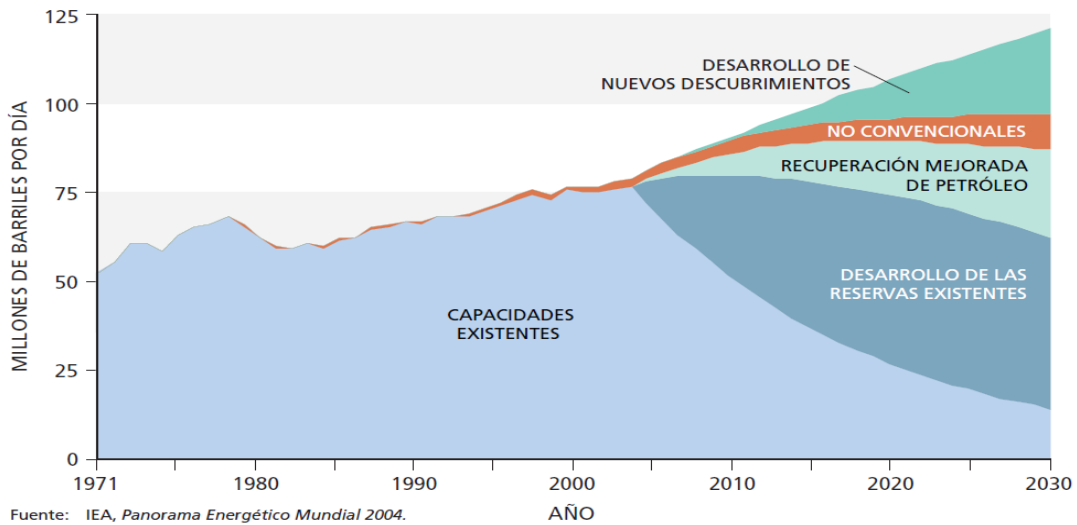


Figura 2.2 Gráfico ilustrativo de la oferta total de líquidos (Mandel, 2004)

Cada día los precios del petróleo van a la alza, sin olvidar otro problema como lo es la contaminación del medio ambiente, a través de emisiones tales como CO₂, CO, SO₂ y componentes aromáticos que ocasionan los gases de efecto invernadero y que provocan el calentamiento global en la tierra (Phan y Phan, 2008; Fulton et al., 2015; Karmee et al., 2015).

El panorama anterior muestra la búsqueda de fuentes y tecnologías alternas de generación de energía como una de las prioridades mundiales en los próximos años, debido a que la economía mundial crece aceleradamente y que requerirá de grandes aumentos en el suministro de energía, por lo que será necesario expandir todas las fuentes de energía económicas para cubrir la demanda en forma confiable. Por ello las características esenciales de las nuevas

fuentes de energía es que deben tener un mínimo impacto ambiental y deben ser renovables (Yang et al., 2012).

En la actualidad varias investigaciones conducen hacia las energías renovables, tales como la eólica, geotérmica, hidroeléctrica y los biocombustibles. donde el biodiesel es considerado como una de las mejores fuentes de energía disponibles innovadoras, en específico aquellas que utilizan aceites vegetales de cocina residuales como materia prima (Atabani et al., 2012; Liu et al., 2012).

Existen otras fuentes de materias primas a partir de las cuales se puede producir biodiesel, como el aceite comestible vegetal y el aceite extraído de semillas, tales como la jatropha, colza, higuera, entre otras; sin embargo el cultivo de estas materias primas traería como resultado el uso de superficies destinadas al cultivo de alimentos y a su vez la deforestación de la tierra.

Organizaciones no gubernamentales de todo el mundo señalan lo anterior, debido al incremento en la demanda de vegetales y aceite comestible, además de la deforestación que perturbaría el ecosistema animal y vegetal; en contraste el uso de aceite de cocina vegetal residual podría reducir problemas de contaminación del agua y bloqueos en los sistemas de drenaje del agua, los cuales requieren de trabajo extra para limpiarse (Yaakob et al., 2013).

El biodiesel es un combustible prometedor no tóxico y ecológicamente amigable, ya que no contiene azufre, hidrocarburos aromáticos, metales o residuos de petróleo crudo, además su poder calorífico es similar al del diesel ya que se encuentra entre 44.8 y 45 MJ/kg muy cercano al del diesel que es de 45 MJ/kg (Atadashi et al., 2012).

Algunos países buscan incrementar el uso del biodiesel como sustituto directo del diesel, derivado del petróleo o en su caso como una mezcla entre ambos durante los próximos años (Mejía et al., 2013).

En el continente Americano, los sistemas de producción de biocombustibles son muy diversos debido a las condiciones geográficas, la

manera en cómo cada país transforma sus recursos, diferentes técnicas de uso de la tierra, los marcos políticos de los gobiernos y las relaciones entre el estado y la sociedad civil, todos estos factores juegan un papel en la aplicación de los biocombustibles en cada país (Selfa et al., 2015).

En México se está buscando la manera de introducir los biocombustibles en la matriz energética de una forma sustentable con productores nacionales y así poder impulsar el desarrollo rural. La Secretaría de Energía (SENER, 2009), por medio de diferentes programas de introducción de los tipos de biocombustibles, fomentará el desarrollo del mercado para 2030 (Dallemand et al., 2015).

Un sin número de publicaciones científicas citan la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales, así como también, se ha reportado la producción de biodiesel bajo diferentes perspectivas tales como: el efecto de los parámetros de operación, el efecto del tipo de catalizador (enzimático, heterogéneo, ácido), entre otros. Sin embargo un tema de gran interés son los costos de las materias primas, como es el aceite vegetal virgen y su limitada disponibilidad bajo un esquema de producción continua (Phan y Phan, 2008).

Uno de los grandes retos es la rentabilidad de la producción del biodiesel, que tiene mucho que ver con el tipo de materia prima. El alto costo de los aceites vegetales, podría llegar a ser hasta de un 75 % del costo total de manufactura, lo que ha llevado a que los costos de producción del biodiesel sean aproximadamente 1.5 veces más altos que los del diesel; sin embargo, el precio de los aceites de cocina residuales es de 2 a 3 veces más barato que el de los aceites vegetales vírgenes (Ma y Hanna, 1999; Zhang et al., 2003; Hamze et al., 2015).

Varios trabajos científicos han generado mezclas de aceites utilizadas como materia prima, en especial los aceites vegetales puros, tales como la colza, soya y girasol; algunos otros estudios los han hecho con mezclas de grasas animales y otros se han basado en mezclas de aceites vegetales con grasas

animales. Sin embargo son pocos los trabajos reportados en la literatura con aceites residuales (Phan y Phan, 2008; Karmee et al., 2015).

El proceso de reacción por transesterificación homogénea utilizando catálisis básica es la tecnología más atractiva y mayormente aceptada para la producción de biodiesel ya que soluciona problemas de viscosidad debido a su bajo costo y simplicidad, tiene una alta eficiencia de conversión, consume menos energía y tienen un costo-beneficio en sus reactivos y catalizadores (Talebian-Kiakalaieh et al., 2013).

No obstante existen varios factores que afectan este proceso de reacción: la intensidad de la mezcla, la propia naturaleza de la materia prima utilizada, la temperatura de reacción, la presión de reacción, la relación molar aceite/alcohol, el tipo y concentración del catalizador, la cantidad de ácidos grasos libres en la materia prima, la humedad y el contenido de agua tanto en la materia prima como en el producto, la velocidad de reacción y el modo de agitación (Bhuiya et al., 2015).

En el tema de la optimización se han realizado trabajos para mejorar la producción de biodiesel. En el estudio "Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology", se utiliza la metodología de superficie de respuesta basada en un diseño Box-Behnken para poder investigar los efectos de los principales parámetros de operación, como la relación molar metanol-aceite, la concentración del catalizador y la temperatura de reacción, sobre el rendimiento del biodiesel (Hamze et al., 2015).

Otros estudios similares, en cuanto al proceso de producción de biodiesel, como es el tipo de reacción, catalizador, alcohol y materia prima, lograron también optimizar las condiciones de operación del proceso, aplicando metodología de superficie de respuesta, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Estos estudios coinciden en que una fase importante durante la producción de biodiesel es justamente la optimización de estas condiciones (Uzun et al., 2012; Abd Rabu et al., 2013).

Tabla 2.1 Comparación entre otros estudios publicados

Condiciones óptimas	Materia prima	% Rendimiento	Referencia
KOH 1.4 wt%, 7,5:1, 65°C, 500 rpm, 60 min	Aceite de cocina residual (soya y girasol)	99.38	(Hamze et al; 2015)
KOH 1 wt%, 6:1, 70°C, 60 min	Aceite de cocina residual	98.20	(Agarwal et al; 2012)
KOH 1 wt%, 6:1, 45 °C, 40 min, 1000 rpm	Aceite de cocina residual	57.50	(Hingu et al; 2010)
KOH 2 wt%, 9:1, 60 °C, 120 min, 600 rpm	Aceite vegetal virgen (soya y palma)	98.8	(Hung et al; 2010)
KOH 1 wt%, 6:1, 65°C, 60 min	Aceite de cocina residual	96.15	(Refaat et al; 2008)
NaOH 1.1 wt%, 7:1, 60°C, 600 rpm, 15 min	Aceite de cocina residual (canola)	88.8	(Leung y Guo; 2006)

Sin embargo, la optimización de los parámetros de producción de biodiesel, se realiza por lo regular, con un mismo tipo de materia prima para un proceso de producción continuo; por lo que un área de oportunidad para el tema de investigación propuesto, será considerar diferentes lotes de materias primas, es decir diferentes aceites vegetales residuales procedentes de diferentes lugares y diferentes características físicas y químicas, de manera que se puedan estandarizar y optimizar los rendimientos para la producción.

En México se ha realizado investigación en algunas universidades y centros de investigación, en particular en el Estado de Querétaro, la UNAM y la UAQ han desarrollando biodiesel a partir de plantas oleaginosas, principalmente del aceite de la higuera, así como también, han caracterizado las propiedades físico-químicas del aceite y desarrollado producción a nivel de laboratorio (Perdomo et al., 2013).

2.1 HIPOTESIS

La determinación de las condiciones óptimas de operación durante la síntesis del biodiesel; temperatura de reacción, concentración del catalizador, relación molar aceite-metanol y tiempo de reacción, mejoran el rendimiento del biodiesel, mediante la aplicación de un diseño factorial fraccionado con puntos centrales y el uso de un optimizador de respuesta.

2.2 OBJETIVOS

Mejorar el rendimiento del biodiesel a partir de un 95% (Hamze et al., 2015), determinando los niveles de operación para los factores de control de la reacción de transesterificación tales como la temperatura de reacción, tiempo de reacción, concentración del catalizador y la relación molar aceite-metanol.

2.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 2.3.1 Encontrar los niveles de operación de las variables de control del proceso de reacción por transesterificación, que mejoren el rendimiento del biodiesel a partir de un 95% para las materias primas con diferentes índices de acidez.
- 2.3.2 Determinar tres modelos estadísticos de regresión matemáticos que predigan los rendimientos del biodiesel de las materias primas seleccionadas con diferentes índices de acidez para el proceso de reacción.
- 2.3.3 Optimizar el proceso de producción de biodiesel cuyo rendimiento sea mayor a 95%, a partir de un análisis de sensibilidad de las variables de control del proceso.

3. MARCO TEORICO

3.1 Cambios físico-químicos durante el freído y composición química de los aceites residuales

Hoy en día el freído es uno de los métodos más populares en la preparación de alimentos ya que proporciona al alimento sabor, color agradable y es el medio de transferencia de calor para la cocción; cuya parte integral es el aceite, el cual se calienta en presencia de aire y luz a temperaturas entre 160 y 200 °C, por periodos de tiempo relativamente largos.

Por otro lado durante el proceso del freído, los aceites pierden propiedades físico-químicas y nutricionales siendo necesaria su renovación, por lo que se consideran desecho de la industria alimentaria, una vez que se utilizaron en el proceso, siendo también un fuerte potencial de contaminación para el medio ambiente (Kulkarni y Dalai, 2006).

Con las condiciones de temperatura que se utilizan, una porción del aceite es absorbido por el producto y parte del producto frito se desintegra y se separa, quedando remanentes en el aceite, provocando reacciones en el mismo y a su vez reacciones en el alimento, así como también cambios físicos y químicos en la superficie y en el producto en sí y en las propiedades reológicas del producto frito.

Los procesos que se llevan a cabo durante el freído son la hidrólisis, oxidación y polimerización térmica, cuyos cambios químicos son el incremento en el número de acidez, disminución del índice de yodo e incremento en el contenido de agua, en tanto a los cambios físicos son, el incremento en la viscosidad, coloración oscura, tendencia a la formación de espuma, cambios en la tensión superficial e índice de refracción (Nawar, 1984; Wanasundara y Shahidi, 1998; Jurac y Zlatar, 2013).

3.2 Reacción de transesterificación

La transesterificación es un proceso químico de reacción entre un triglicérido con un alcohol, en presencia de un catalizador, para producir mono-esteres, los cuales se denominan biodiesel. En la figura 3.1 se muestra la reacción de transesterificación (Canakci, 2007; Sharma y Singh, 2009; Aransiola et al., 2014).

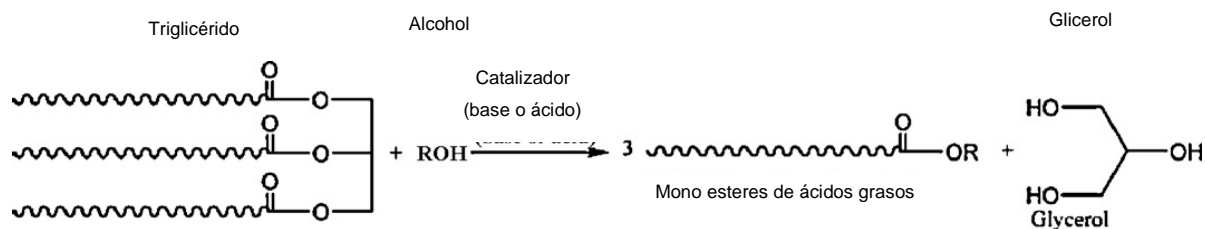


Figura 3.1 Reacción de transesterificación del triglicérido

Los alcoholes como el etanol, metanol y butanol se pueden utilizar en la reacción de transesterificación y los mono-esteres son nombrados ya sea como metil-esteres, etil-esteres o butil-esteres, respectivamente. Los catalizadores utilizados se clasifican generalmente en ácidos y alcalinos; para la catálisis ácida se usa comúnmente ácido sulfúrico, sulfónico y clorhídrico y para la catálisis alcalina se utiliza más el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio (Canakci, 2007).

Las variables que afectan la reacción de transesterificación, y que son responsables de que la reacción esté incompleta o que el rendimiento disminuya a un grado significativo, son: los ácidos grasos libres, el contenido de agua en el aceite, la relación molar de alcohol – aceite, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Cada parámetro es igual en importancia para lograr una calidad alta en el biodiesel de acuerdo a estándares regulatorios (Sharma y Singh, 2009).

3.3 Transesterificación de aceites vegetales usando catálisis homogénea

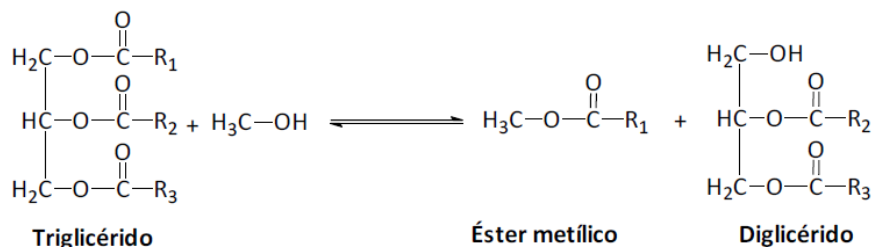
El uso de la catálisis homogénea es el primer método convencional que se aplica en la industria de producción del biodiesel. Este método implica el uso de un catalizador en forma líquida, ya sea ácido o alcalino.

La catálisis ácida se basa en la protonación de los grupos carbonilos presentes en los triglicéridos y a su vez, el alcohol interactúa químicamente con dicho grupo carbonilo para formar una estructura tetraédrica; por otro lado, en una reacción de catálisis homogénea básica, un factor importante es la creación de nucleófilos alcóxidos, derivados del alcohol, de tal forma que ataque la parte electrofílica de los grupos carbonilos que están en los triglicéridos (Schuchardt et al., 1998).

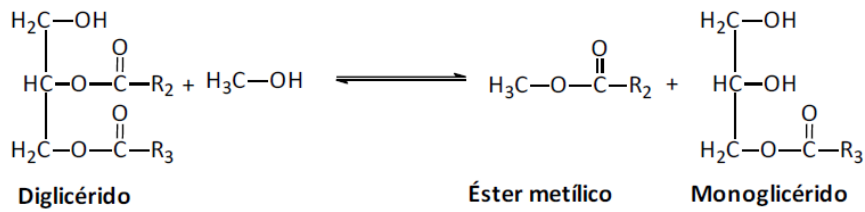
La fragmentación de los triglicéridos requiere de tres pasos:

1. La producción de una estructura tetraédrica
2. La fragmentación de la estructura tetraédrica inestable en iones de diglicéridos y ésteres de ácidos grasos.
3. La recuperación de la catálisis por transferencia de protones.

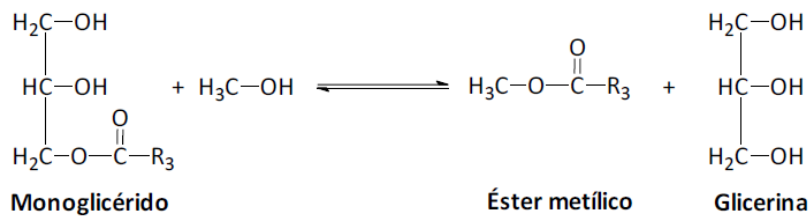
Los que se repiten para cada ácido graso y de esta manera generar diglicéridos, monoglicéridos hasta formar glicerol, como se presenta en la figura 3.2 (Demirbas, 2008).



a) Producción de biodiesel + diglicéridos



b) Producción de biodiesel + monoglicéridos



c) Producción de biodiesel + glicerina

Figura 3.2 Reacción de transesterificación del triglicérido (Demirbas, 2008)

3.4 Proceso de esterificación por catálisis ácida

Este método es más adecuado para materias primas con un alto grado de acidez. La catálisis ácida utiliza sustancias como el ácido sulfúrico, clorhídrico, sulfónico y fosfórico. Este método tiene la ventaja de ser más adecuado en la producción de biocombustibles como el biodiesel, ya que no importa la cantidad de ácidos grasos presentes en la materia prima para obtener ésteres en el producto (Fukuda et al., 2001; Kiss, 2009; Maçaira et al., 2011).

Este método es sensible a la presencia de agua en la mezcla de reacción, debido a que afecta al rendimiento del proceso de transesterificación y favorece al proceso de saponificación bajo condiciones alcalinas, por lo que es necesario eliminar remanentes de agua en dicha mezcla.

Otra desventaja es que la reacción es lenta y por lo general se realiza con relaciones molares altas de aceite – alcohol, a niveles de temperatura y presión de bajas a moderadas, y concentraciones de catalizador altas; además la separación glicerina – biodiesel y su purificación es complicada y cara (Fukuda et al., 2001; Helwani et al., 2009).

3.5 Proceso de transesterificación por catálisis alcalina

Este método ha sido el más utilizado en el laboratorio a niveles de prueba y a escala industrial. Este proceso se cataliza mediante hidróxidos de metal alcalinos y alcóhoxidos, así como también por carbonatos de sodio o potasio. El costo de producción de este tipo de catálisis es baja, tiene una eficiencia alta cuando la materia prima usada tiene bajo contenido en ácidos grasos y una alta conversión de triglicéridos a ésteres en un tiempo de reacción corto (Fukuda et al., 2001).

Sin embargo este método también tiene desventajas ya que requiere un uso intensivo de energía, la recuperación del glicerol es difícil, el catalizador tiene que ser eliminado del biodiesel, las aguas residuales del proceso requieren un especial tratamiento y la reacción es sensible a los ácidos grasos libres y al agua en la materia prima, conllevando a reacciones secundarias indeseables (Fukuda et al., 2001; Nouredini et al., 2005; Maçaira et al., 2011).

El uso de la catálisis alcalina requiere una materia prima de alta calidad libre de ácidos grasos, menos de 3 % en peso. Arriba de este valor de requerimiento, es necesario un pre tratamiento antes de la reacción por transesterificación; sin embargo este pre tratamiento aumentaría el costo de producción de un 60 hasta un 80% del costo de producción.

Es por ello que el uso de materias primas de baja calidad que contienen altos contenidos de ácidos grasos libres como los aceites de cocina reciclados, grasas de animales y aceites no comestibles se están explorando con el objetivo

de reducir costos de producción; no obstante la producción de biodiesel vía catálisis alcalina es afectada por materia prima con alto contenido de agua, debido a la hidrólisis producida por los ácidos grasos, provocando un bajo rendimiento del biodiesel (Atadashi et al., 2012).

3.6 Efecto de la presencia del agua en la reacción de transesterificación

La presencia de agua o humedad en la materia prima, acelera el proceso de hidrólisis de los triglicéridos y aumenta la cantidad de ácidos grasos libres en los aceites residuales, estos ácidos grasos reaccionan con el catalizador alcalino dando lugar al proceso de saponificación, provocando que el proceso de separación y purificación del biodiesel sea difícil y costoso, además de la obtención de baja conversión y rendimientos.

Debido a los inconvenientes mencionados anteriormente, una parte importante del proceso es la evaluación de los efectos del agua en la producción del biodiesel, su refinación y la calidad. Una vez controlando el efecto del agua en la materia prima se puede lograr una alta conversión de triglicéridos a biodiesel por arriba de 98%, bajo la técnica de reacción por transesterificación alcalina, además de que la reacción es rápida y fácil de llevar a cabo (Atadashi et al., 2012).

La materia prima refinada con un contenido de ácidos grasos libres menor o igual al 3 % en peso y un contenido de agua menor al 0.06% en peso, es preferencialmente usado en el proceso de transesterificación alcalina llegando a obtener un rendimiento de 93% hasta 96% (Marchetti, 2012).

El aceite residual de los restaurantes y la grasa de animales son una materia prima potencial para la producción de biodiesel variando sus niveles de humedad de 0.01% a 55.38 % en peso. Este amplio intervalo muestra que el proceso de producción debe tolerar una amplia variedad de propiedades en las

materias primas por lo que no todas son aptas para el proceso por transesterificación alcalina (Nurfitri et al., 2013).

3.7 Efectos del agua en la refinación del biodiesel

Se ha reportado que el agua se puede agregar a la mezcla después de que la reacción de transesterificación para facilitar y mejorar la separación de la glicerina. Considerando más adecuada la separación por gravedad para recuperar el biodiesel del subproducto de glicerina (Van Gerpen, 2005; Atadashi, 2015).

De acuerdo a las especificaciones estándares internacionales, ASTM 6751-3 (American Society for Testing and Materials), para combustibles alternos, el agua, los ácidos grasos libres, el contenido de metanol y glicerina en el biodiesel deben tener un mínimo valor de pureza de 96.5%.

Un alto contenido de productos intermedios tales como mono y di glicéridos en el biodiesel tenderán a absorber agua y como consecuencia el agua puede causar corrosión al motor (Jakeria et al., 2014; Saifuddin y Samiuddin, 2015; Sorate y Bhale, 2015).

3.8 Estándares de calidad en el biodiesel

En la reacción de transesterificación se obtienen dos productos el biodiesel y el glicerol, los cuales proceden de una serie de pasos y de compuestos intermedios generados como los mono glicéridos y di glicéridos. Como resultado, pequeñas cantidades de glicerol, material asociado a la formación de lípidos y compuestos intermedios, pueden permanecer en el producto final (biodiesel), inclusive después del proceso de purificación de éste.

La calidad del biodiesel dependerá de la materia prima ya que otros materiales pueden estar contenidos en ésta. El perfil de los ácidos grasos corresponde al perfil de su materia prima, por la tanto la variedad de materias

primas con diferentes perfiles de ácidos grasos, da como resultado, combustibles con diferentes propiedades, afectando su calidad. Temas como éstos se analizan en especificaciones como la norma ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) y la norma europea para Biodiesel 14214; las cuales están en constante cambio debido a investigaciones de nuevas técnicas de producción y uso de diversas materias primas (Knothe, 2006).

Los factores principales que afectan la calidad del biocombustible son:

1. El mismo proceso de transesterificación como tal, debido a que es una reacción escalonada.

La alta viscosidad de los aceites vegetales, conduce a problemas de operación en la cámara de combustión en los motores diesel, lo cual puede llegar a ocasionar depósitos. Los monoglicéridos de ácidos grasos saturados tienen altos puntos de fusión ($T < 70^{\circ}\text{C}$), esto puede ocasionar problemas cuando se almacena el biodiesel a bajas temperaturas. Estas impurezas se limitan a valores bajos en la norma ASTM D6751.

El problema sobre los residuos de alcohol se aborda en la especificación de la norma ASTM D6751. Esto implica que si el punto de inflamación se usa para el control de alcohol, el punto de inflamación debe ser por lo menos de 130°C .

Diversos elementos químicos están controlados en las normas de biodiesel debido a que pueden tener efectos perjudiciales durante la combustión del biodiesel o en los catalizadores tóxicos para reducir las emisiones de los gases de escape, por lo que los límites establecidos son bajos. Como ejemplo, el sodio y potasio pueden permanecer en el biodiesel después de la reacción de transesterificación (Knothe, 2005).

2. Las propiedades inherentes de los ésteres de alquilo que componen el biodiesel.

Debido a que las diferentes materias primas que se utilizan durante la producción de biodiesel tienen diversos perfiles de ácidos grasos, esto origina que la composición del biodiesel dependa del origen del aceite, provoca que los diferentes ésteres posean distintas propiedades.

Estas propiedades del combustible involucran número de cetanos, viscosidad cinemática y estabilidad de oxidación.

El intervalo de la viscosidad del biodiesel que es aceptable a la norma ASTM D6751 está entre 1.9 – 6.0 mm²/s, el cual se observa que es lo suficientemente grande para poder permitir el uso de diversas materias primas en la producción del biodiesel (Knothe y Steidley, 2005).

El número de cetano (nc) es un número adimensional que mide la calidad de ignición en un combustible al momento que es inyectado en la cámara de combustión de un motor diesel. Este número se relaciona con el tiempo de retardo de la ignición de un combustible en el momento que se inyecta.

Cuando el número de cetano es alto, significa que es de mejor calidad la ignición y tendrá un menor retardo y viceversa. La norma de biodiesel ASTM D6751 establece un nc mínimo de 47 para el caso del biodiesel, el cual es alto en comparación al diesel. El nc depende de la estructura del ester graso.

El método para poder determinar el nc se describe en ASTM D6751 donde se utiliza un motor de cetano de un cilindro. Otro método

alternativo se describe en la norma D6890 donde se utiliza una cámara de combustión de volumen constante (Knothe et al., 2003).

Otra propiedad importante del biodiesel es la de flujo en frío, la cual es afectada por la ubicación geográfica y el clima y tiene un efecto significativo en el uso del combustible. En la norma ASTM D6751 se aborda el punto de turbidez, que es la temperatura a la cual se forman cristales durante el enfriamiento del combustible.

Este comportamiento de flujo en frío tiene relación con la composición de los esteres grasos del biodiesel que se demuestran por los puntos de fusión del biodiesel. También existen otras propiedades para poder restringir el uso de las materias primas, además de la viscosidad, como es el índice de yodo (Knothe y Dunn, 2009).

3. La influencia de materiales extraños como la exposición a otros materiales y las condiciones de almacenamiento del combustible. Algunos componentes menores en biodiesel también pueden afectar la propiedad de flujo en frío como son, los glucósidos esteroides (sg) que están formados de esteroides y carbohidratos, los cuales tienen altos puntos de fusión ($T > 240^{\circ}\text{C}$) y pueden precipitarse a temperaturas superiores al punto de turbidez, lo que conduce a una prueba de filtrabilidad en frío (csft) descrita en la norma ASTM D6751 y D7501 (Bondioli et al., 2008; Moreau et al., 2008).

Si se tiene contenido de agua en el biodiesel provocará corrosión en las partes del motor además de formación de ácidos grasos. El contenido de agua en el biodiesel está limitado a 500 ppm que dicta la norma ASTM.

Cualquier materia prima de biodiesel que se somete a una reacción de transesterificación con catalizador básico debe de estar libre de ácidos grasos libres lo más que se pueda ya que éstos pueden llegar al producto final en forma de jabón. De igual manera estos ácidos grasos libres se pueden formar durante el almacenamiento, por saponificación. Los ácidos grasos libres se encuentran limitados en las norma ASTM D664 utilizando métodos de titulación con KOH (Mahajan et al., 2006).

Para esta investigación en particular se tomaran en cuenta cuatro pruebas de calidad que tienen que ver en su mayoría con eliminación de residuos generados durante la reacción: prueba de viscosidad (ASTM D6751, 1.9 – 6.0 mm²/s), prueba de agua, prueba de metanol, prueba de acidez (ASTM D6751, menor o igual 0.6 ml KOH) y prueba de residuos de jabón.

3.9 Índice de la capacidad del proceso y estabilidad estadística

Los procesos tienen variables de salida o de respuesta, las cuales deben cumplir con ciertas especificaciones a fin de considerar que el proceso está funcionando de manera satisfactoria. Evaluar la habilidad o capacidad de un proceso consiste en conocer la amplitud de la variación natural de éste para una característica de calidad dada, lo cual permitirá saber en qué medida tal característica de calidad es satisfactoria, es decir, si cumple las especificaciones.

3.9.1 Índice Cp

El índice de capacidad potencial del proceso, Cp, se define de la siguiente manera:

$$Cp = \text{Variación} / \text{Variación real} \dots\dots\dots(1)$$

$$Cp = (ES - EI)/6\sigma \dots\dots\dots(2)$$

Donde σ representa la desviación estándar del proceso, mientras que ES y EI son las especificaciones superior e inferior para la característica de calidad. El índice Cp compara el ancho de las especificaciones o la variación tolerada para el proceso con la amplitud de la variación real de éste.

3.9.2 Interpretación del índice Cp

Para que el proceso sea considerado potencialmente capaz de cumplir con especificaciones, se requiere que la variación real (natural) siempre sea menor que la variación tolerada. De aquí que lo deseable es que el índice Cp sea mayor que 1; y si el valor del índice Cp es menor que uno, es una evidencia de que el proceso no cumple con las especificaciones. En la tabla 3.1 se muestra la interpretación de índice Cp .

Tabla 3.1 Valores del Cp y su interpretación

Valor del índice Cp	Clase o categoría del proceso	Decisión (Sí el proceso está centrado)
$Cp \geq 2$	Clase mundial	Se tiene calidad seis sigma
$Cp > 1.33$	1	Adecuado
$1 < Cp < 1.33$	2	Parcialmente adecuado, requiere de un control estricto
$0.67 < Cp < 1$	3	No adecuado para el trabajo. Es necesario un análisis del proceso. Requiere de modificaciones serias para alcanzar una calidad satisfactoria.
$Cp < 0.67$	4	No adecuado para el trabajo. Requiere de modificaciones muy serias.

3.9.3 Índice Cp_k

La desventaja del índice Cp es que no toma en cuenta el centrado del proceso, debido a que en las fórmulas no se incluye la media del proceso. Para corregir esto se evalúa por separado el cumplimiento de la especificación inferior y superior, a través del índice de capacidad para la especificación inferior y superior, a través del índice de la capacidad para la especificación inferior, Cp_i , y el índice de la capacidad para la especificación superior, Cp_s , son calculados de la siguiente manera:

$$Cp_i = \frac{\mu - EI}{3\sigma} \dots\dots\dots(3)$$

$$Cp_s = \frac{ES - \mu}{3\sigma} \dots\dots\dots(4)$$

Estos índices sí toman en cuenta la media, al calcular la distancia de la media del proceso a una de las especificaciones. Esta distancia representa la variación tolerada para el proceso de un solo lado de la media, es por ello que se divide entre 3σ , pues sólo está tomando en cuenta la mitad de la variación natural del proceso.

El índice de capacidad real del proceso, es considerado una versión corregida del Cp que sí toma en cuenta el centrado del proceso y se obtienen como:

$$Cp_k = \text{Mínimo } \frac{\mu - EI}{3\sigma}, \frac{ES - \mu}{3\sigma} \dots\dots\dots(5)$$

Como se aprecia, el índice Cp_k es igual al valor más pequeño de entre Cp_i y Cp_s , es decir, es igual al índice unilateral más pequeño, por lo que si el valor del índice Cp_k es satisfactorio ($Cp_k > 1.25$), eso indica que el proceso en realidad es capaz. Si $Cp_k < 1$, entonces el proceso no cumple por lo menos con una de las

especificaciones. Algunos elementos adicionales para la interpretación del índice Cp_k son los siguientes:

- El índice Cp_k siempre va a ser menor o igual que el índice Cp . Cuando son muy próximos, eso indica que la media del proceso está muy cerca del punto medio de las especificaciones, por lo que la capacidad potencial y real son similares.
- Si el valor del índice Cp_k es mucho más pequeño que el Cp , significa que la media del proceso está alejada del centro de las especificaciones. De esa manera, el índice Cp_k estará indicando la capacidad real del proceso, y si se corrige el problema de descentrado se alcanzará la capacidad potencial indicada por el índice Cp .
- Cuando el valor del índice Cp_k sea mayor a 1.25 en un proceso ya existente, se considerará que se tiene un proceso con capacidad satisfactoria. Mientras que para procesos nuevos se pide que $Cp_k > 1.45$.
- Es posible tener valores del índice Cp_k iguales a cero o negativos, e indican que la media del proceso está fuera de las especificaciones.

3.9.4 Estimación de los límites naturales de un proceso

Son aquellos entre los cuales por lo regular varía el proceso y por lo general se obtienen de la siguiente manera:

$$\text{Límite real inferior (LRI)} = \mu - 3\sigma \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{Límite real superior (LRS)} = \mu + 3\sigma \dots\dots\dots(7)$$

3.9.5 Cartas de control

El objetivo de una carta de control es observar y analizar el comportamiento de un proceso a través del tiempo. Así es posible distinguir entre variaciones por causas comunes y especiales, lo que ayuda a caracterizar el funcionamiento del proceso y decidir las mejores acciones de control y de mejora.

3.9.6 Carta de individuales, para medir estabilidad del proceso

Es un diagrama para variables de tipo continuo, pero en lugar de aplicarse a procesos semi masivos o masivos como es el caso de la carta X-R, se emplea en procesos lentos, en los cuales para obtener una medición o una muestra de la producción se requieren periodos relativamente largos. Algunos ejemplos de este tipo de procesos son:

- Procesos químicos que trabajan por lotes
- Industria de bebidas alcohólicas, en las que debe pasar desde una hasta más de 100 horas para obtener resultados de los procesos de fermentación y destilación.
- Procesos en los que las mediciones cercanas sólo difieren por el error de medición. Por ejemplo, temperaturas en procesos, humedad relativa en el medio ambiente, entre otros (Gutierrez Pulido & De la Vara Salazar, 2009).

Una gráfica I-MR es una gráfica de observaciones individuales y una gráfica de rango móvil en la misma ventana de la gráfica. En Minitab la gráfica de observaciones individuales se dibuja en la mitad superior de la pantalla, la gráfica de rango móvil se dibuja en la mitad inferior de la pantalla. Observar ambas gráficas juntas permite hacer un seguimiento del nivel y de la variación del proceso simultáneamente, así como detectar la presencia de causas especiales.

En Minitab por opción predeterminada, la gráfica I-MR estima la variación del proceso, σ , con MR / d_2 , el promedio del rango móvil dividido entre una constante de eliminación de sesgo. El rango móvil tiene una longitud de dos, debido a que los valores consecutivos tienen la mayor probabilidad de ser similares. También se puede estimar σ utilizando la mediana del rango móvil, cambiar la longitud del rango móvil o ingresar un valor histórico para σ (Wadsworth, Stephens, & Godfrey, 2001).

3.9.7 Estado del proceso (Índice de inestabilidad, S_t)

Con la información de los límites de control superior e inferior y la carta de control de individuales, se está en la posibilidad de tener una idea del estado del proceso en cuanto a estabilidad y capacidad. Para ello, se calcula el índice de inestabilidad:

$$S_t = \frac{\text{Número de puntos especiales}}{\text{Número total de puntos}} \times 100 \dots \dots \dots (8)$$

Aunque no existen acuerdos de qué tan pequeño tiene que ser el índice S_t para considerar que un proceso posee una buena estabilidad, se considera que un valor entre 0 y 2% corresponde a un proceso con una estabilidad relativamente buena, de 2 a 5%, regular; y en la medida de que S_t supere estos porcentajes se considerará qué tan mala es su estabilidad.

3.9.8 Estado de un proceso

Las cartas de control ayudan a examinar la estabilidad de la distribución de un proceso a través del tiempo para cumplir especificaciones, de lo anterior se deriva que una de las tareas básicas para caracterizar y mejorar un proceso es evaluar su estado en cuanto a su capacidad y estabilidad.

Es necesario establecer que en el futuro a corto plazo tenga sentido que un proceso sea capaz, primero se debe garantizar que es estable a través del tiempo.

En la tabla 3.2 se observan los cuatro estados de acuerdo a la capacidad y estabilidad:

Tabla 3.2 Cuatro estados de un proceso (Gutierrez Pulido & De la Vara Salazar, 2009)

¿El proceso es estable? Herramientas: Cartas de control e índice de inestabilidad			
		Sí	No
¿El proceso es capaz?	Sí	A (estable y capaz)	B (capaz pero inestable)
Herramientas: estudios de capacidad e índices C_p y C_{pk}	No	C (estable pero incapaz)	D (inestable e incapaz)

Para contestar las preguntas señaladas en la tabla 3.2 es necesario hacer un estudio de capacidad y estabilidad con una perspectiva de largo plazo, como a continuación se sugiere.

1. Delimitar datos históricos. Primero es necesario tener datos históricos del proceso que reflejen la realidad de éste en cuanto a sus principales variables de salida durante un lapso de tiempo considerable en donde no se han realizado grandes modificaciones al proceso. Este lapso depende de la velocidad del proceso.
2. Analizar estabilidad. Para estudiar la estabilidad del proceso, a través del tiempo, que comprende los datos históricos y calcular el índice de inestabilidad (St), se recomiendan dos actividades:
 - Analizar las cartas de control obtenidas en el lapso de tiempo que comprenden los datos históricos. Es decir, estudiar tanto las cartas como se obtuvieron en el pasado como los cambios detectados con ellas.

Es importante ordenar las cartas conforme al tiempo en que se obtuvieron, desplegarlas y analizar cómo fue el comportamiento de los puntos, buscando identificar los patrones especiales de variación, como son: puntos fuera de los límites, tendencias,

ciclos, entre otros. A partir de esto se verifica si hay algún tipo de inestabilidad predominante y se calcula el índice S_t .

- Hacer un estudio inicial con los datos históricos, es decir, analizar todos los datos en la misma carta de control para identificar los patrones especiales de variación y con base en esto, obtener conclusiones y calcular el índice de inestabilidad, S_t .

Si en cualquiera de las dos actividades el índice S_t que se calcula es demasiado grande (por ejemplo, mayor a 10%), entonces será un indicativo que se está ante un proceso con alta inestabilidad. En caso de que en ambos estudios el índice S_t , sea pequeño, de 1 a 3 puntos porcentuales, entonces el proceso se considerará razonablemente estable.

3. Estudiar la capacidad. Se aplica a los datos históricos un análisis de capacidad, utilizando para ello las diferentes herramientas. En particular, es importante obtener los índices de capacidad de corto plazo C_p y C_{p_k} y un histograma.

A partir de los dos estudios anteriores se tendrá el estado del proceso en cuanto a estabilidad y capacidad, con lo cual será posible adoptar la estrategia de mejora más adecuada al proceso.

(Gutierrez Pulido & De la Vara Salazar, 2009)

3.10 Análisis del sistema de medición

3.10.1 Estudio tipo 1 del sistema de medición

El estudio tipo 1 del sistema de medición se utiliza para evaluar la capacidad de un proceso de medición. Este estudio evalúa los efectos

combinados de sesgo y repetitividad basándose en múltiples mediciones de una parte.

Se debe realizar un estudio tipo 1 del sistema de medición antes de llevar a cabo otros estudios de repetitividad y reproducibilidad del sistema de medición, los cuales determinan cuánto de la variación de su proceso observada se debe a la variación del sistema de medición.

Este estudio combina los efectos del bias y repetitividad basada en mediciones múltiples de una parte (AIAG, 2002) (Duncan, 1986).

3.10.2 Estudio R&R del sistema de medición

Los estudios de repetitividad y reproducibilidad del sistema de medición determinan cuánto de la variación de su proceso observada se debe a la variación del sistema de medición.

Se utiliza Estudio R&R del sistema de medición (cruzado) cuando cada parte se mide múltiples veces por cada operador (Montgomery & Runger, 1993).

3.10.3 Análisis de la varianza (ANOVA)

El ANOVA permite que el estadista pueda inferir sobre las media poblacionales cuando éstas se ven afectadas por varios factores diferentes (Ross, 2007).

El ANOVA supone que tenemos muestras aleatorias simples independientes de cada población, que cada población tiene una distribución normal y que las i poblaciones tienen la misma desviación típica (Moore, 2003).

3.10.4 Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad

El método X y R divide la variación general en tres categorías: parte a parte, repetibilidad y reproducibilidad. El método ANOVA va un paso más adelante y divide la reproducibilidad en sus componentes de operador y operador por parte.

El método ANOVA es más exacto que el método X y R , en parte, porque considera la interacción operador por parte. El estudio $R\&R$ del sistema de medición (cruzado) permite elegir entre el método X y R y el método ANOVA. El estudio $R\&R$ del sistema de medición (anidado) utiliza el método ANOVA únicamente (Montgomery & Runger, 1993).

3.10.5 Elección entre cruzado o anidado

Si se utilizan pruebas destructivas, se debe suponer que todas las partes dentro de un lote son muy idénticas como para afirmar que son la misma parte. Si no se puede utilizar este supuesto, entonces la variación de parte a parte dentro de un lote ocultará la variación del sistema de medición.

Si se utiliza este supuesto, entonces la elección entre un estudio $R\&R$ del sistema de medición cruzado o anidado para pruebas destructivas depende de cómo se configure el proceso de medición. Si todos los operadores miden partes de cada lote, entonces se utiliza el estudio $R\&R$ del sistema de medición (cruzado). Si cada lote sólo es medido por un operador, entonces se debe utilizar un estudio $R\&R$ del sistema de medición (anidado). De hecho, siempre que los operadores midan partes únicas, se tiene un diseño anidado.

Para la medición del sistema de medición de este proyecto se utilizará el estudio $R\&R$ cruzado, ya que varios analistas medirán el nivel de acidez de distintos aceites residuales.

Además el método ANOVA es más exacto que el método \bar{X} y R , porque se explica la interacción operador por parte (Futrell, 1995).

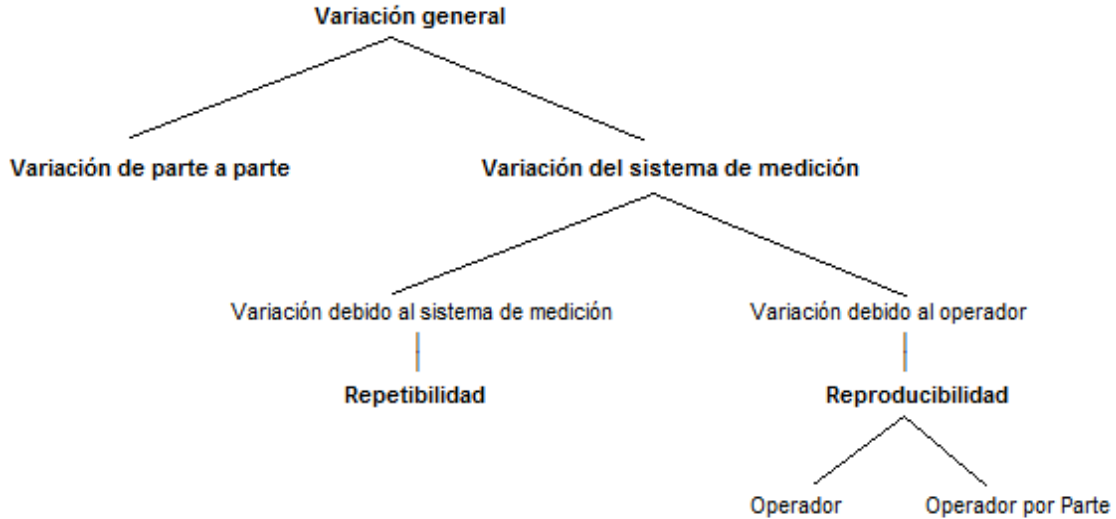


Figura 3.3 Estudio *R&R* del sistema de medición, método ANOVA (D.C. Montgomery & G.C. Runger, 1993)

3.10.6 Diseño de Experimentos (DoE)

En el campo de la industria es frecuente hacer experimentos o pruebas con la intención de resolver un problema o comprobar una idea (hipótesis); por ejemplo, hacer algunos cambios en los materiales, métodos o condiciones de operación de un proceso, probar varias temperaturas en una máquina hasta encontrar la que da el mejor resultado o crear un nuevo material con la intención de lograr mejoras.

El propósito del diseño experimental es la obtención de la máxima información con el mínimo costo y el máximo de eficiencia. El diseño estadístico de una investigación exige que las personas responsables del experimento tengan una idea clara desde un principio, sobre lo que se va a estudiar para tener una idea del tipo de análisis posterior que se realizará en los datos (Díaz, 2009).

El diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso.

En general, los experimentos se usan para estudiar el desempeño de procesos y sistemas. Estos procesos se representan como en la figura 2.4 y pueden ser una combinación de máquinas, métodos, personas u otros recursos que transforman cierta entrada en una salida con una o más respuestas observables. Algunas variables del proceso x_1, x_2, \dots, x_p pueden ser controlables, mientras que otras z_1, z_2, \dots, z_q no son controlables (Montgomery D. , 2004).

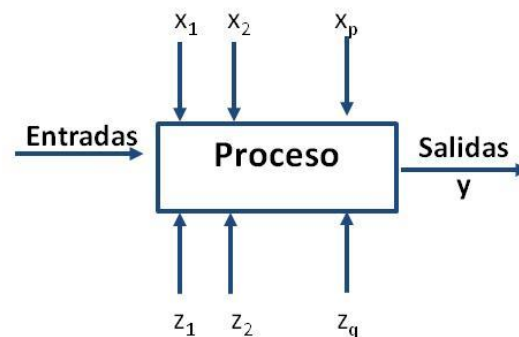


Figura 3.4 Modelo general de un proceso o sistema

Un aspecto fundamental del diseño de experimentos es decidir cuáles pruebas o tratamientos se van a realizar y cuántas repeticiones de cada uno se requieren, de manera que se obtenga la máxima información al mínimo costo posible.

El arreglo formado por los diferentes tratamientos que serán corridos, incluyendo las repeticiones, recibe el nombre de diseño. Las etapas de un diseño de experimento son:

1. Entender y delimitar el problema u objeto de estudio
2. Elegir la(s) variable(s) de respuesta que serán medidas en cada punto del diseño y verificar que se mide de manera confiable
3. Determinar cuáles factores deben de estudiarse o investigarse, de acuerdo a la supuesta influencia que tienen sobre la respuesta.
4. Seleccionar los niveles de cada factor, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objetivo de experimento.
5. Planear y organizar el trabajo experimental
6. Realizar el experimento

Existen varios diseños experimentales; sin embargo es necesario saber elegir el más adecuado para resolver un problema dado. Los cinco aspectos que influyen en la selección de un diseño experimental son:

1. El objetivo del experimento.
2. El número de factores a estudiar.
3. El número de niveles que se prueban en cada factor.
4. Los efectos que interesan investigar (relación factores – respuesta).
5. El costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

En la figura 3.5 se muestra una clasificación de los diseños experimentales de acuerdo al objetivo, a su vez, éstos se clasifican de acuerdo al número de factores, al tipo de efectos a estudiar y sus restricciones.



Figura 3.5 Clasificación de los modelos experimentales (Gutiérrez & De la Vara, 2008)

Para el objetivo de la investigación y estudiar el efecto de varios factores sobre una variable de respuesta, se utilizará un diseño factorial fraccionado con puntos centrales, analizando tres bloques (Tres diferentes aceites con diferentes índices de acidez).

Posteriormente se aplicará una técnica de optimización para el proceso, el cual utilizará dos tipos de gráficas que ayudarán a visualizar la superficie de la respuesta: gráficas de contorno y gráficas de superficie. Estas gráficas muestran

cómo una variable de respuesta se relaciona con dos factores basándose en una ecuación de modelo.

La optimización de respuestas identifica la combinación de valores de variables de entrada que en conjunto optimizan una respuesta individual o un conjunto de respuestas. La optimización conjunta satisface los requisitos de todas las respuestas del conjunto, lo cual se mide por la deseabilidad compuesta.

3.11 Metodología de superficie de respuesta (MSR)

Algunas veces hay experimentos con los que no se obtienen las respuestas buscadas o el nivel de mejoras logrado no es suficiente, por lo que es necesario experimentar de manera secuencial hasta encontrar el nivel de mejoras deseado.

En este caso, después de una primera etapa experimental quizá sea necesario desplazar la región experimental (moverse de lugar) en una dirección adecuada, o bien, explorar en forma más detallada la región experimental inicial. La forma de realizar ambas cosas son parte de la llamada metodología de superficie de respuesta¹ (MSR) (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

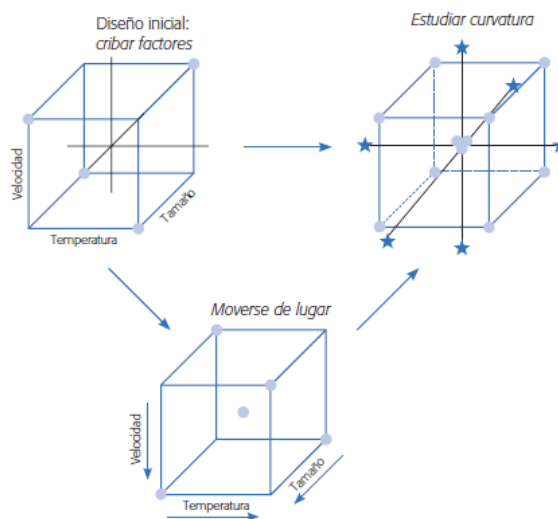


Figura 3.6 Acciones básicas en MSR (Gutiérrez & De la Vara, 2008)

La diferencia entre una ecuación de superficie de respuesta y la ecuación para un diseño factorial es la adición de los términos elevados al cuadrado, que permiten modelar la curvatura en la respuesta, siendo más útil para:

- a) entender o realizar un mapa de una región de una superficie de respuesta. Las ecuaciones de superficie de respuesta modelan cómo influyen los cambios en las variables de entrada en la respuesta de interés.
- b) hallar los niveles de las variables de entrada que optimizan una respuesta
- c) seleccionar las condiciones de operación para coincidir con las especificaciones (D.C. Montgomery, 2001).

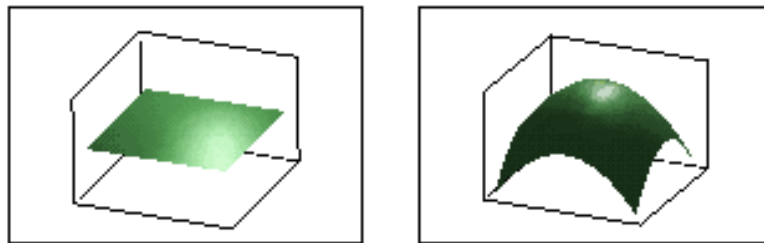


Figura 3.7 Superficie de respuesta sin curvatura y con curvatura

3.12 Programas de análisis estadístico

La innovación y mejora constante en el desarrollo de las redes informáticas y de softwares especializados han revolucionado el campo de los tratamientos de datos, resultando más frecuente la necesidad de analizar estadísticamente grandes volúmenes de datos con la finalidad de obtener información y conocimiento, siendo fundamental el uso de programas y lenguajes de programación de análisis estadísticos, tales como MINITAB, STATGRAPHICS, R Studio, entre otros.

3.12.1 Programa de análisis estadístico Minitab

Minitab es un paquete estadístico que abarca todos los aspectos necesarios para el aprendizaje y la aplicación de la Estadística en general. El programa incorpora opciones vinculadas a las principales técnicas de análisis estadístico (análisis descriptivo, contrastes de hipótesis, regresión lineal y no lineal, series temporales, análisis de tiempos de fallo, control de calidad, análisis factorial, ANOVA, y otros análisis más), además de proporcionar un potente entorno gráfico y ofrecer una completa compatibilidad con los editores de texto, hojas de cálculo y bases de datos más usuales (Angel, 2006).

3.12.2 Lenguaje de Programación R Studio

R es un conjunto integrado de programas para manipulación de datos, cálculos y gráficos. Entre otras características dispone de:

- almacenamiento y manipulación efectiva de datos
- operadores para cálculo sobre variables indexadas, en particular matrices
- amplia, coherente e integrada colección de herramientas para análisis de datos
- posibilidades gráficas para análisis de datos, que funcionan directamente sobre pantalla
- lenguaje de programación desarrollado, simple y efectivo, que incluye condicionales, ciclos, funciones recursivas y posibilidad de entradas y salidas.

R puede definirse como una nueva implementación del lenguaje S desarrollado en AT&T por Rick Becker, John Chambers y Allan Wilks. Muchos de los libros y manuales sobre S son útiles para R (Team, 2000).

4. METODOLOGÍA

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro. Se utilizaron aceites de cocina residuales, los cuales fueron recolectados por el Laboratorio de Bioenergéticos. El metanol y el catalizador (hidróxido de potasio) utilizados fueron suministrados por Proveedor del Bajío, S.A. de C.V.

4.1 Materiales

Materiales de laboratorio

3 matraces Erlenmeyer de 200ml
3 embudos de separación de 2000 ml
3 embudos de separación de 250 ml
Vasos de precipitado de 500 ml
Vasos de precipitado de 100 ml
3 Probetas graduadas de 1000 ml
3 Probetas graduadas de 100 ml
3 pipetas graduadas de 10 ml
3 pipetas volumétricas de 10 ml
Picnómetro de 50 ml
3 barras magnéticas lisas de 69.8 x 95 mm
3 parrillas de agitación con calentamiento marca Thermo Scientific Cimarec.
Balanza granataria marca Sartorius
3 termómetros de mercurio
3 soportes universales
3 garrafas de 5 litros para contener aguas residuales
Caja de guantes látex de laboratorio
Rollo parafilm para laboratorio

Bolsa de ligas
Papel filtro cuantitativo n.º4
Coladera de cocina
3 botes de yogur de 2 lt aproximadamente
3 cubetas para pintura de 20 lts aproximadamente con tapa
Palo de madera de 1 m para mezclar la materia prima a utilizar
Caja de sanitas
3 pisetas de plástico de 250 ml
2 Frascos de 800 ml para residuos de reactivos
Bata de laboratorio
Lentes de protección
Mascarilla para polvos
Escobillones para lavar
Jabón neutro

Reactivos de laboratorio

Pellets de KOH al 87%
Metanol al 99%
Indicador fenoftaleína
Indicador azul de bromofenol
Agua destilada
Isopropanol al 99%

Consideraciones

4.2 Limpieza del aceite de cocina residual

Se recibió el aceite de cocina de desecho recolectado de diferentes cafeterías de la universidad y establecimientos externos ubicados en la ciudad de Querétaro. Se filtró el aceite a través de papel filtro cuantitativo n.º4, que permite retener hasta 25 μm , para retirar sólidos suspendidos en el aceite de fritura.

4.3 Determinación del índice de acidez

La determinación del índice de acidez permite calcular la acidez del aceite debido a la presencia de ácidos grasos libres. El conocer la acidez del aceite vegetal permite calcular la cantidad adecuada de catalizador para la reacción de transesterificación. La prueba de índice de acidez se realizó mediante titulación, utilizando una solución de KOH y fenolftaleína como indicador. El método de (Phan y Phan, 2008) marca la especificación para aceite de cocina residual de 0.67 mg KOH/g.

Se preparó la solución a titular: a 10 ml de alcohol metanol, se agregó 1 ml de aceite de reuso previamente filtrado, se añadió dos gotas de fenolftaleína a cada uno de los tres vasos y se agitó. Se preparó un blanco.

Se preparó la disolución de referencia KOH 0.1%: Se disolvió 0.1g de KOH en 100 ml de agua destilada y se vertió en la bureta para su posterior utilización.

A continuación se realizó la valoración del aceite añadiendo lentamente la disolución de referencia a cada uno de los tres vasos de precipitado que contienen la disolución a analizar siempre agitando el vaso y observando que la coloración rosada, típica de la fenolftaleína en medio básico, permaneciera por lo menos 30 segundos. Se anotó el volumen de KOH utilizado y se realizó una segunda y tercera valoración (prueba por triplicado).

Se registraron los valores del volumen total utilizado y se realizó un promedio de la prueba por triplicado. El resultado en ml de KOH es equivalente a los mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos presentes en el aceite.

4.4 Determinación de la viscosidad

La viscosidad dinámica se determinó utilizando un viscosímetro rotacional marca Brookfield, modelo MLTV 115 del Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la UAQ. Un viscosímetro de este tipo, mide la torsión necesaria para hacer girar un disco frente a un fluido. Se colocaron 16 ml del aceite residual en el recipiente diseñado para tal efecto en el viscosímetro, calibrado a una temperatura de 40°C, se dejó estabilizar por 30 segundos y se puso a rotar durante 20 segundos. Se detuvo manualmente, se tomó la lectura directamente de la pantalla y se dividió entre el factor cinco que corresponde a una velocidad de rotación de 12 rpm.

La viscosidad cinemática se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$V = \mu/\rho \dots\dots\dots(9)$$

Donde:

V: Viscosidad cinemática (mm²/s)

μ: Viscosidad dinámica (cP)

ρ: Densidad (g/cm³)

Se tomaron tres muestras del aceite para medir su densidad, obteniendo una densidad promedio (g/ml), de la misma manera, a las muestras se les determinó su viscosidad dinámica a partir de lecturas directas del viscosímetro rotacional descrito con anterioridad. Con lo anterior se procedió a calcular la viscosidad cinemática usando la ecuación 9.

4.5 Proceso de obtención del biodiesel

1. Se preparó 5.5 g de KOH al 78% más X g por cada mililitro usado en la titulación, por 200 ml de metanol.

2. Se calentó 1 L de aceite residual a 55°C mientras se mantenía en agitación constante.
3. Una vez que el aceite estuvo a 55°C se agregó el KOH en la concentración adecuada y se agitó a la misma temperatura (55-60°C) por 1.5 horas, manteniendo al matraz bien tapado.
4. Al terminar la reacción por transesterificación, la mezcla se colocó en un embudo de separación y se permitió a la glicerina decantar por aproximadamente 2 horas para separarla. Se separó lentamente para evitar re mezclar la glicerina.
5. Una vez separada la glicerina el biodiesel se lavó para eliminar residuos, se usó agua corriente, se agitó por dos minutos y se dejó decantar. Este lavado se repitió dos veces más, eliminando las fases acuosas.
6. Al tercer lavado el agua residual debió quedar completamente transparente.
7. Una vez separada la mezcla, esta quedó turbia, se dejó reposar en un recipiente bien aireado aproximadamente un día o menos, dependiendo de la calidad del aceite.
8. El biodiesel quedó claro y transparente después de reposar, de no ser así, es indicativo de que el proceso falló.

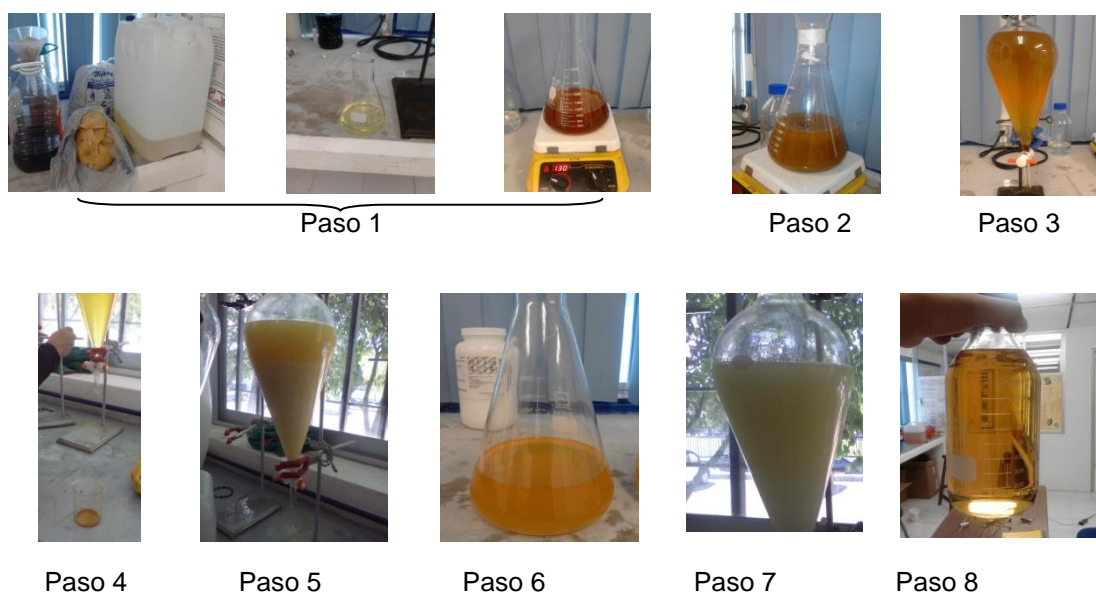


Figura 4.1 Fotos del proceso de producción de biodiesel (fotos propias)

4.6 Pruebas de calidad del biodiesel

Una vez aclarado el biodiesel se procede a realizar las pruebas de calidad del biodiesel: acidez, agua, jabones, viscosidad y turbidez.

1. Prueba de acidez

Se realizó la misma prueba que en el punto 3.1.1 en el proceso de preparación de biodiesel, un valor aceptable de acidez máximo es de 0.5 mg KOH/g muestra.

2. Prueba de agua

Se colocó una gota de biodiesel en la parrilla a 110°C y se clasificó según:

A, si la gota no brinca ni emite humo, evidencia cualitativa de que está bien el biodiesel.

B, si la gota emite humo, evidencia cualitativa de que el biodiesel producido es aceptable.

C, si la gota brinca, indicativo de que existen residuos de agua en el biodiesel y hay que someterlo a un proceso de secado

3. Prueba de turbidez (metanol):

Colocar en un vaso de precipitados 1 ml de biodiesel y mezclar con 10 ml de metanol y clasificar de manera visual.

C, si la mezcla es turbia con residuos, indicativo de que el biodiesel debe ser sometido a un mejor proceso de lavado con agua

B, si la mezcla es transparente con gotas pequeñas, evidencia cualitativa de que está bien el biodiesel

A, si la mezcla es transparente, evidencia cualitativa de que está bien el biodiesel

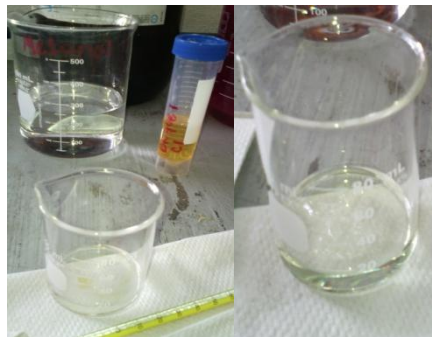


Figura 4.2 Prueba turbidez con metanol (fotos propias)

En la imagen de la izquierda de la figura 3.2, se puede apreciar el caso B, en el fondo del vaso de precipitados se ven pequeñas gotas amarillas, que son indicativo de la presencia de mono y di glicéridos que no se pudieron transformar completamente en la reacción, sin embargo aún es aceptable el biodiesel. A la derecha se observa el caso A que es evidencia cualitativa de un biodiesel limpio y mejor transformado durante la reacción.

4. Prueba de residuos de jabón:

Se colocó 1 ml de biodiesel en un vaso de precipitados y se mezcló con 10 ml de isopropanol.

Posteriormente se añadieron unas gotas de azul de bromofenol y se clasificó de manera visual si:

A -> Si la mezcla es amarilla, evidencia cualitativa de que está bien el biodiesel.

B -> Si la mezcla es amarillo verdoso, evidencia cualitativa de que está bien el biodiesel.

C -> Si la mezcla es azul, es indicativo de que hay arriba de 66 ppm de jabón en el biodiesel.



Figura 4.3 Prueba de contenido de jabón (Elaboración propia)

A la izquierda de la figura 3.3 se observa evidencia cualitativa de que el biodiesel producido no tiene residuos de jabón, ya que se muestra una tonalidad amarilla. A la derecha la tonalidad es azul, que es indicativo de presencia de residuos de jabón (>66ppm).

5. Prueba de viscosidad para biodiesel

La viscosidad del biodiesel puede variar dentro de un amplio rango dependiendo de la naturaleza de la clase de ácidos grasos a partir de los

que se haya producido, sin embargo, es importante asegurar una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a fugas en la bomba de inyección y en el inyector del motor, y mantenerse por debajo de una viscosidad máxima considerando las condiciones de desempeño, tamaño y diseño de los motores y las características de los sistemas de inyección (Demirbas, 2008).

Los valores de la viscosidad cinemática determinados a 40°C definidos por las normas en los estándares internacionales de calidad para el biodiesel son de 1.9 - 6.0 mm²/s según la ASTM D 6751 y de 3.5 - 5.0 mm²/s según la norma europea EN14214.

La viscosidad dinámica se determinó utilizando un viscosímetro rotacional marca Brookfield, modelo MLTV 115 del Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la UAQ. Un viscosímetro de este tipo, mide la torsión necesaria para hacer girar un disco frente a un fluido. Se colocaron 16 ml del líquido en el recipiente diseñado para tal efecto en el viscosímetro calibrado a una temperatura de 40°C, se dejó estabilizar por 30 segundos y se puso a rotar durante 20 segundos. Se detuvo manualmente, se tomó la lectura directamente de la pantalla y se dividió por el factor 10 que corresponde a una velocidad de rotación de 60 rpm.

La viscosidad cinemática se calculó empleando la ecuación 9

Se tomaron tres muestras del biodiesel para medir su densidad, obteniendo una densidad promedio (g/ml), de la misma manera, a las muestras se les determinó su viscosidad dinámica a partir de lecturas directas del viscosímetro rotacional descrito con anterioridad. Con lo anterior se procedió a calcular la viscosidad cinemática.

En la figura 4.4 se muestra un diagrama que resume el proceso de obtención del biodiesel:

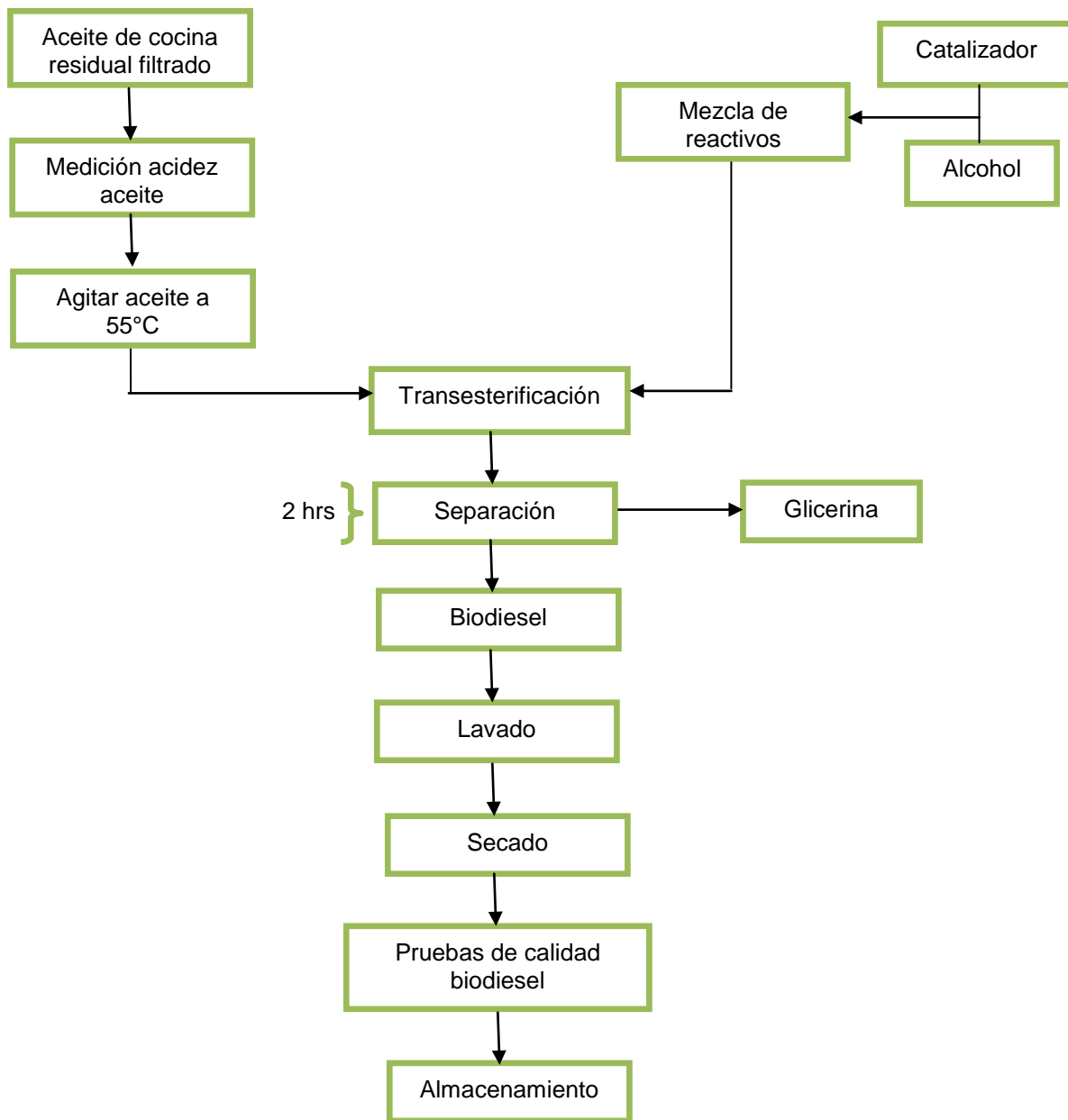


Figura 4.4 Proceso de obtención del biodiesel (Elaboración propia)

4.7 Cálculo del rendimiento del biodiesel

Una vez que el biodiesel pasó por el proceso de secado, se midió el volumen del biodiesel producido.

A continuación se tomó una muestra de 10 ml del biodiesel producido, se pesó en una balanza granataria digital, cuidando primero de haber tarado el recipiente vacío para calibrar en cero y posteriormente se agregaron los 10 ml de biodiesel al recipiente y se pesaron.

Se obtuvo la densidad del biodiesel para una muestra de 10 ml

$$\rho_{biodiesel} = m_{biodiesel\ 10ml} / V_{10ml} \dots\dots\dots(10)$$

Donde:

ρ : densidad del biodiesel

m : peso de la muestra de 10 ml de biodiesel

V : volumen del biodiesel (10 ml)

Una vez que se obtuvo la densidad del biodiesel, se determinó la masa (m) para el volumen medido del biodiesel total obtenido después del secado, mediante la siguiente ecuación.

$$m_{biodiesel\ total} = \rho_{biodiesel} * V_{biodiesel\ total}$$

.....(11)

El mismo procedimiento se aplicó para la obtención de la masa del aceite, partiendo de que se tomó 1 L de aceite residual (v), de esta manera se tomó de igual forma 10 ml de aceite y se pesó para poder obtener la densidad del aceite residual para posteriormente determinar el peso para el litro de aceite.

$$\rho = m_{aceite\ 10ml} / V_{10ml}$$

.....(12)

$$m_{aceite\ 1lt} = \rho_{baceite} * V_{aceite\ 1\ lt} \dots\dots\dots(13)$$

Una vez calculadas las masas del biodiesel y del aceite residual, se determinó el rendimiento del biodiesel, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento Biodiesel } (\%) = \left(\frac{m_{\text{biodiesel obtenido}}}{m_{\text{aceite utilizado}}} \right) * 100 \dots \dots \dots (14)$$

4.8 Manejo de viscosímetro (hoja de descripción)

MÉTODO DE ENSAMBLE VISCOSÍMETRO ROTACIONAL MARCA BROOKFIELD, MODELO MLTV 115 INSTRUCCIONES	AYUDA VISUAL
1. Sacar los accesorios del viscosímetro que se encuentran guardados en el maletín, mostrado en la fotografía 1.	 
2. Se realiza el ensamble de los accesorios con el viscosímetro rotacional, como se observa en la fotografía 2.	
3. Calibrar el viscosímetro con las perillas que se encuentran en la base del viscosímetro, verificando que el indicador de la burbuja se encuentre en el centro, mostrada en la fotografía 3	
4. Encender el recirculador, observado en la fotografía 4.1 y digitar en la pantalla una temperatura de 40°C. Para subir y bajar la temperatura se usan los botones mostrados en la fotografía 4.2.	 
5. Colocar 16 ml de la muestra (aceite o biodiesel) en el tubo para muestra del viscosímetro que se observa en la fotografía 5.	
6. Ensamblar el tubo al soporte con las mangueras conectadas del recirculador y girar el seguro del soporte para apretar el tubo para muestra, como se observa en la foto de la izquierda de la fotografía 6.1, posteriormente este arreglo se ensambla al viscosímetro como se aprecia en la fotografía 6.2.	 
7. Encender el viscosímetro con la palanca que se encuentra a un costado, fotografía 7.	
8. Si la muestra es biodiesel girar la perilla a 60°, si la muestra es aceite girar a 12°, fotografía 8.	
9. Dejar reposar la muestra aproximadamente por 2 minutos, para estabilizar la lectura.	
10. Realizar la lectura de la viscosidad dinámica	
1) Presionar la palanca en la parte trasera del viscosímetro 2) Pausar con la palanca de un costado del viscosímetro cuando la flecha roja se encuentre en la parte visible, como se observa en la fotografía 10.	
11. Realizar la lectura por triplicado	
12. Anotar en la bitácora el promedio de las lecturas y dividir entre un factor de diez si la muestra es biodiesel y entre un factor de 5 si la muestra es aceite.	

4.9 Análisis del sistema de medición para la determinación del índice de acidez del aceite

4.9.1 Estudio gage tipo 1

Se utilizó un estudio gage tipo 1 para evaluar la capacidad del sistema de medición. Este estudio se realizó con la finalidad de evaluar los efectos combinados de sesgo y repetitividad, basándose en múltiples mediciones para la determinación del índice de acidez para el aceite residual a utilizar para el proceso de producción del biodiesel.

Se tomaron 25 lecturas de diferentes mezclas de aceites en donde se determinó el índice de acidez, realizado por un solo analista de laboratorio.

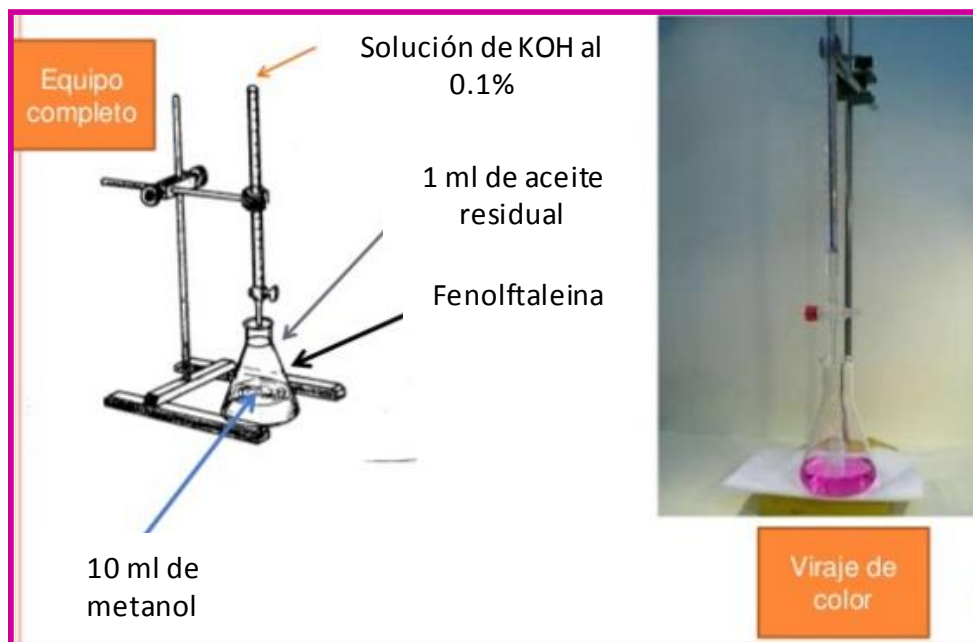


Figura 4.5 Medición de la acidez del aceite residual

Se realizó un análisis mediante el software Minitab ® 15.1.20.0. para analizar la capacidad del sistema de medición, mediante el siguiente procedimiento de instrucciones en Minitab:

Minitab 15 > Stat > Quality > Gage study > Type1 Gage Study...

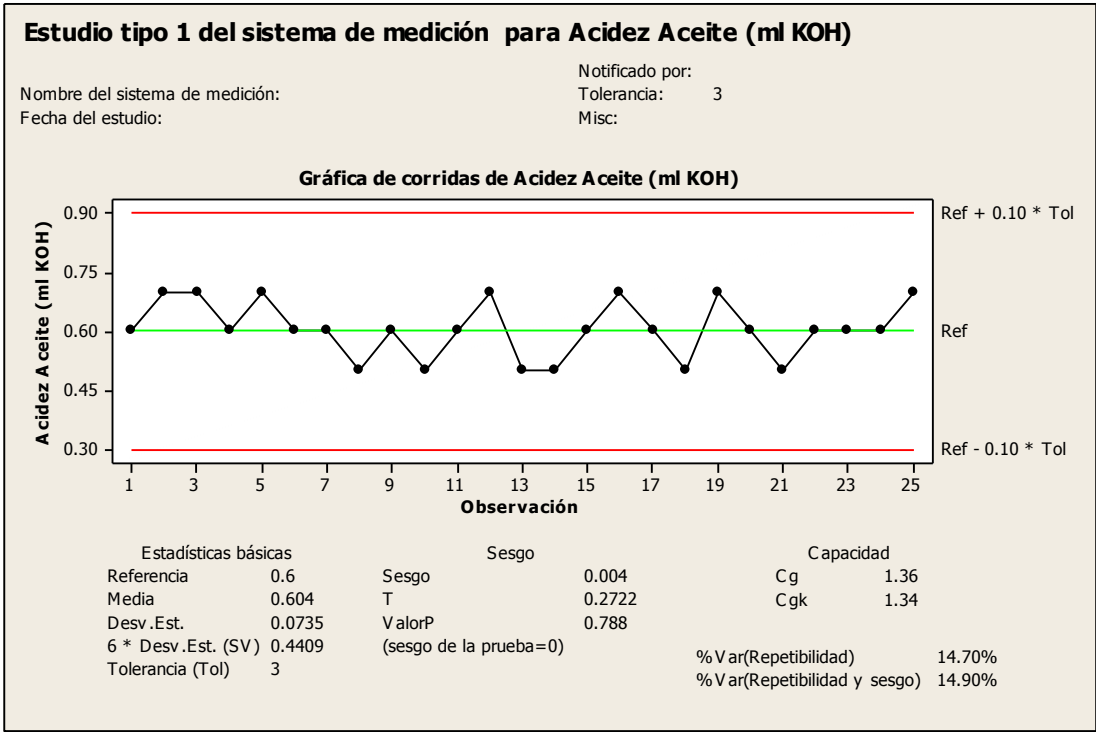


Figura 4.6 Estudio tipo 1 del sistema de medición Minitab ® 15.1.20.0.

El estudio en la figura 4.6, indicó que no hay sesgo y las mediciones se encuentran dentro del límite de control inferior con una tolerancia de -0.3 ml de KOH.

4.9.2 Estudio R&R del sistema de medición cruzado

Se seleccionaron tres diferentes aceites residuales y se solicitó a tres analistas de laboratorio que midieran el índice de acidez por triplicado para cada tipo de materia prima, de tal manera que se llenara la información en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Estudio R&R del sistema de medición

Analista	Muestra Aceite	ml KOH
A	1	1.4
A	1	1.4
A	1	1.4
B	1	1.4
B	1	1.3
B	1	1.1
C	1	1.2
C	1	1.3
C	1	1.2
A	2	0.9
A	2	1
A	2	1
B	2	1
B	2	1
B	2	1.1
C	2	0.9
C	2	1
C	2	0.9
A	3	0.6
A	3	0.7
A	3	0.8
B	3	0.8
B	3	0.8
B	3	0.7
C	3	0.6
C	3	0.7
C	3	0.7

Con los valores de índice de acidez que se obtuvieron de cada analista, se realizó una gráfica del sistema de medición con las mediciones por analista y tipo de muestra de aceite. El objetivo de la gráfica es evaluar la repetibilidad y

reproducibilidad, así como determinar cuánto de la variación del proceso es debido al sistema de medición.

Se realizó un análisis mediante el software Minitab ® 15.1.20.0. para analizar la repetibilidad y reproducibilidad, así como la capacidad del sistema de medición, como se muestra en la figura 4.7 y figura 4.8, mediante el siguiente procedimiento de instrucciones en Minitab:

Minitab 15 > Stat > Quality Tools > Gage Study > Gage R&R Study (Crossed)...

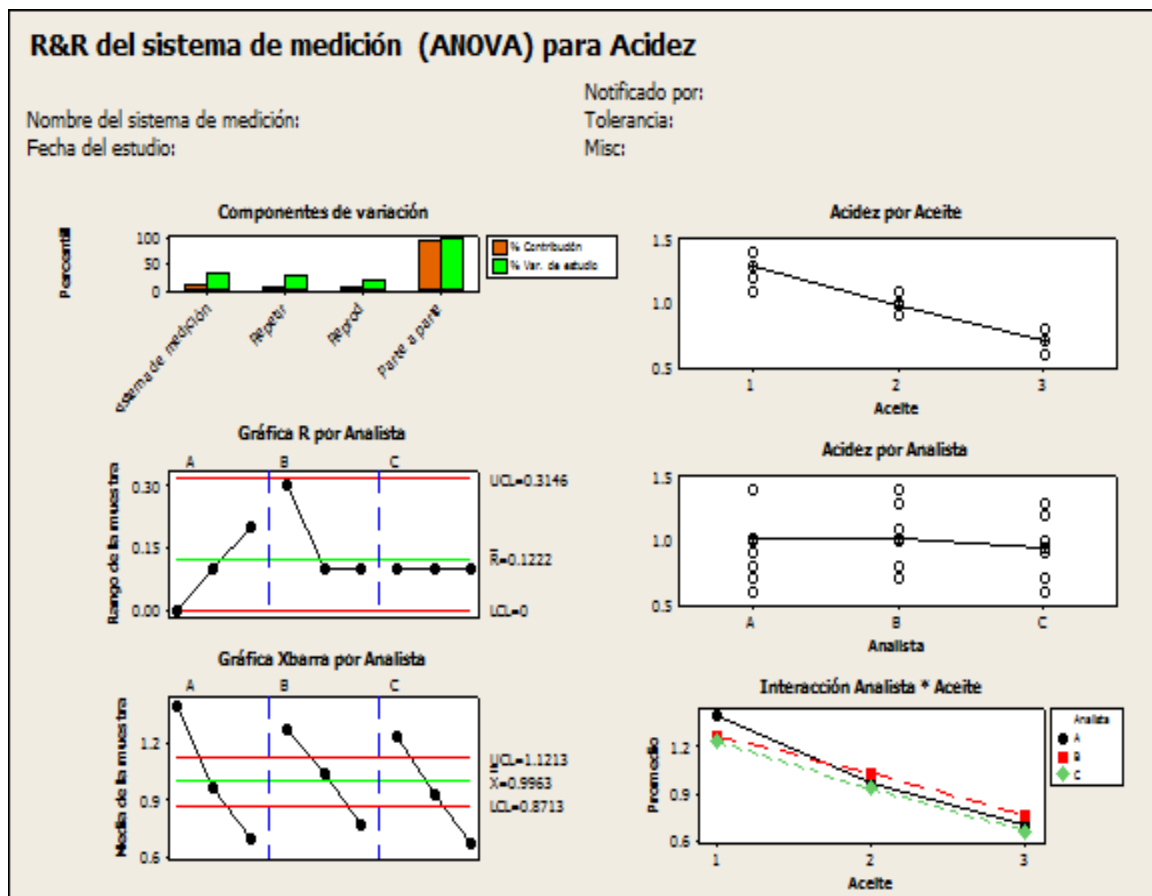


Figura 4.7 Gráfica R&R del sistema de medición (ANOVA), medición de la acidez de diferentes aceites residuales Minitab ® 15.1.20.0.

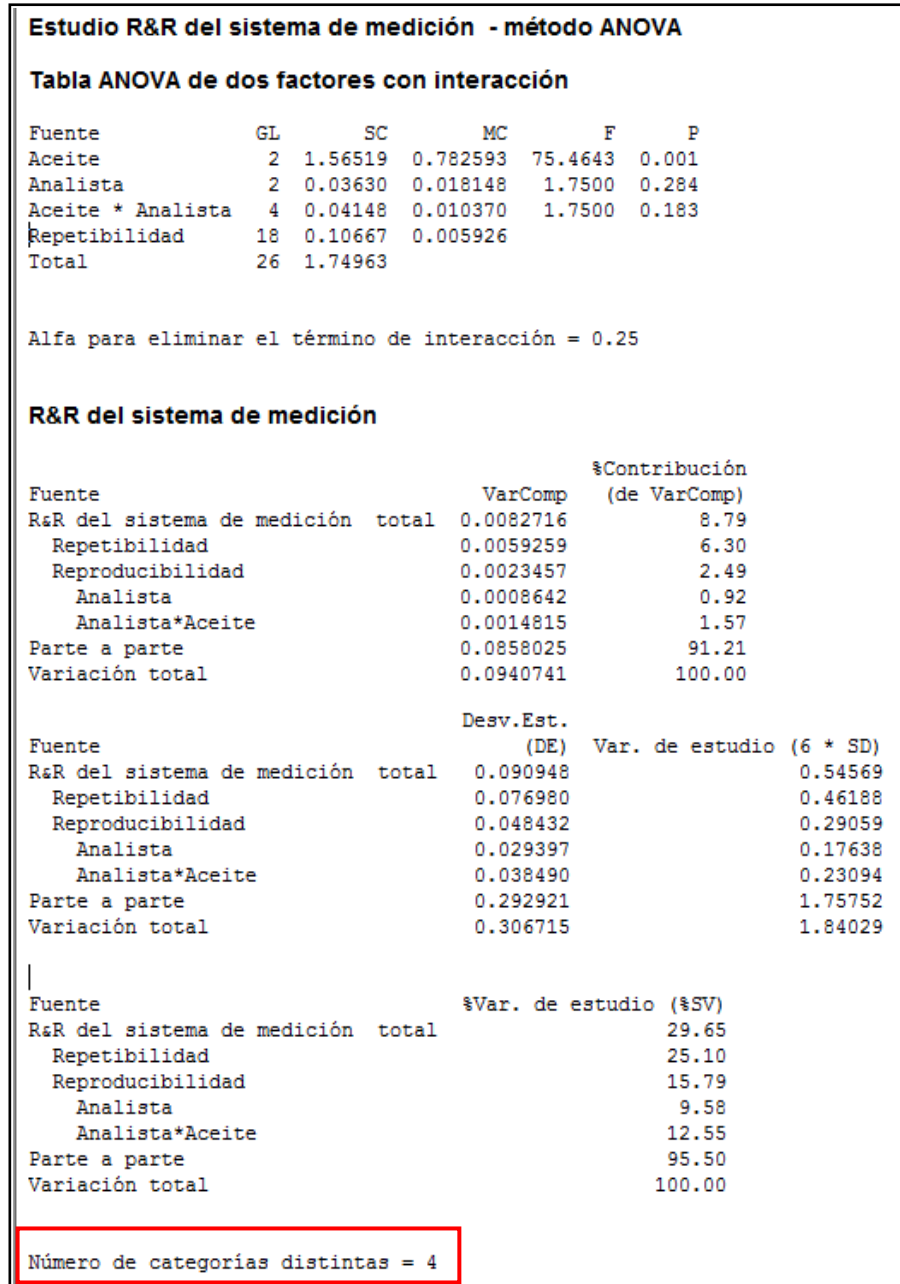


Figura 4.8 Análisis ANOVA del sistema de medición de la acidez de diferentes aceites residuales Minitab® 15.1.20.0.

La contribución del R&R del sistema de medición total en la columna %Var Estudio (%Tolerancia, %Proceso) está entre 10% y 30%, lo cual indica que el sistema es aceptable.

La columna de %Contribución está entre 1% y 9%, el sistema de medición es aceptable.

El número de categorías es de cuatro, que de acuerdo al criterio del Grupo de Acción de la Industria Automotriz (AIAG) es aceptable, ya que puede discernir entre las mediciones.

4.10 Análisis Estadístico

1. Definición del problema.
2. Se determinó el estado de la técnica mediante la investigación del estado del arte y la experiencia en el proceso del experimentador, se definieron las variables de control que están involucradas directamente al proceso de reacción por transesterificación, así como también los factores de ruido que afectan al proceso y por tanto a la variable de respuesta, como se muestra en la figura 4.9.

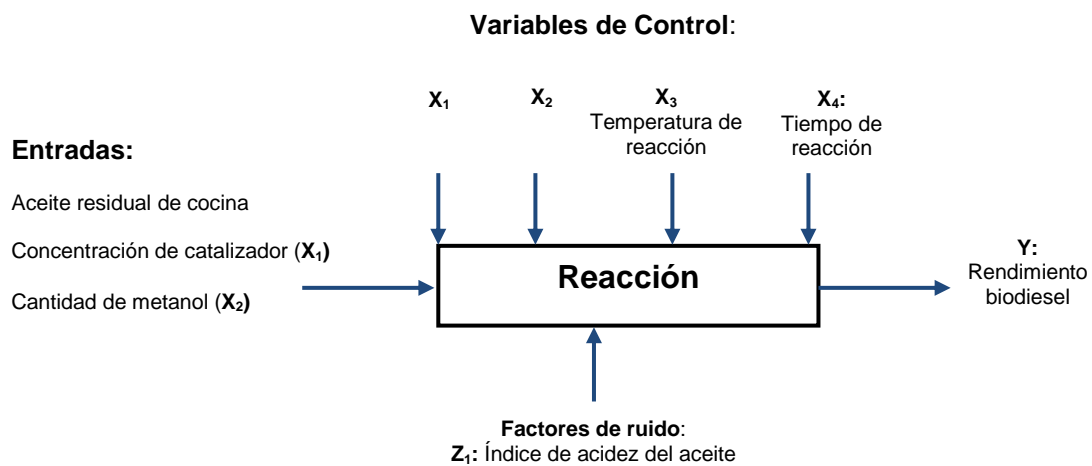


Figura 4.9 Diagrama del proceso de reacción para producción de biodiesel

3. Definición de la hipótesis experimental.

La determinación de la condiciones óptimas de operación durante la síntesis del biodiesel como la temperatura de reacción, concentración del catalizador y la relación molar aceite-metanol, así como la disminución del factor ruido como las propiedades físico-químicas de los diferentes aceites residuales, podrían mejorar el rendimiento del biodiesel.

$H_0: \mu_{\text{rendimiento proceso actual}} = \mu_{\text{rendimiento proceso óptimo}}$

$H_a: \mu_{\text{rendimiento proceso actual}} \neq \mu_{\text{rendimiento proceso óptimo}}$

4. Definición del objetivo del proyecto.

5. Análisis de la estabilidad estadística del proceso de producción del biodiesel. Se verificó la estabilidad y la capacidad estadística del proceso y se determinó la línea base del rendimiento del proceso actual de producción, mediante un análisis de gráficas de control y análisis de la capacidad de proceso realizado en Minitab ® 15.1.20.0. Para realizar este estudio se llevó a cabo lo siguiente:

Se recolectaron datos actuales del rendimiento del biodiesel, durante aproximadamente un mes.

En seguida se realizó una gráfica de observaciones individuales I-MR de rangos móviles en Minitab, presentada en la figura 4.10, para poder obtener información sobre el comportamiento del proceso y su variabilidad (estabilidad del proceso), así como también se calculó el índice de inestabilidad (St). Mediante el siguiente procedimiento de instrucciones en Minitab:

Estadísticas > Gráficas de control > Gráficas de variables para individuos > I-MR

Se realizaron todas las pruebas para causas especiales.

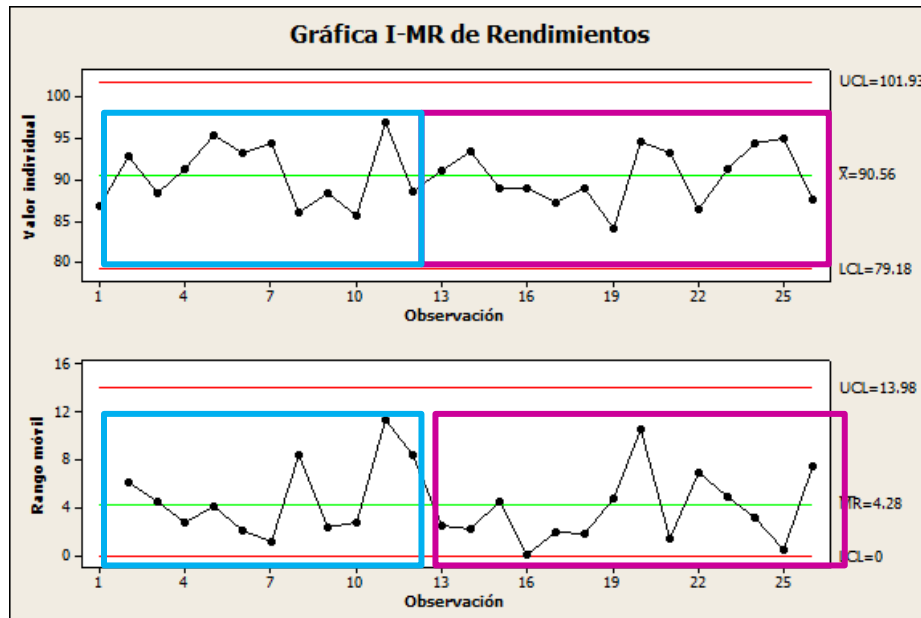


Figura 4.10 Gráfica de observaciones individuales para el rendimiento del biodiesel Minitab ® 15.1.20.0.

Donde:

- Sólo un tipo de aceite
- Mezcla de aceites

No se detectaron causas especiales de variación y el proceso es estadísticamente estable.

$$S_t = \frac{\text{Número de puntos especiales}}{\text{Número total de puntos}} \times 100$$

Índice de inestabilidad = 0

6. Análisis de la capacidad del proceso. Se realizó un análisis de la capacidad del proceso, los límites de especificación se basaron en trabajos realizados por otros autores de publicaciones científicas y se

tomaron como referencia el valor mínimo y máximo del rendimiento que se ha llegado a obtener en trabajos recientes.

Por medio del software Minitab ® 15.1.20.0. se obtuvieron los índices Cp y Cpk, se realizó la prueba de normalidad de Anderson Darling y se estimó la capacidad potencial del proceso de producción de biodiesel para cumplir con las tolerancias, así como también se midió la capacidad real del proceso respectivamente, figura 4.11 y figura 4.12, mediante las siguientes instrucción en Minitab respectivamente:

Estadísticas > Estadísticas básicas >Resumen gráfico

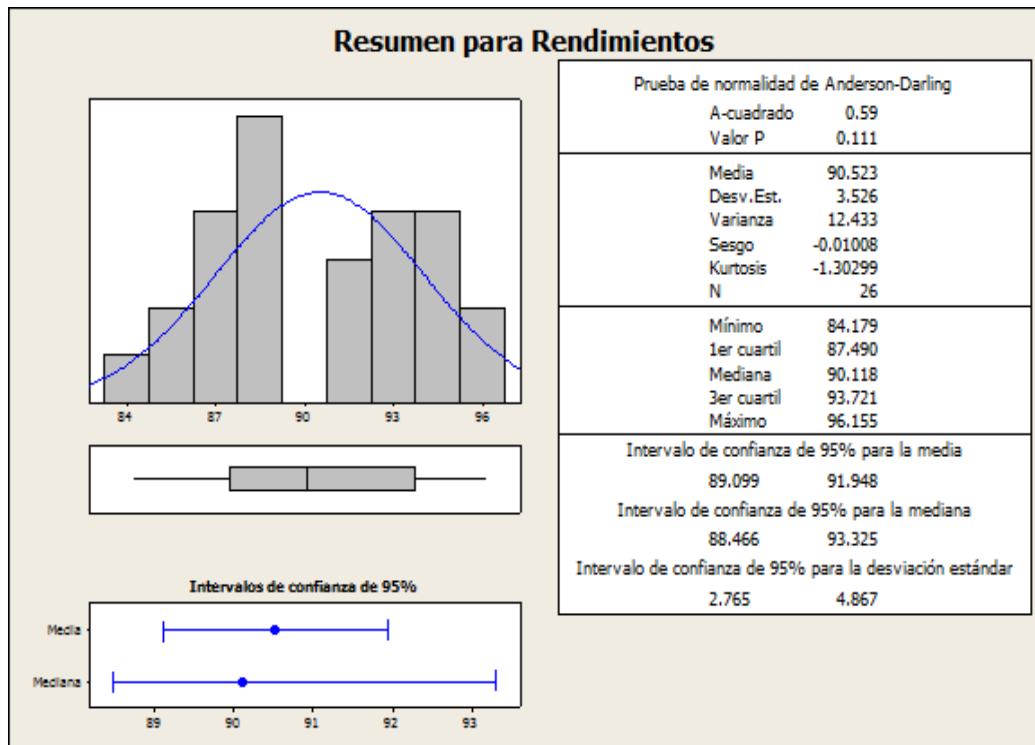


Figura 4.11 Resumen estadístico del rendimiento del biodiesel Minitab ® 15.1.20.0.

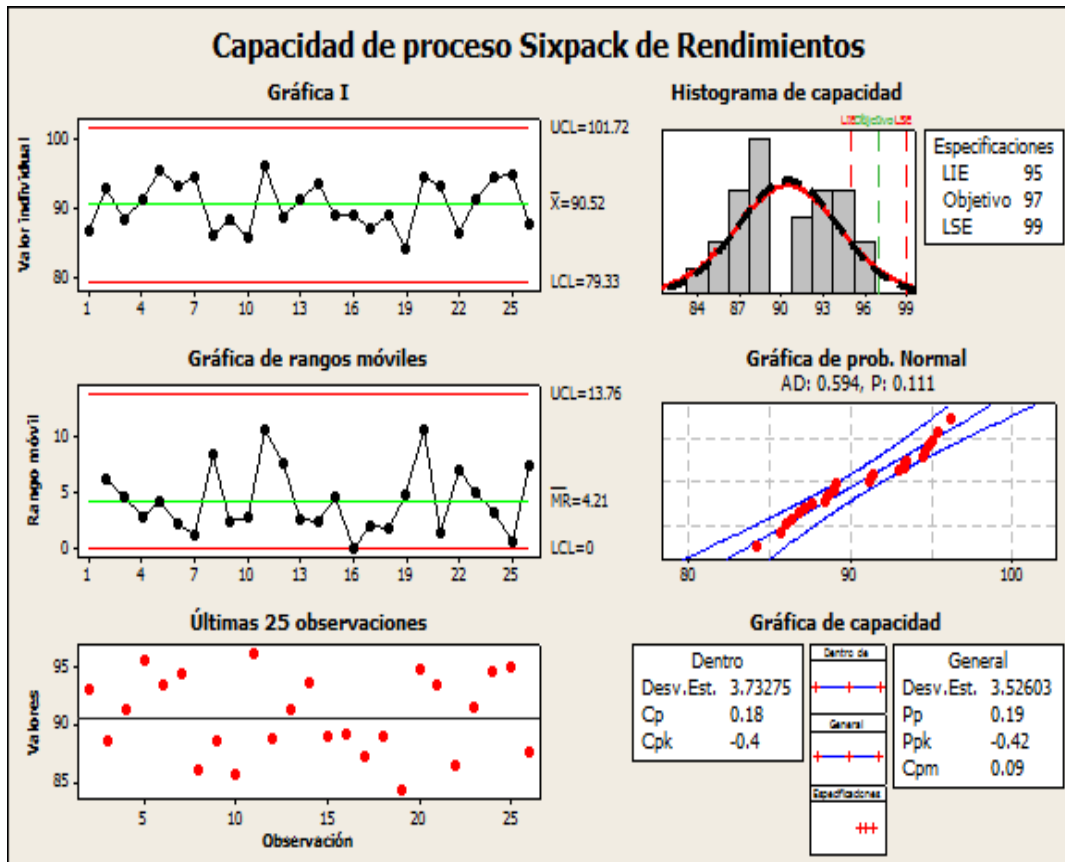


Figura 4.12 Capacidad del proceso del rendimiento del biodiesel Minitab®
15.1.20.0.

De acuerdo a la prueba Anderson Darling el proceso tiene comportamiento normal, sin embargo el proceso no es capaz.

Por lo tanto del siguiente cuadro se puede concluir lo siguiente:

Capaz	Estable	Estado	Descripción
SI	SI	Estado Ideal	Aplicar los gráficos de control y las herramientas estadísticas básicas para prevenir la ocurrencia de causas especiales que perjudiquen el desempeño del proceso
SI	NO	Útil pero inestable	Si se usan los gráficos de control, tal vez se puedan identificar las causas especiales. Se requiere analizar el proceso y prevenir que la situación empeore aún más.
NO	SI	Estable pero incapaz	Usas las herramientas básicas para diagnosticar y mejorar, y las gráficas de control para identificar patrones en el proceso. Se deben de hacer esfuerzos serios de mejora y analizar las especificaciones.
NO	NO	Inestable e Incapaz	Es el peor proceso. Aplicar las herramientas básicas para diagnosticar y mejorar. Las gráficas de control ayudarían a identificar las causas especiales con lo que tal vez mejore la capacidad. Se requieren análisis muy serios.

7. Generación de la matriz experimental y determinación de los niveles de operación

Se realizó en Minitab un Diseño factorial fraccionado 2^{4-1} con 3 puntos centrales para 3 bloques, el cual se compone por:

- 4 factores = Relación molar aceite-metanol, % de Concentración del catalizador KOH, Temperatura de reacción y Tiempo de reacción.
- 2 niveles, es decir un nivel alto de operación alto y un nivel bajo de operación para cada variable
- 3 puntos centrales, un nivel intermedio de operación entre el nivel alto y el bajo, replicándose 3 veces.
- Se bloqueó el tipo de materia prima, por lo que el diseño de experimentos se realizó para 3 materias primas con

diferentes propiedades físico químicas, principalmente el índice de acidez, seleccionando un índice de acidez bajo ($0.79 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$), un índice de acidez intermedio ($2.27 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$) y un índice de acidez alto ($4.96 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$).

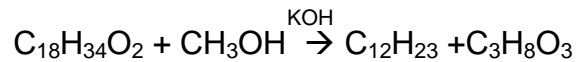
En total se obtuvieron 33 corridas experimentales para los 3 bloques, es decir 11 corridas experimentales por bloque, donde se variaron los niveles de operación de las variables generando diferentes combinaciones operativas. Mediante la siguiente instrucción en Minitab se generó la matriz experimental:

Estadísticas > DOE > Factorial > Crear diseño factorial

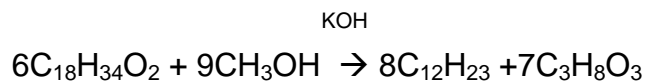
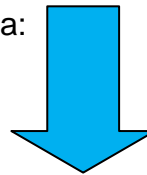
Se definieron los siguientes factores de control y sus niveles

X1 = Relación molar metanol:aceite

Se balanceó la reacción química del aceite de cocina + metanol, para producir biodiesel y glicerina.



Reacción química balanceada:



Se realizó el cálculo estequiométrico para conocer la cantidad de ml de metanol que se necesitan para hacer reaccionar 1 L de aceite, se obtuvo 176.25 ml de metanol.

Consideraciones y cálculos para 1 L de aceite residual se consideró como una aproximación la siguiente fórmula química: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

La densidad aproximada para un aceite vegetal es, $\rho = 0.82 \text{ g/ml}$

Despejando al peso $m_{aceite} = \rho V = 820 \text{ g} / \text{ml}$

Por otro lado se sabe que el peso molecular del aceite es aproximadamente de 282 g y el peso molecular del metanol es 32 g.

De la reacción química balanceada, se conoce que la relación metanol - aceite es: 9:6 que es igual a 3:2 para lograr que se lleve a cabo la reacción.

Por lo tanto se puede calcular la cantidad de metanol necesaria para hacer reaccionar 1 lt de aceite:

$$Peso_{metanol} = (820 \text{ g}_{aceite}) \left(\frac{9 \text{ moles}_{metanol}}{6 \text{ moles}_{aceite}} \right) \left(\frac{32 \text{ g}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{metanol}} \right) \dots\dots\dots (15)$$

$$Peso_{metanol} = 139.57 \text{ g}_{metanol}$$

Obteniendo el volumen en ml de metanol:

$$V_{metanol} = \frac{m}{\rho} = \frac{139.57 \text{ g}_{metanol}}{0.792 \frac{\text{g}}{\text{ml}_{metanol}}} = 176.25 \text{ ml}_{metanol} \dots\dots\dots (16)$$

Actualmente en el laboratorio de bioenergía se opera con 200 ml de metanol para 1 lt de aceite, por lo que la relación molar metanol-aceite es aproximadamente de 2:1. Es decir se trabaja cerca de la cantidad en ml de metanol estequiométrica.

Por lo tanto los niveles a trabajar que se proponen para realizar el experimento son:

Relación molar Aceite : Metanol		
Bajo	Punto central	Alto
2:1	4:1	6:1

X2 = Concentración del catalizador KOH

El peso de catalizador con el que se trabaja en el proceso es 5.5 g_{KOH} que se disuelven en 200 ml_{metanol}, este valor de peso de KOH se obtuvo de manera experimental por los analistas del Laboratorio de Bioenergía, observándose que con esta cantidad de KOH empezaba a ocurrir la reacción de transesterificación para aceites residuales como materia prima

Por lo tanto en términos de porcentaje de concentración de KOH, se determinó de la siguiente forma:

$$\% \text{ Concentración}_{KOH} = \frac{\text{Peso catalizador}}{\text{Peso total de la mezcla}} \dots\dots\dots(17)$$

$$\% \text{ Concentración}_{KOH} = \frac{5.5 \text{ g}_{KOH}}{820 \text{ g}_{aceite} + 158.4 \text{ g}_{metanol} + 5.5 \text{ g}_{KOH}} * 100\%$$

$$\% \text{ Concentracion} = 0.55 \%$$

Los niveles que se proponen para realizar el experimento son:

%Concentración KOH		
Bajo	Punto central	Alto
0.55%	1%	1.5%

X3 = Tiempo de reacción

Basado en diferentes publicaciones científicas de producción de biodiesel con aceites residuales y mismas variables de control, los niveles que se proponen para realizar el experimento son:

Tiempo de reacción		
Bajo	Punto central	Alto
1 hr	1.5 hrs	2 hrs

X4 = Temperatura de reacción

De igual manera varios grupos de investigación sugieren operar para temperaturas de reacción similares a las propuestas:

Temperatura de reacción		
Bajo	Punto central	Alto
45 °C	55°C	65°C

Bloques de diferentes materias primas basadas en el índice de acidez		
1	2	3
0.6 ml _{KOH} (0.79 mg _{KOH} /g _{aceite})	1.7 ml _{KOH} (2.27 mg _{KOH} /g _{aceite})	3.8 ml _{KOH} (4.96 mg _{KOH} /g _{aceite})

Se analizaron tres diferentes materias primas con diferentes valores de acidez y se tomaron en cuenta como bloques:

Por lo tanto los niveles de operación de las variables se observan en la siguiente tabla:

Tabla 4.2 Definición de los factores de control y sus niveles operativos

Variable	Símbolo	Nivel	
		-1	+1
Relación molar Metanol : Aceite	M	2	6
Concentración KOH (%)	C	0.5	1.5
Temperatura (°C)	Te	45	65
Tiempo de reacción (hr)	Ti	1	2

La matriz experimental que se generó en Minitab fue la siguiente:

Diseño factorial fraccionado			
Factores:	4	Diseño Base:	4, 8
Corridas:	33	Réplicas:	3
Bloques:	3	Puntos centrales (total):	9
		Resolución con bloques:	IV
		Fracción:	1/2
Generadores del diseño: D = ABC			
Generadores de bloques: réplicas			

Tabla 4.3 Diseño factorial fraccionado 24-1 con 3 puntos centrales y 3 bloques, Minitab ® 15.1.20.0

Punto Central	Bloque	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)
1	1	2 (-1)	0.5 (-1)	45 (-1)	1 (-1)
1	1	6 (+1)	0.5 (-1)	45 (-1)	2 (+1)
1	1	2 (-1)	1.5 (+1)	45 (-1)	2 (+1)
1	1	6 (+1)	1.5 (+1)	45 (-1)	1 (-1)
1	1	2 (-1)	0.5 (-1)	65 (+1)	2 (+1)
1	1	6 (+1)	0.5 (-1)	65 (+1)	1 (-1)
1	1	2 (-1)	1.5 (+1)	65 (+1)	1 (-1)
1	1	6 (+1)	1.5 (+1)	65 (+1)	2 (+1)
0	1	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	1	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	1	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
1	2	2 (-1)	0.5 (-1)	45 (-1)	1 (-1)
1	2	6 (+1)	0.5 (-1)	45 (-1)	2 (+1)
1	2	2 (-1)	1.5 (+1)	45 (-1)	2 (+1)
1	2	6 (+1)	1.5 (+1)	45 (-1)	1 (-1)
1	2	2 (-1)	0.5 (-1)	65 (+1)	2 (+1)
1	2	6 (+1)	0.5 (-1)	65 (+1)	1 (-1)
1	2	2 (-1)	1.5 (+1)	65 (+1)	1 (-1)
1	2	6 (+1)	1.5 (+1)	65 (+1)	2 (+1)
0	2	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	2	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	2	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
1	3	2 (-1)	0.5 (-1)	45 (-1)	1 (-1)
1	3	6 (+1)	0.5 (-1)	45 (-1)	2 (+1)
1	3	2 (-1)	1.5 (+1)	45 (-1)	2 (+1)
1	3	6 (+1)	1.5 (+1)	45 (-1)	1 (-1)
1	3	2 (-1)	0.5 (-1)	65 (+1)	2 (+1)
1	3	6 (+1)	0.5 (-1)	65 (+1)	1 (-1)
1	3	2 (-1)	1.5 (+1)	65 (+1)	1 (-1)
1	3	6 (+1)	1.5 (+1)	65 (+1)	2 (+1)
0	3	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	3	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)
0	3	4 (0)	1.0 (0)	55 (0)	1.5 (0)

Para determinar la cantidad en ml de metanol y los gramos de KOH respectivos para cada combinación de parámetros durante el diseño de experimentos, en donde se obtuvieron las siguientes combinaciones:

Tabla 4.4 Combinaciones de Relación Molar y Concentración del catalizador

Relación Molar Metanol : Aceite	Catalizador (%)
2:1	0.55
6:1	0.55
2:1	1.5
6:1	1.5
4:1	1

Para ello, se realizaron los siguientes cálculos:

Ejemplo Combinación Relación molar 6:1 y 0.55% de KOH

a) Cálculo de la Relación molar metanol:aceite en ml:

Partiendo de la ecuación 15, se obtuvo la cantidad de moles para 1 lt de aceite.

$$Moles_{aceite} = (820 g_{aceite}) \left(\frac{1 mol_{aceite}}{282 g_{aceite}} \right) = 2.91 moles_{aceite} \dots\dots(18)$$

Realizando una regla de tres para obtener una relación 3:1

$$\frac{Moles_{metanol}}{2.91 moles_{aceite}} = \frac{6 moles_{metanol}}{1 mol_{aceite}}$$

$$X moles_{metanol} = 17.46 moles_{metanol}$$

Calculando el peso en g de metanol:

$$Peso_{metanol} = (X moles_{metanol}) \left(\frac{Peso molecular_{metanol}}{1 mol_{metanol}} \right) \dots\dots(19)$$

$$Peso_{metanol} = (17.46 \text{ moles}_{metanol}) \left(\frac{32 \text{ g}_{metanol}}{1 \text{ mol}_{metanol}} \right) = 558.72 \text{ g}_{metanol}$$

Con el peso del metanol, se calculó el volumen en ml de metanol.

$$V_{metanol} = \frac{m_{metanol}}{\rho_{metanol}} \dots \dots \dots (20)$$

$V_{metanol} = \frac{558.72 \text{ g}_{metanol}}{0.792 \text{ g/ml}_{metanol}} = 705.45 \text{ ml}_{metanol}$

b) Cálculo del % de concentración de KOH en gramos:

El porcentaje de concentración de KOH, se define, como:

$$\% \text{ Concentración}_{KOH} = \left(\frac{Peso_{KOH}}{Peso \text{ total de la mezcla}} \right) * 100 \dots \dots \dots (21)$$

$$\% \text{ Concentración}_{KOH} = \left(\frac{Peso_{KOH}}{Peso_{aceite} + Peso_{metanol} + Peso_{KOH}} \right) * 100 \dots \dots (22)$$

Realizando el despeje para $Peso_{KOH}$:

$$m_{KOH} = \frac{\left(\frac{\%}{100} \right) (Peso_{aceite} + Peso_{metanol})}{\left(1 - \frac{\%}{100} \right)} \dots \dots \dots (23)$$

Por tanto:

$$m_{KOH} = \frac{\left(\frac{0.55}{100} \right) (820 \text{ g}_{aceite} + 559.152 \text{ g}_{metanol})}{\left(1 - \frac{0.55}{100} \right)} = 7.63 \text{ g}_{KOH}$$

$m_{KOH} = 7.63 \text{ g}_{KOH}$

Para una relación metanol-aceite de 6:1 y una concentración de KOH al 0.55%, se tiene que preparar, 705.5 ml de metanol y 7.63 g de catalizador KOH.

De manera similar al procedimiento anteriormente mostrado, se realizaron para las otras cuatro combinaciones.

8. Realización del diseño experimental. A continuación se muestra el montaje del experimento, donde se controla la temperatura, la velocidad, la cantidad de metanol, catalizador, y el tiempo de reacción



Figura 4.13 Montaje del experimento (Elaboración propia)

Una vez finalizada la reacción se vertió cada producto a los embudos de separación, dejando reposar el producto aproximadamente dos h, después de ese tiempo, por gravedad se separó la glicerina del biodiesel.

Se realizó el registro del volumen obtenido de glicerina en una probeta de 100 ml y en otra probeta similar se registro el volumen del biodiesel obtenido.



Figura 4.14 Separación del biodiesel y glicerina por gravedad (Elaboración propia)

Después de la separación de la glicerina, se realizó el primer lavado del biodiesel con agua de la llave a temperatura ambiente (300 ml aproximadamente) donde se mezcló el biodiesel con el agua y se agitó vigorosamente en un recipiente tapado y se volvió a colocar la mezcla en el embudo de separación.



Figura 4.15 Primer lavado del biodiesel (Elaboración propia)

El primer lavado se dejó reposar aproximadamente 24 h, y al siguiente día se separó el agua, recolectándola (se depositó en contenedores de aguas residuales) y volviendo a realizar un segundo lavado con agua de

la llave, se dejó reposando aproximadamente 1 h, observándose que en la separación del biodiesel y el agua, el agua estaba menos turbia,

Por último se realizó un tercer lavado con un reposo de 1 h también, donde fue notoria la claridad del agua al final de la separación.



Figura 4.16 Tercer lavado del biodiesel (Elaboración propia)

En cada separación del biodiesel con el agua, se registró el volumen obtenido del biodiesel

Posteriormente el biodiesel se vertió en una cubeta pequeña y se dejó expuesto al sol y a la luz aproximadamente durante 24 h, para aclarar el biodiesel y lograr que por gravedad, el exceso de humedad y pequeñas gotas suspendidas de agua en el biodiesel debido a los lavados, se depositaran en el fondo de la cubeta.

Una vez que se aclaró el biodiesel, se realizó la medición del volumen final del biodiesel aclarado, el cual se vertió en una probeta graduada de 1000 ml dejando un poco de biodiesel y vertiendo el resto en una probeta graduada de 100 ml, en la cual se pudo apreciar el volumen de agua, con la finalidad de restar el volumen del agua del volumen total del biodiesel.

Al realizar la lectura del volumen también se registro la temperatura del biodiesel, sumergiendo un poco el termómetro de mercurio en el líquido.



Figura 4.17 Medición del volumen final del biodiesel aclarado (Elaboración propia)

Finalmente se guardaron pequeñas muestras del biodiesel producido en el diseño de experimentos en viales de 50 ml y se etiquetaron por número de corrida y bloque.



Figura 4.18 Muestras guardadas en viales de 50 ml (Elaboración propia)

Con las muestras guardadas en los viales, se realizaron las correspondientes pruebas de calidad (índice de acidez, viscosidad,

turbidez, contenido de jabones y contenido de agua), previamente descritas al inicio de la metodología.

Para obtener los rendimientos del biodiesel de cada corrida del diseño experimental, se realizaron los siguientes pasos:

- 1) Se tomaron 10 ml de biodiesel de una muestra y se vertió en un vaso de precipitados de 100 ml, obteniendo el peso neto (peso del producto sin incluir el peso del recipiente, peso neto = peso bruto o del producto – peso Tara) en la balanza granataria y se registro el peso de la muestra de 10 ml. Al final se tomó la temperatura del biodiesel.



Figura 4.19 Figura 3.28 Peso tara del recipiente (Elaboración propia)

- 2) Se tomaron 10 ml del aceite vegetal residual que se usó durante el proceso y de igual manera se obtuvo el peso neto y se registró.
- 3) Con los pesos obtenidos de las muestras de 10 ml del aceite y del biodiesel se obtuvieron las densidades correspondientes.
- 4) Con las densidades del aceite y del biodiesel se pudo obtener el peso para 1 L de aceite y el peso del biodiesel para el volumen que se obtuvo al final del proceso (volumen registrado del biodiesel aclarado).

5) Finalmente se obtuvo el rendimiento en porcentaje con los pesos para 1 L de aceite y el volumen obtenido al final (ver ecuación 14)

9. Análisis de Varianza. Se realizaron varios análisis de varianza para obtener los factores significativos del rendimiento, el mejor modelo predictivo, el análisis del ajuste del modelo, determinar los coeficientes, analizar los residuales, detección de curvatura, significancia de los términos lineales, interacciones dobles y triples.

Así también se determinaron los mejores niveles de los factores críticos que lograron maximizar el rendimiento del biodiesel en cada corrida experimental, para cada materia prima (basada en el nivel de acidez que se propuso como bloques).

Los análisis anteriores se realizaron en RStudio Version 0.99.484 – © 2009-2015 RStudio, Inc. y se comprobaron en Minitab ® 15.1.20.0.

10. Validación del modelo de regresión. Del modelo predictivo se obtuvieron valores de rendimiento teóricos y se compararon con los valores experimentales (observados) para obtener los errores del modelo teórico. Así también se realizaron las pruebas de calidad respectivas para el biodiesel.

11. Gráficas de contorno y superficie. Se realizaron gráficas de contorno y superficie en Minitab ® 15.1.20.0. para identificar los valores de las variables de control en donde se pudiera encontrar la región operativa del proceso donde esté el mejor valor del rendimiento del biodiesel (variable de respuesta).

12. Optimizador de respuesta. En Minitab ® 15.1.20.0., con el optimizador de respuesta se declaró un valor mínimo de 95%, un valor objetivo de 97% y un valor máximo de 99% de rendimiento y se optimizó la respuesta para

cada bloque, obteniendo los valores de las variables de control en donde se encontraron los puntos óptimos del rendimiento (Relación molar aceite – metanol, Concentración de catalizador, Temperatura de reacción y Tiempo de reacción).

13. Validación experimental de la variable de respuesta óptima para cada bloque. Se realizaron las validaciones del rendimiento óptimo por triplicado para cada bloque y se determinó si fue posible realizar la optimización del rendimiento del biodiesel de manera experimental.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de algunas propiedades físico-químicas del aceite vegetal residual (materia prima) y del biodiesel (producto). Así como el efecto de los factores de control de la reacción de transesterificación del aceite para la producción de biodiesel, las ecuaciones de regresión y los valores óptimos encontrados para los 3 bloques (3 diferentes aceites residuales).

5.1 Propiedades físico-químicas del aceite vegetal residual

En la tabla 5.1 se observan los valores del índice de acidez, viscosidad cinemática, densidad y peso de cada aceite residual (bloque).

Tabla 5.1 Propiedades físico-químicas cada aceite vegetal residual (Bloques)

Bloque	Índice de acidez (mg _{KOH} / g _{aceite})	Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	Densidades (g/ml)	Pesos para 1 lt (g)
1	0.79	14.47	0.87	871.6
2	2.27	8.77	0.86	859.67
3	4.96	14.88	0.88	880.32

5.2 Resultados de los volúmenes y pesos de la glicerina y del biodiesel en cada corrida del diseño factorial para los 3 bloques

A continuación se presentan los resultados del diseño factorial fraccionado 2⁴⁻¹ con 3 puntos centrales para los volúmenes de glicerina, del biodiesel en cada lavado y del biodiesel aclarado (tablas 5.2, 5.3 y 5.4).

Los valores de los pesos de los aceites residuales utilizados como materia prima de 1 L, así como los pesos del biodiesel que se produjo en cada corrida del diseño experimental, fueron calculados a partir de las mediciones obtenidas de los

pesos de los aceites y los pesos del biodiesel para muestras de 10 ml. Estos valores se calcularon en Excel y se presentan en las tablas 5.5, 5.6 y 5.7.

Tabla 5.2 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 1

BLOQUE 1 ACEITE 0.6 ml _{KOH} (0.7916 mg _{KOH} / g _{aceite})							
CORRIDA	GLICERINA (ml)	BIODIESEL SIN LAVAR (ml)	BIODIESEL 1° LAVADO (ml)	BIODIESEL 2° LAVADO (ml)	BIODIESEL 3° LAVADO (ml)	BIODIESEL ACLARADO (ml)	TEMPERATURA BIODIESEL ACLARADO (°C)
1	108	1086	955	912	915	890	32
2	500	1221	1010	937	929	900	32
3	145	1063	999	997	1017	989	32
4	590	1099	892	879	875	860	34
5	115	1045	1002	877	876	876	32
6	512	1200	995	936	935	900	32
7	219	966	933	808	806	780	32
8	No se separó la glicerina del biodiesel						
9	342	1019	992	959	946	935	32
10	312	1130	990	955	940	933	34
11	320	1141	989	964	948	937	34

Tabla 5.3 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 2

BLOQUE 2 ACEITE 1.7 ml _{KOH} (2.2741 mg _{KOH} / g _{aceite})							
CORRIDA	GLICERINA (ml)	BIODIESEL SIN LAVAR (ml)	BIODIESEL 1° LAVADO (ml)	BIODIESEL 2° LAVADO (ml)	BIODIESEL 3° LAVADO (ml)	BIODIESEL ACLARADO (ml)	TEMPERATURA BIODIESEL ACLARADO (°C)
1	110	1016	943	591	178	161	32
2	573	1100	914	904	906	904	32
3	232	950	905	907	905	899	32
4	650	1038	863	854	853	848	32
5	120	1065	875	395	75	69	31
6	542	1133	904	889	893	878	32
7	223	931	893	884	884	881	31
8	692	815	75	No se separó el agua del biodiesel en el segundo lavado			
9	358	1041	903	903	902	903	30
10	364	1051	925	919	909	901	30
11	362	1086	932	922	911	900	31

Tabla 5.4 Volúmenes registrados glicerina y biodiesel para el bloque 3

BLOQUE 3 ACEITE 3.8 ml _{KOH} (4.9641 mg _{KOH} / g _{aceite})							
CORRIDA	GLICERINA (ml)	BIODIESEL SIN LAVAR (ml)	BIODIESEL 1° LAVADO (ml)	BIODIESEL 2° LAVADO (ml)	BIODIESEL 3° LAVADO (ml)	BIODIESEL ACLARADO (ml)	TEMPERATURA BIODIESEL ACLARADO (°C)
1	No hubo separación de la glicerina y del biodiesel						
2	1045	650	No se separó el agua del biodiesel				
3	257	909	892	889	887	850	32
4	No hubo separación de la glicerina y del biodiesel						
5	No hubo separación de la glicerina y del biodiesel						
6	1079	559	No se separó el agua del biodiesel				
7	270	916	844	840	837	834	32
8	499	667	No se separó el agua del biodiesel				
9	405	1030	874	870	868	854	32
10	400	1015	877	870	858	854	32
11	362	1011	866	865	860	857	32

Como se puede observar la corrida 8 del bloque 1 resultó un rendimiento de cero, ya que no se separó el biodiesel de la glicerina.



Figura 5.1 Bloque 1 corrida # 8, mezcla de biodiesel y glicerina

En el bloque 2 el biodiesel se logró separar de la glicerina y realizar el primer lavado; sin embargo en el segundo lavado no hubo separación del biodiesel y el agua.



Figura 5.2 Bloque 2 corrida # 8, a la izquierda primer lavado y a la derecha segundo lavado

En el bloque 3 en las corridas 1, 4 y 5 no hubo separación del biodiesel y la glicerina, por lo que se tuvieron rendimientos de cero, como se observa en la figura 5.3.

En las corridas 2, 6 y 8, de la figura 5.4 se observó separación de glicerina y biodiesel; sin embargo en el primer lavado con agua, que parecía ser biodiesel, presentó una reacción completa de saponificación.

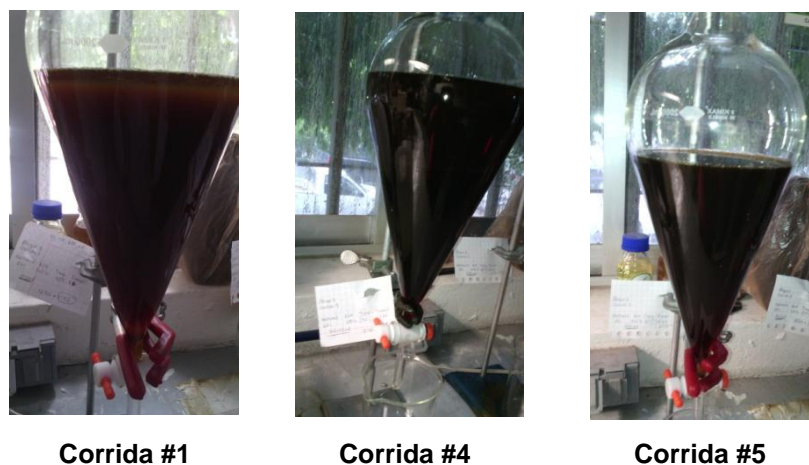


Figura 5.3 Bloque 3 corridas 1, 4 y 5 no se logró separar la glicerina del biodiesel

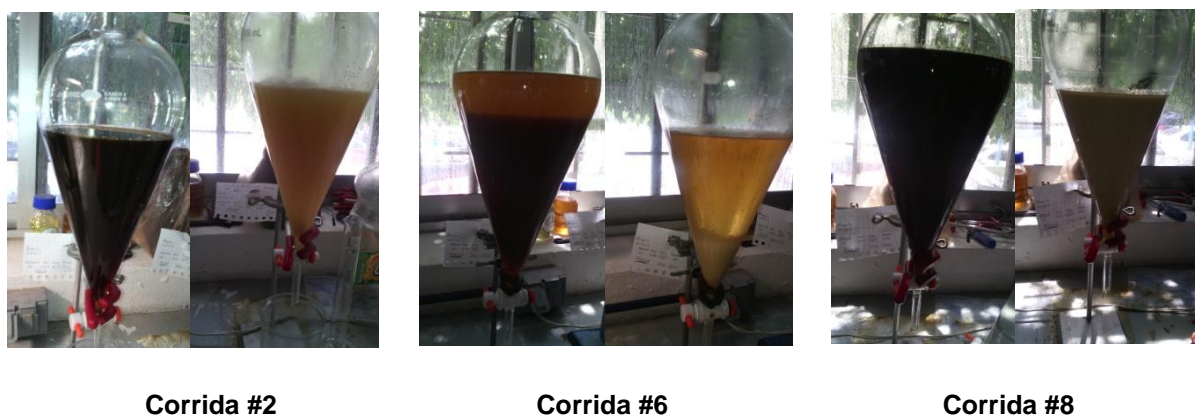


Figura 5.4 Bloque 3, Corridas 2, 6 y 8 separación glicerina- biodiesel, y reacción de saponificación durante el primer lavado

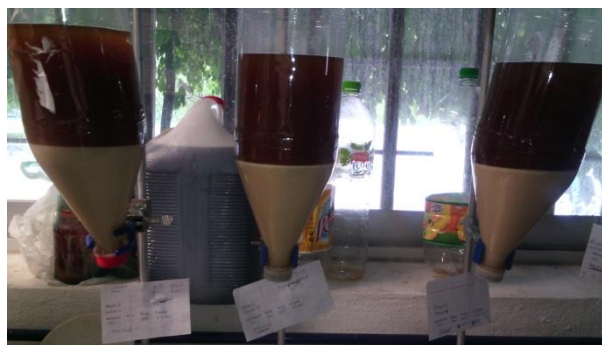
Las corridas 3, 7 y los puntos centrales (9, 10 y 11) mostradas en la figura 5.5, fueron las únicas que lograron alcanzar un rendimiento, obteniendo mejores rendimientos los de los puntos centrales del diseño experimental, aproximadamente de 84%.



Corrida #3



Corrida #7



Puntos centrales (9, 10, 11)

Figura 5.5 Bloque 3 corridas 3, 7 y puntos centrales si mostraron rendimientos

Una vez realizados los respectivos lavados y finalmente el aclarado y secado del biodiesel, se recolectaron las muestras resultantes y se midieron los pesos para un volumen de 10 ml, calculando en una tabla de Excel las densidades y los pesos de los volúmenes finales del biodiesel aclarado, capturados en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7.

5.3 Resultados de los pesos del aceite y del biodiesel en cada corrida del diseño factorial para los 3 bloques para el cálculo del rendimiento

Tabla 5.5 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 1

BLOQUE 1 ACEITE 0.6 ml _{KOH} (0.7916 mg _{KOH} /g _{aceite})									
# Corrida	Temperatura por muestra (°C)	Pesos muestras de biodiesel en 10 ml (g)	Densidades biodiesel (g/ml)	Volúmenes de biodiesel por corrida (g)	Pesos de biodiesel por corrida (g)	Peso muestra de aceite en 10 ml a 31°C (g)	Densidad aceite (g/ml) o (g/cm ³)	Peso aceite en 1 lt (g)	Rendimientos (%)
1	31	8.6288	0.86288	890	767.9632	8.7160	0.8716	871.6	88.11
2	31	8.6108	0.86108	900	774.972	8.7160	0.8716	871.6	88.91
3	32	8.5926	0.85926	989	849.80814	8.7160	0.8716	871.6	97.50
4	32	8.6523	0.86523	860	744.0978	8.7160	0.8716	871.6	85.37
5	32	8.6603	0.86603	876	758.64228	8.7160	0.8716	871.6	87.04
6	32	8.6456	0.86456	900	778.104	8.7160	0.8716	871.6	89.27
7	32	8.6609	0.86609	780	675.5502	8.7160	0.8716	871.6	77.51
8	32	0	0	0	0	8.7160	0.8716	871.6	0.00
9	32	8.6620	0.8662	935	809.897	8.7160	0.8716	871.6	92.92
10	32	8.6631	0.86631	933	808.26723	8.7160	0.8716	871.6	92.73
11	32	8.6697	0.86697	937	812.35089	8.7160	0.8716	871.6	93.20

Tabla 5.6 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 2

BLOQUE 2 ACEITE 1.7 ml _{KOH} (2.2741 mg _{KOH} /g _{aceite})									
# Corrida	Temperatura por muestra (°C)	Pesos de muestras de 10 ml (g)	Densidades (g/ml)	Volúmenes de biodiesel por corrida (g)	Pesos de biodiesel por corrida (g)	Peso muestra de aceite en 10 ml a 31°C (g)	Densidad aceite (g/ml)	Peso aceite en 1 lt (g)	Rendimientos (%)
1	32	8.7408	0.87408	161	140.72688	8.5967	0.8597	859.67	16.37
2	32	8.6575	0.86575	904	782.638	8.5967	0.8597	859.67	91.04
3	32	8.6639	0.86639	899	778.88461	8.5967	0.8597	859.67	90.60
4	32	8.6840	0.8684	848	736.4032	8.5967	0.8597	859.67	85.66
5	32	8.7723	0.87723	69	60.52887	8.5967	0.8597	859.67	7.04
6	32	8.6515	0.86515	878	759.6017	8.5967	0.8597	859.67	88.36
7	32	8.6750	0.8675	881	764.2675	8.5967	0.8597	859.67	88.90
8	32	0	0	0	0	8.5967	0.8597	859.67	0.00
9	32	8.6392	0.86392	903	780.11976	8.5967	0.8597	859.67	90.75
10	32	8.6388	0.86388	901	778.35588	8.5967	0.8597	859.67	90.54
11	32	8.638	0.8638	900	777.42	8.5967	0.8597	859.67	90.43

Tabla 5.7 Pesos del aceite y del biodiesel para el bloque 3

BLOQUE 3 ACEITE 3.8 ml _{KOH} (4.9641 mg _{KOH} /g _{aceite})									
# Corrida	Temperatura por muestra (°C)	Pesos de muestras de 10 ml (g)	Densidades (g/ml)	Volúmenes de biodiesel por corrida (g)	Pesos de biodiesel por corrida (g)	Peso muestra de aceite en 10 ml a 31°C (g)	Densidad aceite (g/ml)	Peso aceite en 1 lt (g)	Rendimientos (%)
1	32	0	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
2	32	0	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
3	32	8.6697	0.86697	850	736.9245	8.8032	0.8803	880.3200	83.71
4	32	0.0000	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
5	32	0	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
6	32	0	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
7	32	8.6674	0.86674	834	722.86116	8.8032	0.8803	880.3200	82.11
8	32	0	0	0	0	8.8032	0.8803	880.3200	0.00
9	32	8.6523	0.86523	854	738.90642	8.8032	0.8803	880.3200	83.94
10	32	8.6507	0.86507	854	738.76978	8.8032	0.8803	880.3200	83.92
11	32	8.6679	0.86679	857	742.83903	8.8032	0.8803	880.3200	84.38

5.4 Determinación de las variables significativas del proceso y análisis de residuales para cada bloque

Una vez que se obtuvieron los rendimientos del biodiesel para cada corrida experimental, se registraron los valores de las variables del proceso y la variable de respuesta en RStudio y se determinaron las variables significativas, así como las interacciones con mayor efecto durante el diseño de experimentos para cada bloque.

Bloque 1

Se definieron de la siguiente manera las variables del proceso:

M = Relación molar Metanol:Aceite

C = %Concentración de catalizador KOH

TE = Temperatura de reacción

TI = Tiempo de reacción

Tabla 5.8 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 1

	M	C	TE	TI	RENDIMIENTO
1	2	0.55	45	1.0	88.11
2	6	0.55	45	2.0	88.91
3	2	1.50	45	2.0	97.50
4	6	1.50	45	1.0	85.37
5	2	0.55	65	2.0	87.04
6	6	0.55	65	1.0	89.27
7	2	1.50	65	1.0	77.51
8	6	1.50	65	2.0	0.00
9	4	1.00	55	1.5	92.92
10	4	1.00	55	1.5	92.73
11	4	1.00	55	1.5	93.20

A continuación se presenta el primer modelo de regresión propuesto, el cual se analizó en RStudio:

$$\begin{aligned}
 \text{RENDIMIENTO} = & M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + C * TE + C * TI + TE * TI + M * \\
 & C * TE + M * C * TI + C * TE * TI + M * C * TE * TI + M^2 + C^2 + TE^2 + TI^2 + \\
 & M^3 + C^3 + TE^3 + TI^2 \dots\dots\dots(24)
 \end{aligned}$$

Sin embargo el Análisis de Varianza (ANOVA) muestra sólo las variables significativas del proceso.

Analysis of Variance Table						
Response: RENDIMIENTO						
	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
M	1	937.66	937.66	16773.9	5.961e-05	***
C	1	1122.87	1122.87	20087.2	4.978e-05	***
TE	1	1406.36	1406.36	25158.4	3.975e-05	***
TI	1	557.95	557.95	9981.2	0.0001002	***
M:C	1	1073.47	1073.47	19203.3	5.207e-05	***
M:TE	1	511.20	511.20	9144.9	0.0001093	***
M:TI	1	1368.95	1368.95	24489.3	4.083e-05	***
M:TE:TI	1	532.25	532.25	9521.5	0.0001050	***
Residuals	2	0.11	0.06			

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1						

Figura 5.6 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 1

Se observa que los valores de P de la estadística de prueba son menores que su nivel de significancia ($\alpha = 0.05$), indicando que los términos lineales o efectos principales (M, C, TE, TI), las interacciones dobles (M:C, M:TE, M:TI) y la interacción triple (M:TE:TI) son menores a 0.05, por lo que tienen efecto y están relacionados a la variable de respuesta RENDIMIENTO.

Coefficients: (1 not defined because of singularities)				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	-1.917e+03	1.978e+01	-96.89	0.000107 ***
M	3.138e+03	3.167e+01	99.11	0.000102 ***
C	1.899e+03	1.922e+01	98.80	0.000102 ***
TE	2.729e-01	1.869e-02	14.60	0.004659 **
TI	3.562e+01	3.738e-01	95.29	0.000110 ***
M:C	-6.372e+02	6.406e+00	-99.47	0.000101 ***
M:TE	-4.493e+01	4.564e-01	-98.45	0.000103 ***
M:TI	-1.646e+03	1.673e+01	-98.36	0.000103 ***
TE:TI	NA	NA	NA	NA
M:TE:TI	2.969e+01	3.042e-01	97.58	0.000105 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 0.2364 on 2 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 1, Adjusted R-squared: 0.9999				
F-statistic: 1.679e+04 on 8 and 2 DF, p-value: 5.954e-05				

Figura 5.7 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 1

En la figura 4.7 analizando R^2 y R^2 ajustada se observa que el modelo se ajusta bien a los datos, ya que los valores son casi similares y lo comprueba la significancia del modelo con un valor de $P < 0.05$.

Por lo tanto el modelo matemático se reduce a:

$$RENDIMIENTO = M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + M * TE * TI \dots \dots \dots (25)$$

A continuación se analizan las gráficas de los residuales, para examinar la bondad del ajuste del modelo de regresión

Se observa la gráfica del histograma de los residuos, mostrando una distribución normal

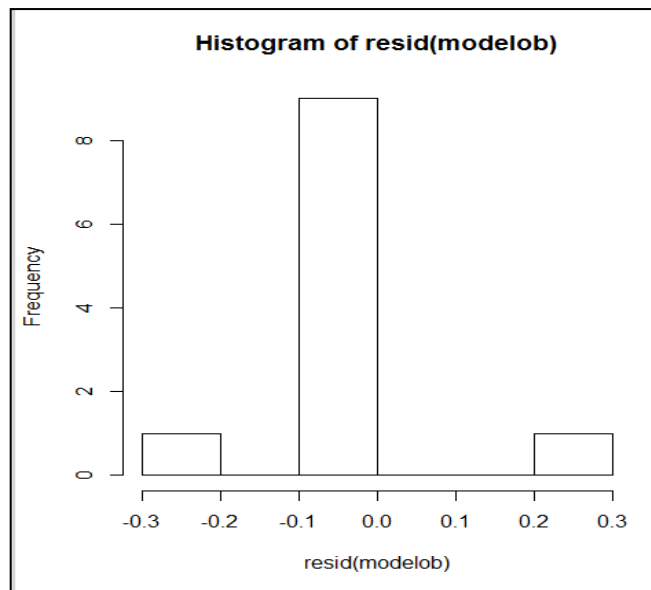


Figura 5.8 Histograma de los residuales del modelo matemático bloque 1

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk para comprobar la normalidad de los residuales, indicando que es significativa la normalidad

```

Shapiro-wilk normality test
data: resid(modelob)
w = 0.6674, p-value = 0.0001791

```

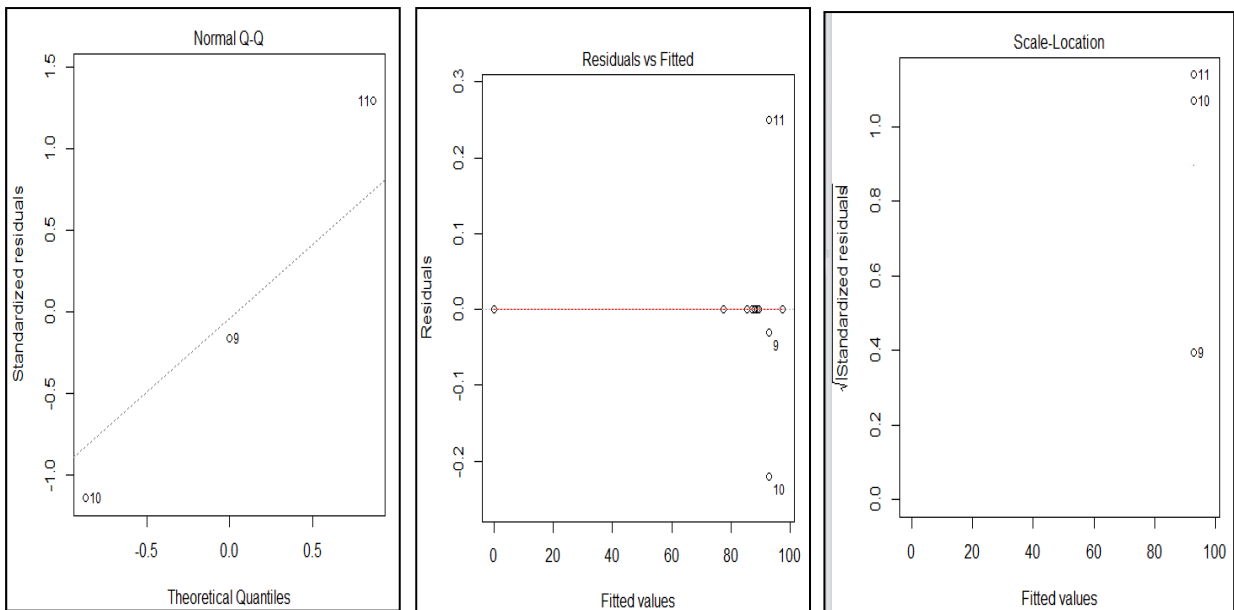


Figura 5.9 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos bloque 1

En general se observa que existe una relación entre los factores, la normalidad es buena con algunos valores atípicos, en la gráfica de residuales ajustados no hay algún tipo de patrón y en la gráfica de residuos estandarizados aunque se detectan algunos valores atípicos, estos no son lo suficientemente mayores a 2 y menores a -2, por lo tanto se puede considerar que la varianza es constante (Soporte técnico de Minitab 17).

Los coeficientes finales del modelo son los siguientes:

Término	Coefficiente
Constante	-1916.84
M	3138.48
C	1899.28
TE	0.272875
TI	35.6225
M*C	-637.183
M*TE	-44.9302
M*TI	-1645.87
M*TE*TI	29.687

Los coeficientes generados en RStudio fueron corroborados en Minitab ® 15.1.20.0. Así también en Minitab se corroboraron los efectos y significancia de los factores principales, interacciones dobles y triples.

Análisis de varianza para RENDIMIENTO (unidades codificadas)					
Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F
Efectos principales	4	4024.84	3477.13	869.281	15550.65
2-Interacciones de (No.) factores	3	2953.62	2953.62	984.540	17612.52
3-Interacciones de (No.) factores	1	532.25	532.25	532.250	9521.47
Error residual	2	0.11	0.11	0.056	
Error puro	2	0.11	0.11	0.056	
Total	10	7510.82			

Fuente	P
Efectos principales	0.000
2-Interacciones de (No.) factores	0.000
3-Interacciones de (No.) factores	0.000
Error residual	
Error puro	
Total	

Figura 5.10 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones bloque 1

En la figura 4.10 se muestra que tienen una significancia importante los efectos principales, las interacciones dobles y la interacción triple (valor de $P < 0.05$).

En la figura 4.11 se aprecia la gráfica normal (absoluto) de los efectos, los puntos que no se ubican cerca de la línea no son efectos significativos, tales efectos son más grandes y están más lejos de la línea ajustada

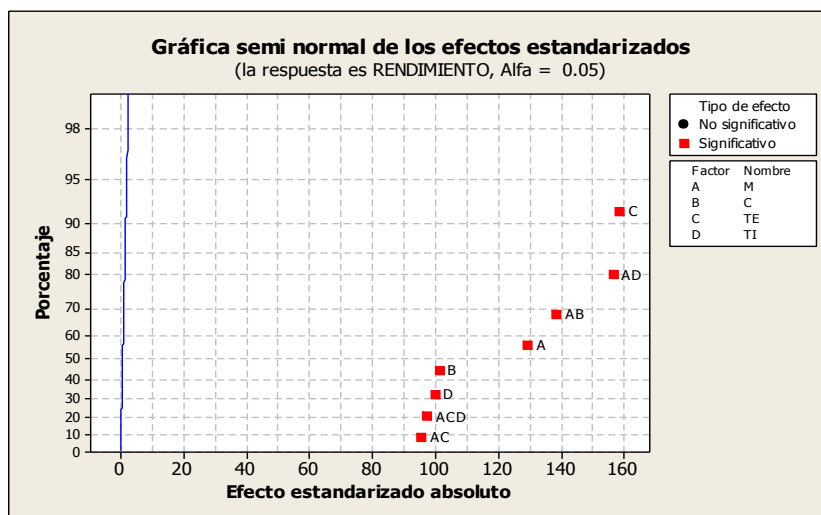


Figura 5.11 Gráfica normal absoluto bloque 1

Bloque 2

Tabla 5.9 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 2

	B	M	C	TE	TI	RENDIMIENTO
1	2	2	0.55	45	1.0	16.37
2	2	6	0.55	45	2.0	91.04
3	2	2	1.50	45	2.0	90.60
4	2	6	1.50	45	1.0	85.66
5	2	2	0.55	65	2.0	7.04
6	2	6	0.55	65	1.0	88.36
7	2	2	1.50	65	1.0	88.90
8	2	6	1.50	65	2.0	0.00
9	2	4	1.00	55	1.5	90.75
10	2	4	1.00	55	1.5	90.54
11	2	4	1.00	55	1.5	90.43

A continuación se presenta el primer modelo de regresión propuesto, el cual se analizó en RStudio:

$$\begin{aligned}
 \text{RENDIMIENTO} = & M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + C * TE + C * TI + TE * TI + M * C * \\
 & TE + M * C * TI + C * TE * TI + M * C * TE * TI + M^2 + C^2 + TE^2 + TI^2 + M^3 + \\
 & C^3 + TE^2 + TI^2 \dots\dots\dots(26)
 \end{aligned}$$

Sin embargo el Análisis de Varianza (ANOVA) muestra sólo las variables significativas del proceso.

```

Analysis of variance Table

Response: RENDIMIENTO
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
M      1  482.8   482.8   18266 5.474e-05 ***
C      1  429.9   429.9   16263 6.148e-05 ***
TE     1 1234.3  1234.3   46695 2.141e-05 ***
TI     1 1026.3  1026.3   38825 2.576e-05 ***
M:C    1 7801.9  7801.9  295153 3.388e-06 ***
M:TE   1  747.1   747.1   28264 3.538e-05 ***
M:TI   1  709.7   709.7   26849 3.724e-05 ***
M:TE:TI 1 2301.0  2301.0   87049 1.149e-05 ***
Residuals 2    0.1    0.0
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
  
```

Figura 5.12 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 2

Se observa que los valores de P de la estadística de prueba son menores que su nivel de significancia ($\alpha = 0.05$), indicando que los términos lineales o efectos principales (M, C, TE, TI), las interacciones dobles (M:C, M:TE, M:TI) y la interacción triple (M:TE:TI) son menores a 0.05, por lo que tienen efecto y están relacionados a la variable de respuesta RENDIMIENTO, lo que se observó también para el bloque 1.

```

Coefficients: (1 not defined because of singularities)
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -4.165e+03  1.360e+01 -306.16 1.07e-05 ***
M            6.503e+03  2.178e+01  298.62 1.12e-05 ***
C            4.046e+03  1.322e+01  306.09 1.07e-05 ***
TE           6.906e-01  1.285e-02   53.73 0.000346 ***
TI           1.502e+01  2.571e-01   58.44 0.000293 ***
M:C          -1.332e+03  4.405e+00 -302.48 1.09e-05 ***
M:TE        -9.307e+01  3.138e-01 -296.57 1.14e-05 ***
M:TI        -3.404e+03  1.151e+01 -295.86 1.14e-05 ***
TE:TI              NA          NA      NA      NA
M:TE:TI         6.173e+01  2.092e-01  295.04 1.15e-05 ***
---
signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1626 on 2 degrees of freedom
Multiple R-squared:      1,      Adjusted R-squared:      1
F-statistic: 6.967e+04 on 8 and 2 DF,  p-value: 1.435e-05

```

Figura 5.13 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 2

En la figura 4.13 analizando R^2 y R^2 ajustada se muestra que el modelo se ajusta bien a los datos ya que los valores son casi similares y lo comprueba la significancia del modelo con un valor de $P < 0.05$.

Por lo tanto el modelo matemático se reduce a:

$$RENDIMIENTO = M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + M * TE * TI \dots \dots \dots (27)$$

A continuación se analizan las gráficas de los residuales, para examinar la bondad del ajuste del modelo de regresión.

De manera similar al bloque 1, se observa la gráfica del histograma de los residuos, mostrando una distribución normal

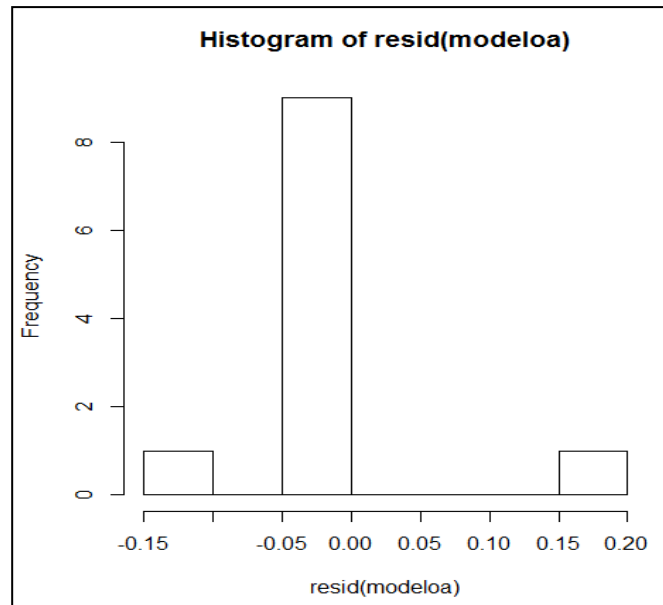


Figura 5.14 Histograma de los residuales del modelo matemático bloque 2

Al igual que el bloque 1, se realizó la prueba de Shapiro-Wilk para comprobar la normalidad de los residuales, indicando que es significativa la normalidad.

```
shapiro-wilk normality test
data: resid(modeloa)
w = 0.6847, p-value = 0.0002978
```

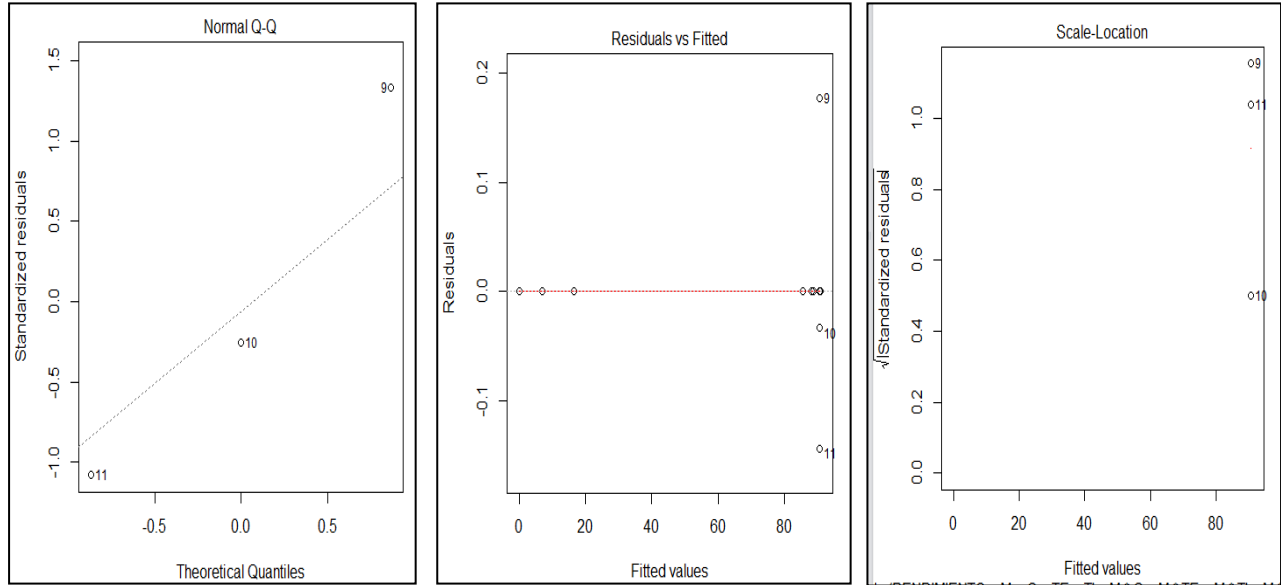


Figura 5.15 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos bloque 2

Se observa que existe una relación entre los factores, la normalidad es buena con algunos valores atípicos, en la gráfica de residuales ajustados no hay algún tipo de patrón y en la gráfica de residuos estandarizados aunque se detectan algunos valores atípicos, estos no son lo suficientemente mayores a 2 y menores a -2, por lo tanto se puede considerar que la varianza es constante (Soporte técnico de Minitab 17).

Los coeficientes finales del modelo son los siguientes:

Término	Coefficiente
Constante	-4165.09
M	6502.64
C	4046.37
TE	0.690625
TI	15.0225
M*C	-1332.36
M*TE	-93.0719
M*TI	-3404.34
M*TE*TI	61.7258

Los coeficientes generados en RStudio fueron corroborados en Minitab ® 15.1.20.0. Así también en Minitab se corroboraron los efectos y significancia de los factores principales, interacciones dobles y triples.

Análisis de varianza para RENDIMIENTO (unidades codificadas)					
Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F
Efectos principales	4	3173.3	4988.36	1247.09	47178.66
2-Interacciones de (No.) factores	3	9258.7	9258.69	3086.23	116755.18
3-Interacciones de (No.) factores	1	2301.0	2301.00	2301.00	87049.32
Error residual	2	0.1	0.05	0.03	
Error puro	2	0.1	0.05	0.03	
Total	10	14733.0			

Fuente	P
Efectos principales	0.000
2-Interacciones de (No.) factores	0.000
3-Interacciones de (No.) factores	0.000
Error residual	
Error puro	
Total	

Figura 5.16 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones bloque 2

En la figura 4.16 se muestra que tienen una significancia importante los efectos principales, las interacciones dobles y la interacción triple (valor de $P < 0.05$).

La gráfica normal (absoluto) de los efectos en la figura 4.17, los puntos que no se ubican cerca de la línea no son efectos significativos, tales efectos son más grandes y están más lejos de la línea ajustada

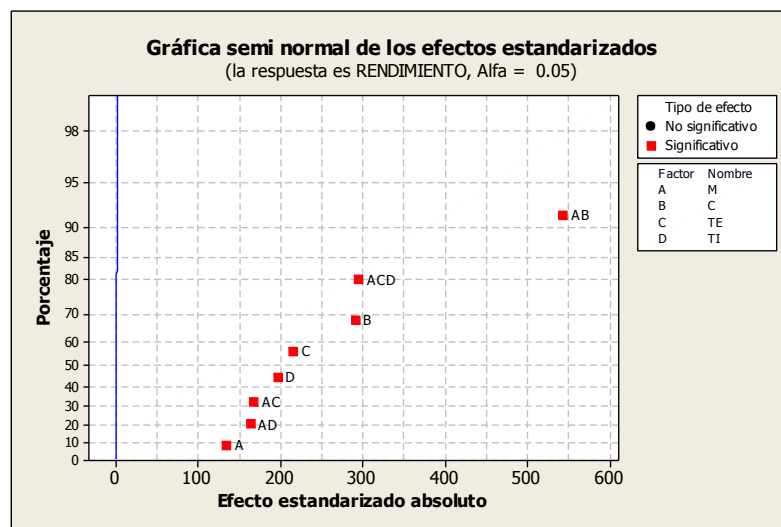


Figura 5.17 Gráfica normal absoluto bloque 2

Bloque 3

Tabla 5.10 Variables del proceso y variable de respuesta en RStudio para bloque 3

	B	M	C	TE	TI	RENDIMIENTO
1	3	2	0.55	45	1.0	0.0
2	3	6	0.55	45	2.0	0.0
3	3	2	1.50	45	2.0	83.7
4	3	6	1.50	45	1.0	0.0
5	3	2	0.55	65	2.0	0.0
6	3	6	0.55	65	1.0	0.0
7	3	2	1.50	65	1.0	82.1
8	3	6	1.50	65	2.0	0.0
9	3	4	1.00	55	1.5	83.9
10	3	4	1.00	55	1.5	83.9
11	3	4	1.00	55	1.5	84.4

A continuación se presenta el primer modelo de regresión propuesto, el cual se analizó en RStudio:

$$\begin{aligned}
 \text{RENDIMIENTO} = & M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + C * TE + C * TI + TE * TI + M * C * \\
 & TE + M * C * TI + C * TE * TI + M * C * TE * TI + M^2 + C^2 + TE^2 + TI^2 + M^3 + \\
 & C^3 + TE^3 + TI^3 \dots\dots\dots(27)
 \end{aligned}$$

Sin embargo el Análisis de Varianza (ANOVA) muestra sólo las variables significativas del proceso.

```

Analysis of variance Table

Response: RENDIMIENTO
      Df Sum Sq Mean Sq  F value    Pr(>F)
M      1  3436.2   3436.2  41234.46 2.425e-05 ***
C      1  3139.0   3139.0  37667.43 2.655e-05 ***
TE     1    0.3     0.3     3.84    0.1891
TI     1    0.3     0.3     3.84    0.1891
M:C    1  3436.2   3436.2  41234.46 2.425e-05 ***
M:TE   1    0.3     0.3     3.84    0.1891
M:TI   1    0.3     0.3     3.84    0.1891
M:TE:TI 1  9051.1   9051.1 108612.85 9.207e-06 ***
Residuals 2    0.2     0.1
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
    
```

Figura 5.18 ANOVA del diseño factorial fraccionado de experimentos bloque 3

Se observa que los valores de P de la estadística de prueba son menores que su nivel de significancia ($\alpha = 0.05$), indicando que los términos lineales o efectos principales (M, C), la interacción doble (M:C) y la interacción triple (M:TE:TI) son menores a 0.05, por lo que tienen efecto y están relacionados a la variable de respuesta RENDIMIENTO; sin embargo los términos TE y TI aunque no son significativos, no se pueden eliminar, ya que son significativas para la interacción triple.

Las otras interacciones dobles (M:TE, M:TI), tampoco son significativas y se analizó el modelo quitando estas interacciones; no obstante le restan significancia al modelo al no ser incluidas.

Coefficients: (1 not defined because of singularities)					
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)	
(Intercept)	-7.996e+03	2.416e+01	-331.013	9.13e-06	***
M	1.275e+04	3.866e+01	329.856	9.19e-06	***
C	7.863e+03	2.347e+01	334.989	8.91e-06	***
TE	-6.000e-02	2.282e-02	-2.629	0.119	
TI	1.200e+00	4.564e-01	2.629	0.119	
M:C	-2.599e+03	7.821e+00	-332.323	9.05e-06	***
M:TE	-1.836e+02	5.572e-01	-329.533	9.21e-06	***
M:TI	-6.733e+03	2.043e+01	-329.570	9.21e-06	***
TE:TI	NA	NA	NA	NA	
M:TE:TI	1.224e+02	3.715e-01	329.565	9.21e-06	***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.2887 on 2 degrees of freedom					
Multiple R-squared: 1, Adjusted R-squared: 1					
F-statistic: 2.86e+04 on 8 and 2 DF, p-value: 3.497e-05					

Figura 5.19 Coeficientes estimados para el RENDIMIENTO bloque 3

En la figura 4.19 analizando R^2 y R^2 ajustada se muestra que el modelo se ajusta a los datos y lo comprueba la significancia del modelo con un valor de $P < 0.05$.

Por lo tanto el modelo matemático se reduce a:

$$RENDIMIENTO = M + C + TE + TI + M * C + M * TE + M * TI + M * TE * TI \dots\dots\dots(28)$$

Analizando las gráficas de los residuales, para examinar la bondad del ajuste del modelo de regresión, de manera similar a los otros bloques, se observa la gráfica del histograma de los residuos, la cual no muestra un comportamiento normal; sin embargo se aplica la prueba Shapiro-Wilk para corroborar que si hay normalidad.

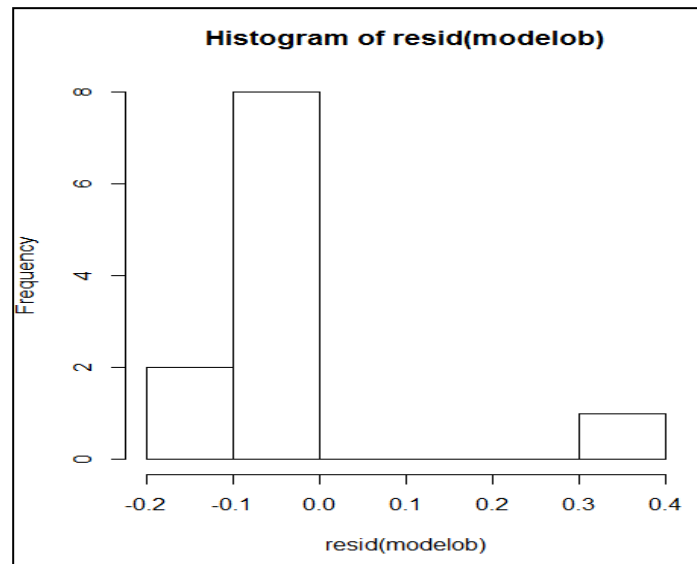


Figura 5.20 Histograma de los residuales del modelo matemático

La prueba de Shapiro-Wilk para comprobar la normalidad de los residuales, indicando que es significativa la normalidad.

```
shapiro-wilk normality test
data: resid(modelob)
W = 0.6744, p-value = 0.0002199
```

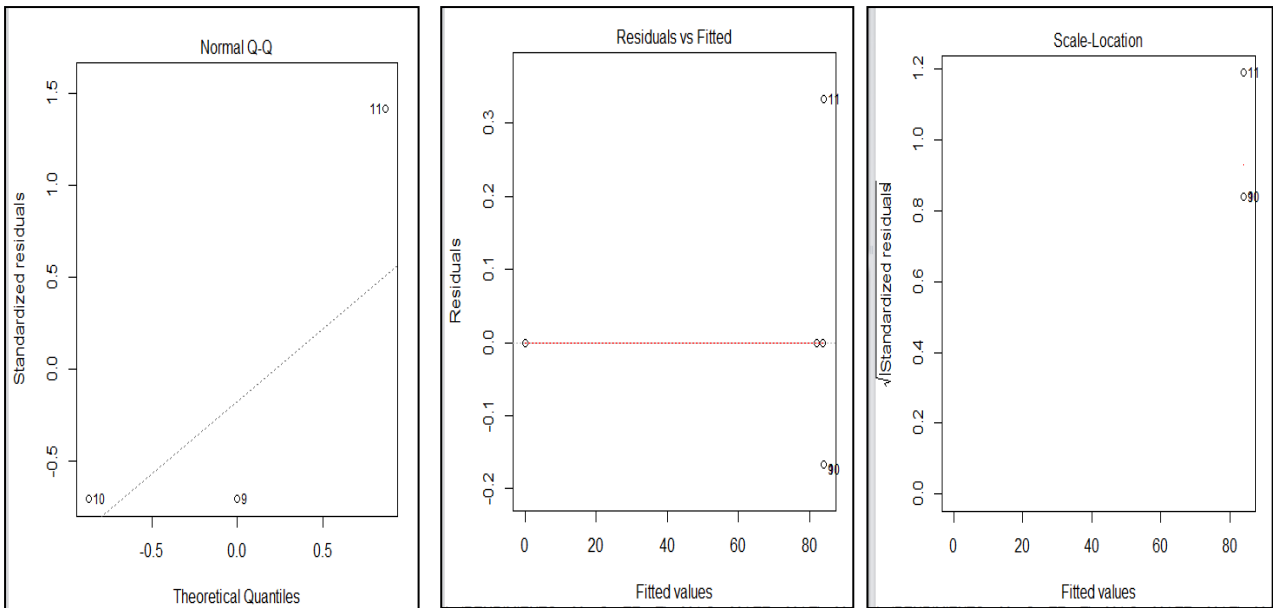


Figura 5.21 Gráficos de normalidad, residuales ajustados y localización de la escala del ANOVA para los factores significativos

Se observa que existe una relación entre los factores, la normalidad es buena con algunos valores atípicos, en la gráfica de residuales ajustados no hay algún tipo de patrón y en la gráfica de residuos estandarizados aunque se detectan algunos valores atípicos, estos no son lo suficientemente mayores a 2 y menores a -2, por lo tanto se puede considerar que la varianza es constante (Soporte técnico de Minitab 17).

Los coeficientes finales del modelo son los siguientes:

Término	Coficiente
Constante	-7995.68
M	12753.3
C	7862.79
TE	-0.06
TI	1.2
M*C	-2599.11
M*TE	-183.623
M*TI	-6733.39
M*TE*TI	122.422

Los coeficientes generados en RStudio fueron corroborados en Minitab ® 15.1.20.0. Así también en Minitab se corroboraron los efectos y significancia de los factores principales, interacciones dobles y triples.

Análisis de varianza para RENDIMIENTO (unidades codificadas)					
Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F
Efectos principales	4	6575.8	12190.7	3047.67	36571.99
2-Interacciones de (No.) factores	3	3436.8	3436.8	1145.61	13747.38
3-Interacciones de (No.) factores	1	9051.1	9051.1	9051.07	108612.85
Error residual	2	0.2	0.2	0.08	
Error puro	2	0.2	0.2	0.08	
Total	10	19063.9			

Fuente	P
Efectos principales	0.000
2-Interacciones de (No.) factores	0.000
3-Interacciones de (No.) factores	0.000
Error residual	
Error puro	
Total	

Figura 5.22 ANOVA para el efecto y significancia de las interacciones

En la figura 4.22 se muestra que tienen una significancia importante los efectos principales, las interacciones dobles y la interacción triple (valor de $P < 0.05$).

La gráfica normal (absoluto) de los efectos en la figura 4.17, los puntos que no se ubican cerca de la línea no son efectos significativos, tales efectos son más grandes y están más lejos de la línea ajustada.

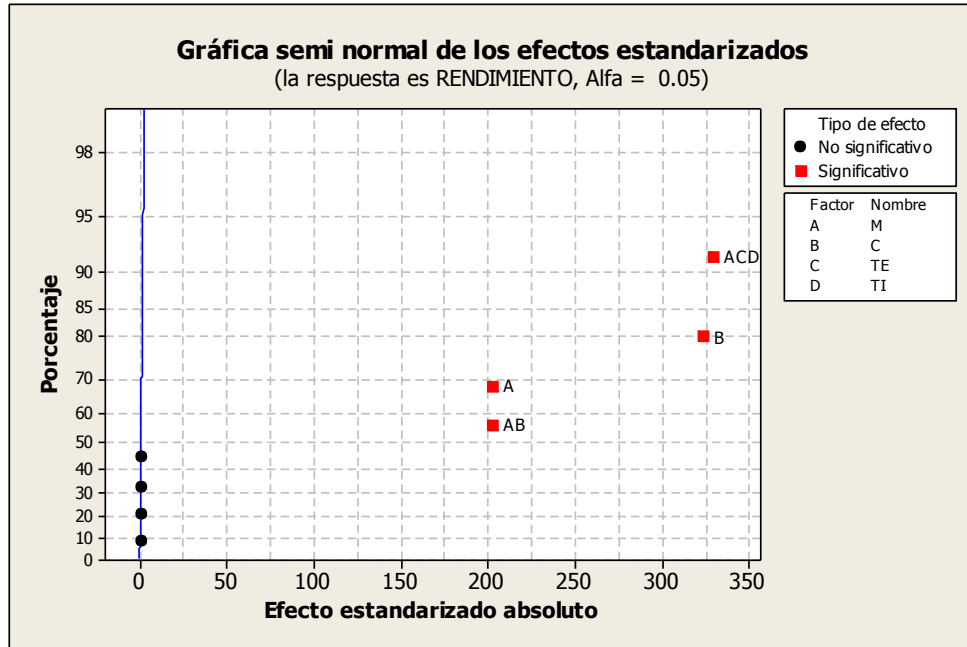


Figura 5.23 Gráfica normal absoluto

5.5 Validación del modelo de regresión para cada bloque

A continuación se presentan los Rendimientos experimentales del biodiesel obtenidos del diseño factorial fraccionado y las pruebas de calidad del biodiesel. Los Rendimientos experimentales se compararon con los teóricos, basados de los modelos de regresión y se calcularon los errores del modelo teórico para cada bloque.

Tabla 5.11 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 1)

DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL FRACCIONADO 2 ⁴⁻¹ CON 3 PUNTOS CENTRALES														
Bloque	Corrida	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Pruebas de Calidad					Rendimiento observado (%)	Rendimiento predicho (%)	% Error (Predicho - Observado)	Equivalencia de error en ml _{biodiesel}
						Índice de acidez (mg _{KOH} / g _{biodiesel})	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Turbidez	Prueba contenido de agua	Detección de jabones				
1 Aceite 0.6 ml _{KOH} (0.79 mg _{KOH} / g _{aceite})	1	2	0.55	45	1	0.71	3.97	B	A	B	88.11	88.10	-0.01	-0.13
	2	6	0.55	45	2	0.67	3.57	A	A	B	88.91	88.85	-0.06	-0.64
	3	2	1.5	45	2	0.58	3.87	A	A	B	97.50	97.48	-0.02	-0.23
	4	6	1.5	45	1	0.58	3.29	A	A	B	85.37	85.33	-0.04	-0.41
	5	2	0.55	65	2	0.53	3.68	B	A	B	87.04	87.02	-0.02	-0.22
	6	6	0.55	65	1	0.53	3.29	A	A	B	89.27	89.23	-0.04	-0.42
	7	2	1.5	65	1	0.62	3.33	A	A	B	77.51	77.49	-0.01	-0.13
	8	6	1.5	65	2	-	-	-	-	-	0	-0.06	NA	NA
	9	4	1	55	1.5	0.66	3.29	A	A	B	92.92	92.92	0.0	-0.05
	10	4	1	55	1.5	0.60	3.29	A	A	B	92.73	92.92	0.2	1.83
	11	4	1	55	1.5	0.62	3.29	A	A	B	93.20	92.92	-0.3	-2.88
		Códigos	Turbidez A -> Transparente (reacción química completa) B -> Transparente con formación de gotas en el fondo (presencia de diglicéridos y triglicéridos) C -> Turbio (presencia de glicerina)											
			Detección de jabones A -> Color amarillo aceptable B -> Color verde aceptable C -> Color azul > 66 ppm, presencia de jabón											
			Prueba contenido de agua A -> gota no brinca ni emite humo, aceptable B -> gota emite humo, aceptable C -> gota brinca, no aceptable											

Modelo estadístico de regresión para el bloque 1:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ RENDIMIENTO} = & -1916.84 + 3138.48 M + 1899.28 C + 0.272875 TE + 35.6225 TI \\
 & - 637.183 M * C - 44.9302 M * TE - 1645.87 M * TI \\
 & + 29.687 M * TE * TI
 \end{aligned}$$

Tabla 5.12 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 2)

											MAX	91.04	91.03		
DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL FRACCIONADO 2 ⁴⁻¹ CON 3 PUNTOS CENTRALES															
Bloque	Corrida	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Índice de acidez (mg _{KOH} / B _{biodiesel})	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Turbidez	Prueba Agua	Detección de jabones	Rendimiento observado (%)	Rendimiento predicho (%)	% Error (Predicho - Observado)	Equivalencia de error en m _{biodiesel}	
2 Aceite 1.7 ml _{KOH} (2.27 mg _{KOH} / B _{aceite})	1	2	0.55	45	1	0.68	6.86	B	A	B	16.37	16.37	0.00	-0.01	
	2	6	0.55	45	2	0.84	3.68	A	A	B	91.04	91.03	-0.01	-0.12	
	3	2	1.5	45	2	0.84	3.81	B	A	B	90.60	90.60	0.00	-0.02	
	4	6	1.5	45	1	0.97	3.65	A	A	B	85.66	85.68	0.02	0.17	
	5	2	0.55	65	2	1.00	4.08	A	A	B	7.04	7.03	-0.01	-0.07	
	6	6	0.55	65	1	0.91	3.68	A	A	B	88.36	88.36	0.00	0.00	
	7	2	1.5	65	1	0.66	3.86	B	A	B	88.90	88.91	0.00	0.03	
	8	6	1.5	65	2	-	-	-	-	-	0	0.00	NA	NA	
	9	4	1	55	1.5	0.71	3.67	A	A	B	90.75	90.57	-0.17	-1.71	
	10	4	1	55	1.5	0.80	3.63	A	A	B	90.54	90.57	0.03	0.33	
	11	4	1	55	1.5	0.80	3.64	A	A	B	90.43	90.57	0.14	1.41	
		Turbidez	A -> Transparente (reacción química completa) B -> Transparente con formación de gotas en el fondo (presencia de diglicéridos y triglicéridos) C -> Turbio (presencia de glicerina)												
		Detección de jabones	A -> Color amarillo aceptable B -> Color verde aceptable C -> Color azul > 66 ppm, presencia de jabón												
		Prueba contenido de agua	A -> gota no brinca ni emite humo, aceptable B -> gota emite humo, aceptable C -> gota brinca, no aceptable												

Modelo de regresión para bloque 2:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ RENDIMIENTO} = & -4165.09 + 6502.64 M + 4046.37 C + 0.690625 TE \\
 & + 15.0225 TI - 1332.36 M * C - 93.0719 M * TE \\
 & - 3404.34 M * TI + 61.7258 M * TE * TI
 \end{aligned}$$

Tabla 5.13 Comparación de los Rendimientos experimentales - teóricos y Pruebas de calidad (Bloque 3)

											MAX	84.38	84.23		
DISEÑO EXPERIMENTAL FACTORIAL FRACCIONADO 2 ⁴⁻¹ CON 3 PUNTOS CENTRALES															
Bloque	Corrida	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Índice de acidez (mg _{KOH} / g _{biodiesel})	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Turbidez	Prueba Agua	Detección de jabones	Rendimiento observado (%)	Rendimiento predicho (%)	Error (Predicho - Observado)	Equivalencia de error en ml _{biodiesel}	
3 Aceite 3.8 ml _{KOH} (4.96 mg _{KOH} / g _{aceite})	1	2	0.55	45	1	-	-	-	-	-	0	0.06	NA	NA	
	2	6	0.55	45	2	-	-	-	-	-	0	0.28	NA	NA	
	3	2	1.5	45	2	0.80	4.29	B	A	A	83.71	83.80	0.09	0.95	
	4	6	1.5	45	1	-	-	-	-	-	0.00	0.20	NA	NA	
	5	2	0.55	65	2	-	-	-	-	-	0.00	0.10	NA	NA	
	6	6	0.55	65	1	-	-	-	-	-	0.00	0.16	NA	NA	
	7	2	1.5	65	1	0.66	4.16	B	A	B	82.11	82.16	0.05	0.52	
	8	6	1.5	65	2	-	-	-	-	-	0	0.32	NA	NA	
	9	4	1	55	1.5	0.66	3.76	A	A	B	83.94	84.23	0.29	2.99	
	10	4	1	55	1.5	0.73	3.76	A	A	B	83.92	84.23	0.31	3.15	
	11	4	1	55	1.5	0.71	3.86	A	A	B	84.38	84.23	-0.15	-1.55	
		Códigos	Turbidez A -> Transparente (reacción química completa) B -> Transparente con formación de gotas en el fondo (presencia de diglicéridos y triglicéridos) C -> Turbio (presencia de glicerina)												
			Detección de jabones A -> Color amarillo aceptable B -> Color verde aceptable C -> Color azul > 66 ppm, presencia de jabón												
			Prueba contenido de agua A -> gota no brinca ni emite humo, aceptable B -> gota emite humo, aceptable C -> gota brinca, no aceptable												

Modelo de regresión para bloque 3:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ RENDIMIENTO} = & -7995.68 + 12753.3 M + 7862.79 C - 0.06 TE + 1.2 TI \\
 & - 2599.11 M * C - 183.623 M * TE - 6733.39 M * TI \\
 & + 122.422 M * TE * TI
 \end{aligned}$$

Como se observa el modelo de regresión para cada bloque es capaz de predecir el rendimiento que se obtuvo de manera experimental, con un error muy pequeño, así como también predecir cuando el rendimiento del biodiesel es casi nulo o cero. Además los valores de rendimientos máximos, calculados con el modelo de regresión, coinciden con los valores obtenidos de manera experimental.

De igual manera se calculó el error equivalente a mililitros de biodiesel, el cual muestra aproximadamente un error de +/- 3 ml.

Las pruebas de calidad para el biodiesel fueron aceptables.

5.6 Gráficas de contorno y superficie

Se realizaron en Minitab gráficas de contorno y superficie de respuesta para visualizar las regiones operativas del proceso, en donde se pueden encontrar rendimientos mayores a 95% para cada bloque.

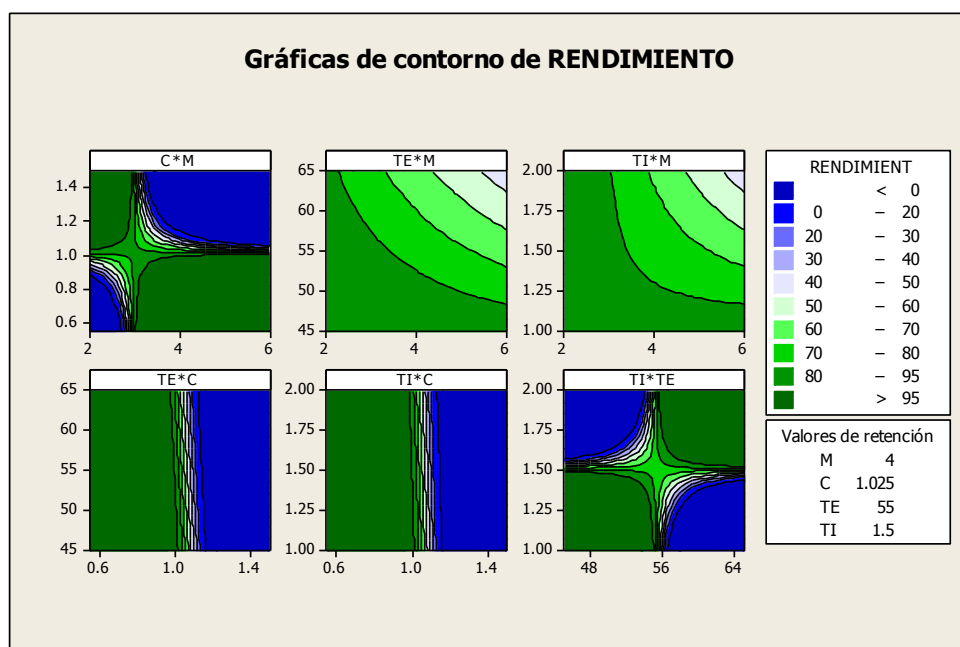


Figura 5.24 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 1)

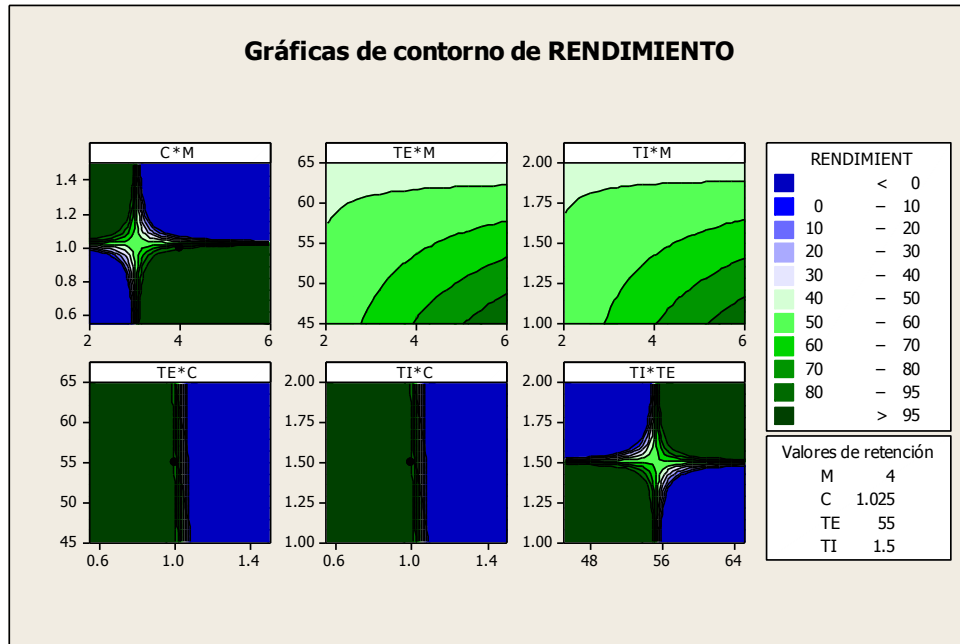


Figura 5.25 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 2)

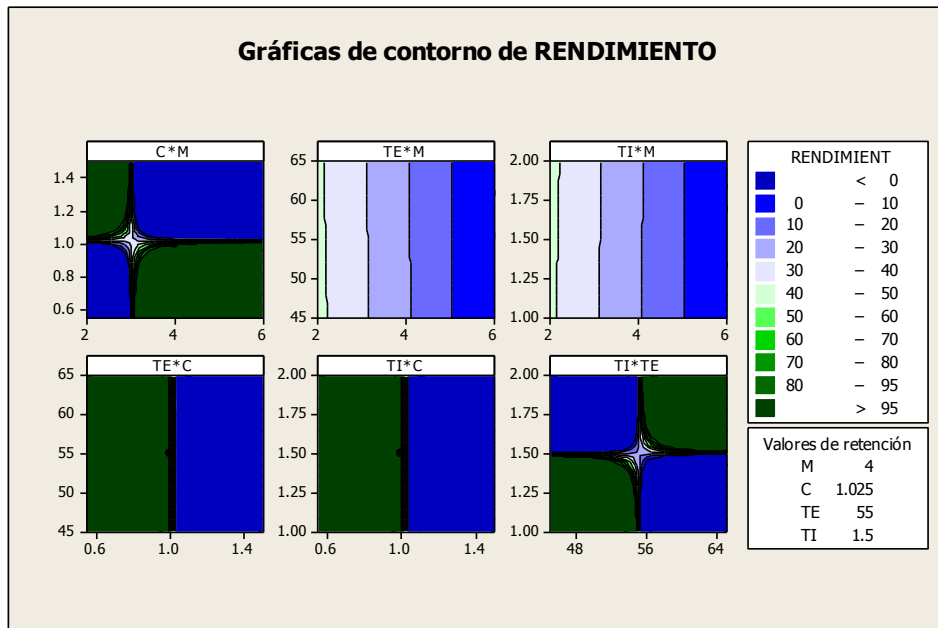


Figura 5.26 Gráfica de contorno con valores de retención en los niveles medios (Bloque 3)

En las gráficas contorno de interacción de variables se observa que la región en verde oscura se puede llegar a tener rendimientos igual o mayores a 95%; sin embargo por las formas de las mismas gráficas hay regiones que se encuentran limitadas por ciertos valores operativos, que si se incrementan o disminuyen decae el porcentaje del rendimiento.

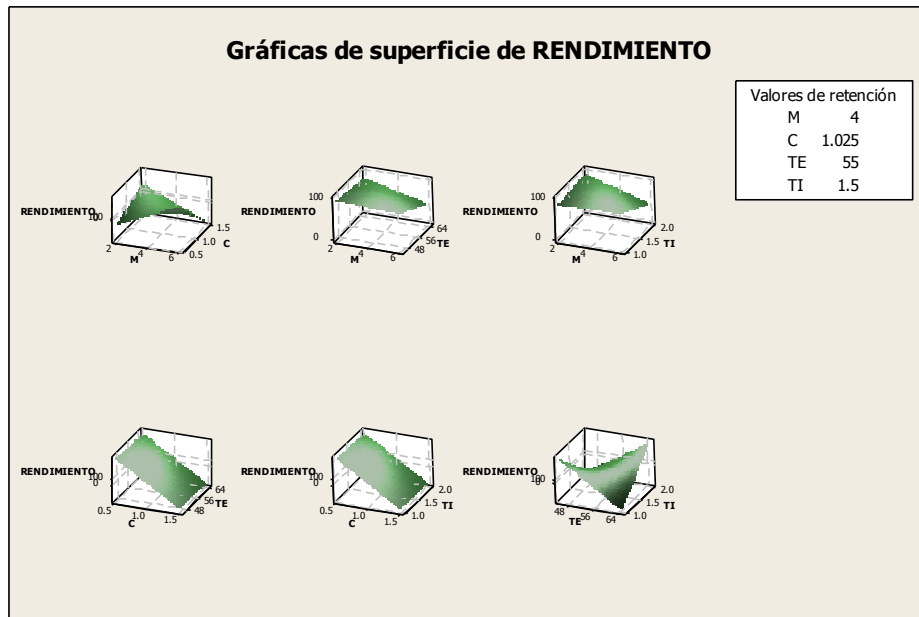


Figura 5.27 Gráfica de superficie con valores de retención en los niveles medios (Bloque 1)

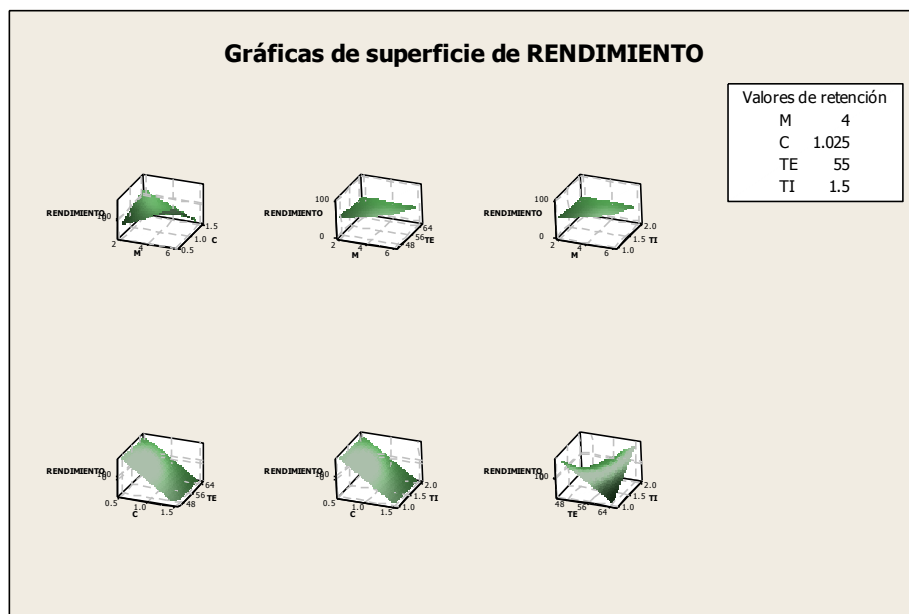


Figura 4.22 Gráfica de superficie con valores de retención en los niveles medios (Bloque 2)

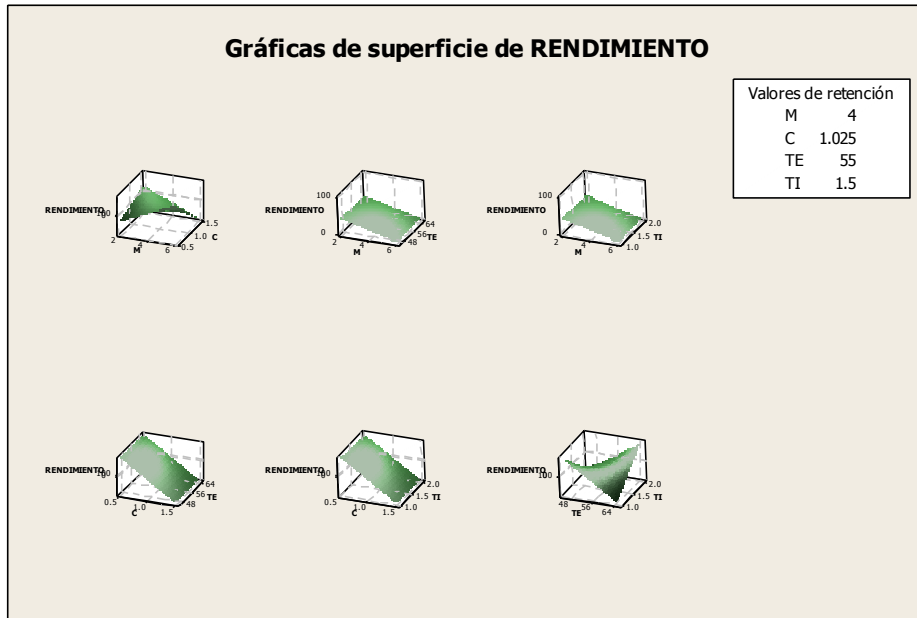


Figura 4.23 Gráfica de superficie con valores de retención en los niveles medios (Bloque 3)

En las gráficas de superficie, se observan las formas geométricas de las interacciones entre las variables, ya sea curva o plano; sin embargo la región operativa en donde se encuentra en la superficie es muy pequeña.

5.7 Optimizador de respuesta

Se utilizó el optimizador de respuesta, configurando un valor de rendimiento inferior de 95% de rendimiento, como objetivo un valor de 97% de rendimiento y un valor superior de 99% de rendimiento para los 3 bloques.

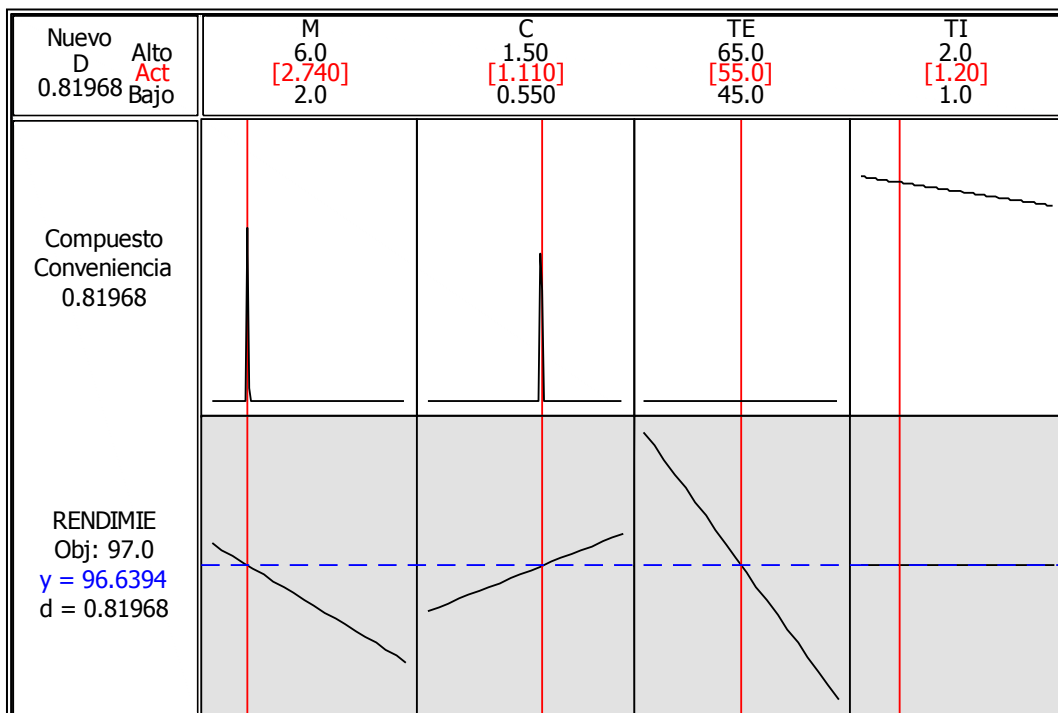


Figura 5.28 Optimizador de respuesta para el Bloque 1

Bajo esta configuración de parámetros para poder obtener un 97% de rendimiento para el bloque 1, se tienen los siguientes valores para las variables de control:

Met	KOH	TE	TI
2.74 : 1	1.11%	55 °C	1.2 hr
332.12 ml	12.068 g		1 hr, 12 min

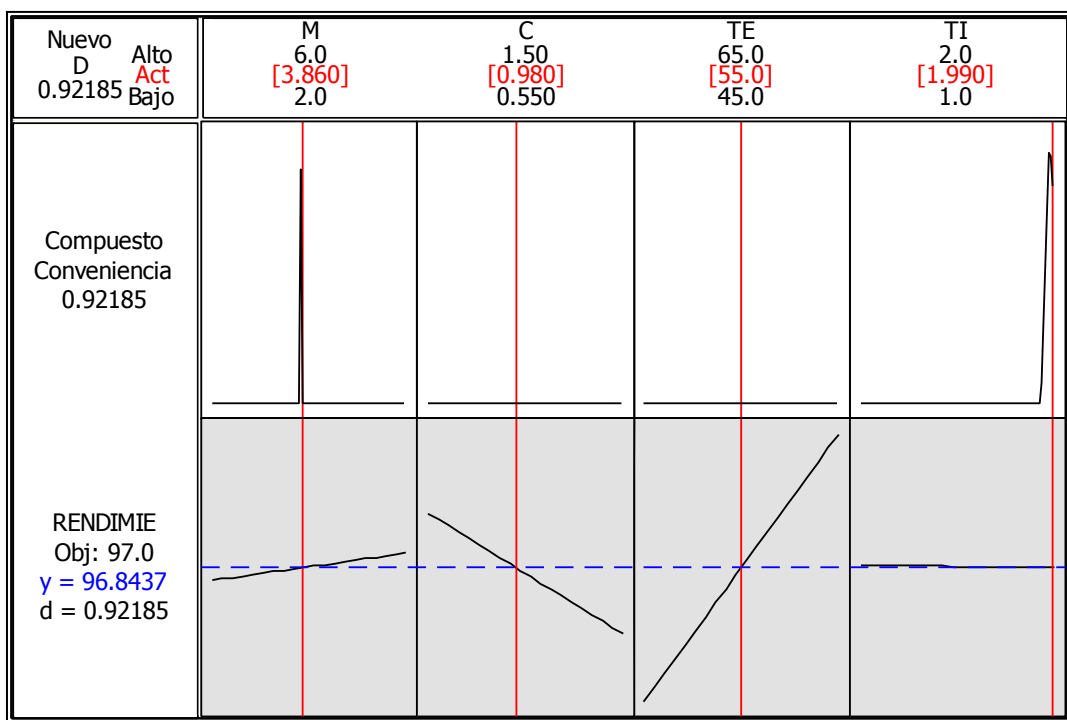


Figura 4.25 Optimizador de respuesta para el Bloque 2

Bajo esta configuración de parámetros para poder obtener un 97% de rendimiento para el bloque 2, se tienen los siguientes valores para las variables de control:

Met	KOH	TE	TI
3.86 : 1	0.98%	55 °C	1.99 hr
453.84 ml	11.673 g		1 hr, 59 min

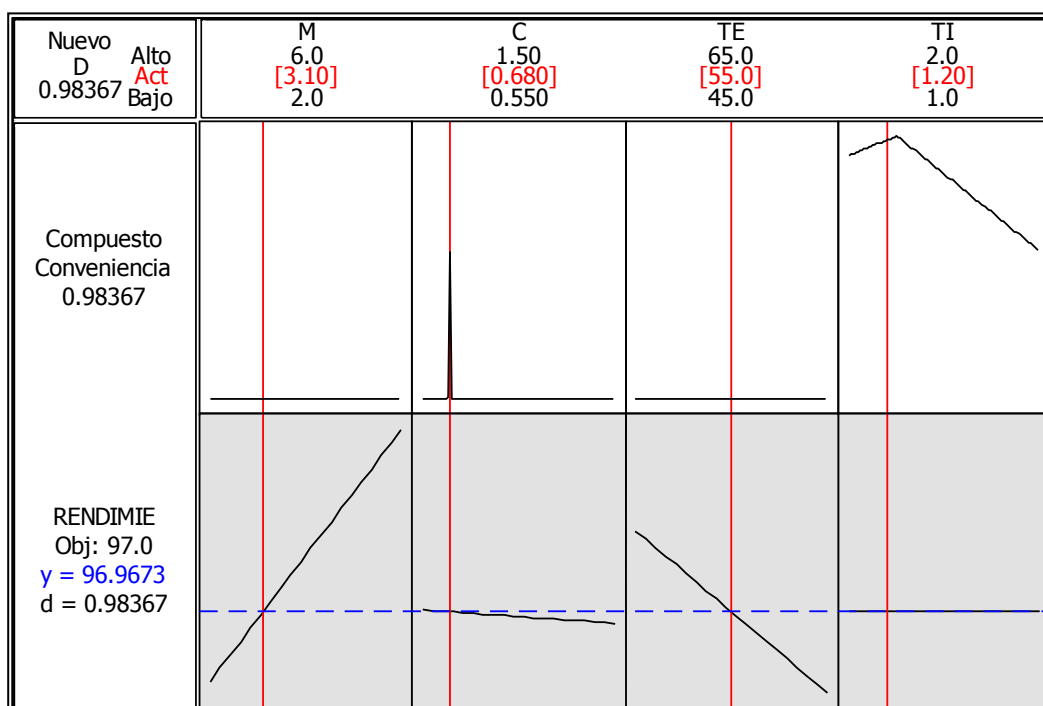


Figura 5.29 Optimizador de respuesta para el Bloque 3

Bajo esta configuración de parámetros para poder obtener un 97% de rendimiento para el bloque 3, se tienen los siguientes valores para las variables de control:

Met	KOH	TE	TI
3.1 : 1	0.68%	55 °C	1.2 hr
364.48 ml	7.59 g		1 hr, 12 min

5.8 Validación experimental de la variable de respuesta óptima para cada bloque

A continuación se presentan los resultados de los Rendimientos óptimos con los valores de las variables de control para cada bloque. La validación se realizó por triplicado.

Tabla 5.14 Porcentaje de Rendimiento Optimizado y Pruebas de calidad (Bloque 1)

Validación de la Respuesta Óptima para Bloque 1											
Bloque	Corrida	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Pruebas de Calidad					Rendimiento observado (%)
						Índice de acidez (mg _{KOH} / g _{biodiesel})	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Turbidez	Prueba contenido de agua	Detección de jabones	
1	1	3.1	1.11%	55	1 hr, 12 min	0.53	3.30	A	A	B	97.54
	2					0.40	3.34	A	A	B	97.10
	3					0.53	3.38	A	A	B	97.07

Tabla 5.15 Porcentaje de Rendimiento Optimizado y Pruebas de calidad (Bloque 2)

Validación de la Respuesta Óptima para Bloque 2											
Bloque	Corrida	Relación Molar	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Pruebas de Calidad					Rendimiento observado (%)
						Índice de acidez (mg _{KOH} / g _{biodiesel})	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Turbidez	Prueba contenido de agua	Detección de jabones	
2	1	3.86	0.98%	55	1 hr, 59 min	0.47	3.66	A	A	B	95.18
	2					0.44	3.61	A	A	B	95.30
	3					0.54	3.70	A	A	B	95.01

Para el bloque 1 se pudo lograr el objetivo de un 97% de rendimiento, además que las pruebas de calidad fueron aceptables.



Figura 5.30 Bloque 1, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel, en medio primer lavado y a la derecha medición del volumen del biodiesel aclarado

Para el bloque 2, no se logró alcanzar un rendimiento de 97%; sin embargo fue posible alcanzar un rendimiento del 95%, el cual es mayor al rendimiento de 90.5% que se tenía durante el proceso de producción; de igual manera las pruebas de calidad fueron aceptables.



Figura 5.31 Bloque 2, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel, en medio primer lavado y a la derecha medición del volumen del biodiesel aclarado

Para el bloque 3, no se logró obtener la optimización del bloque 3 de manera experimental, esto podría explicarse debido al alto grado de índice de acidez de la materia prima con la que se trabajó.

En la literatura se ha reportado, que no es conveniente utilizar aceites con un índice de acidez mayor a $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ debido a que podría dar paso a la reacción de saponificación cuando se trabaja con catalizadores básicos, siendo necesario un pre proceso como la esterificación, para conseguir un menor contenido de ácidos grasos libres y así garantizar mejores porcentajes de rendimientos (Hincapié et al., 2011; Martínez et al., 2014).

En las siguientes figuras se muestra que no hubo una marcada separación de la glicerina y del biodiesel, y en el primer lavado con agua se presentó la reacción de saponificación.



Figura 5.32 Bloque 2, a la izquierda separación de la glicerina y biodiesel y a la derecha primer lavado del biodiesel

6. CONCLUSIONES

Se demostró que es posible alcanzar un rendimiento del biodiesel desde un 95% hasta un 97%, a partir de la aplicación de un diseño factorial fraccionado, optimizando la variable de respuesta.

Se determinaron los niveles de acidez adecuados del aceite residual, para el proceso de transesterificación, que de acuerdo a los resultados obtenidos, no deben ser mayores a $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$, ya que afectan el rendimiento a medida que éstos aumentan (Hincapié et al., 2011; Martínez et al., 2014).

Se determinaron los niveles de operación para las variables de control en diferentes materias primas, alcanzando mejorar su rendimiento en dos de ellas, donde las pruebas de calidad demostraron ser aceptables.

Se obtuvieron modelos estadísticos de regresión que predicen el rendimiento del biodiesel en tres materias primas con diferentes índices de acidez a partir de las variables de control.

7. PERSPECTIVAS

La metodología estadística aplicada se puede llevar a cabo a escala industrial, ya que a partir de la elección de la materia prima adecuada al proceso de reacción, se pueden implementar los niveles operativos y obtener rendimientos estándares. Además de que se puede optimizar el rendimiento de acuerdo a costos de reactivos, tiempo de producción, costos de energía, calidad en el producto, entre otros criterios.

Por otro lado el uso de aceites residuales en procesos industriales como el biodiesel no sólo reduce costos de producción, sino también es una alternativa como fuente de energía ecológica que reduce emisiones de contaminación al ser usado como aditivo, además de dar solución al problema de contaminación del agua por desecho de aceites.

Este proyecto de investigación podría complementarse con el campo de la estadística, implementando un diseño experimental de mezclas, que analice las proporciones de diferentes materias primas con distintos índices de acidez y se obtenga un valor bajo y aceptable de acuerdo a los parámetros óptimos referidos en este trabajo, logrando estandarizar la materia prima y disminuir la variabilidad del proceso.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abd Rabu, R., I. Janajreh, y D. Honnery. 2013. Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. *Energy Convers. Manag.* 65:764-769. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890412001495>

Aransiola, E. F., T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, y D. I. O. Ikhu-Omoregbe. 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* 61:276-297. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953413004893>

Atabani, a. E., a. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, y S. Mekhilef. 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:2070-2093. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>

Atadashi, I. M., M. K. Aroua, a. R. Abdul Aziz, y N. M. N. Sulaiman. 2012. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:3456-3470. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.004>

Atadashi, I. M. 2015. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Eng. J.* 54:1265-1272. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>

Bhuiya, M. M. K., M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, y a. K. Azad. 2015. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*:1-20. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115004335>

Bondioli, P., N. Cortesi, y C. Mariani. 2008. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110:120-126. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejlt.200700158>

Canakci, M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.* 98:183-190. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405005468>

Dallemand, E. J. F., J. a Hilbert, y F. Monforti. 2015. *Bioenergy and Latin America : A Multi-Country Perspective.*

Demirbas, A. 2008. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers. Manag.* 49:125-130. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S019689040700146X>

Fukuda, H., a Kondo, y H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 92:405-16. Available from:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19412829>

Fulton, L. M., L. R. Lynd, A. Körner, N. Greene, y L. R. Tonachel. 2015. The need for biofuels as part of a low carbon energy future. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 6:1-8.

Van Gerpen, J. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86:1097-1107.

Hamze, H., M. Akia, y F. Yazdani. 2015. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. *Process Saf. Environ. Prot.* 94:1-10. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582014001876>

Helwani, Z., M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, y J. Kim. 2009. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process. Technol.* 90:1502-1514. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382009002148>

Hincapié, G., A. Moreno, y D. López. 2011. Transesterificación de aceite de higuera cruda utilizando catalizadores heterogéneos - estudio preliminar. *DYNA* 78:176-181. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84898704121&partnerID=tZOtx3y1>

Jakeria, M. R., M. a. Fazal, y a. S. M. a Haseeb. 2014. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30:154-163.

Jurac, Z., y V. Zlatar. 2013. Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties. *Fuel Process. Technol.* 106:108-113. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.009>

Karmee, S. K., R. D. Patria, y C. S. K. Lin. 2015. Techno-economic evaluation of biodiesel production from waste cooking oil--a case study of Hong Kong. *Int. J. Mol. Sci.* 16:4362-71. Available from: <http://www.mdpi.com/1422-0067/16/3/4362/htm>

Kiss, A. a. 2009. Novel process for biodiesel by reactive absorption. *Sep. Purif. Technol.* 69:280-287. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586609003414>

Knothe, G., y R. O. Dunn. 2009. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86:843-856. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-009-1423-2>

Knothe, G., A. C. Matheaus, y T. W. Ryan. 2003. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel* 82:971-975.

Knothe, G., y K. R. Steidley. 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* 84:1059-1065. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236105000475>

Knothe, G. 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.* 86:1059-1070. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382004001894>

Knothe, G. 2006. Analyzing Biodiesel: Standarts and other Methods. *Jaocs* 83:--.

Kulkarni, M. G., y A. K. Dalai. 2006. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:2901-2913.

Liu, X., M. Ye, B. Pu, y Z. Tang. 2012. Risk management for jatropha curcas based biodiesel industry of Panzhuhua Prefecture in Southwest China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:1721-1734. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.12.001>

Ma, F., y M. a Hanna. 1999. Biodiesel production: a review1 *Journal Series #12109*, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. *Bioresour. Technol.* 70:1-15.

Maçaira, J., A. Santana, F. Recasens, y M. Angeles Larrayoz. 2011. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel* 90:2280-2288. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236111000871>

Mahajan, S., S. K. Konar, y D. G. B. Boocock. 2006. Determining the acid number of biodiesel. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 83:567-570.

Marchetti, J. M. 2012. A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. *Process Saf. Environ. Prot.* 90:157-163. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2011.06.010>

Martínez, G., N. Sánchez, J. M. Encinar, y J. F. González. 2014. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. *Biomass and Bioenergy* 63:22-32.

Mejía, J. D., N. Salgado, y C. E. Orrego. 2013. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. *Ind. Crops Prod.* 43:791-797. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.026>

Moreau, R. a., K. M. Scott, y M. J. Haas. 2008. The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85:761-770. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-008-1264-4>

Nawar, W. W. 1984. Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing. *J. Chem. Educ.* 61:299-302. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed061p299>

Noureddini, H., X. Gao, y R. S. Philkana. 2005. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresour. Technol.* 96:769-777. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852404002779>

Nurfitri, I., G. P. Maniam, N. Hindryawati, M. M. Yusoff, y S. Ganesan. 2013. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Convers. Manag.* 74:395-402. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.042>

Pandey, R. K., a. Rehman, y R. M. Sarviya. 2012. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:1562-1578. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.010>

Perdomo, F. a., B. M. Millán-Malo, G. Mendoza-Díaz, y A. Gil-Villegas. 2013. Predicting reactive equilibria of biodiesel's fatty-acid-methyl-esters compounds. *J. Mol. Liq.* 185:8-12. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732212004497>

Phan, A. N., y T. M. Phan. 2008. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87:3490-3496.

Saifuddin, N., y a Samiuddin. 2015. A Review on Processing Technology for Biodiesel Production. *Trends Appl. Sci.* Available from: http://www.researchgate.net/profile/NM_Saifuddin/publication/272684270_A_review_on_Processing_Technology_for_Biodiesel_Production/links/54ec2f7b0cf2ff89649f26a0.pdf?npapers2://publication/uuid/A632FE50-93EE-4607-B7CD-D7CA00018890

Schuchardt, U., R. Sercheli, y R. Matheus. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9:199-210.

Selfa, T., C. Bain, R. Moreno, A. Eastmond, S. Sweitz, C. Bailey, G. S. Pereira, T. Souza, y R. Medeiros. 2015. Interrogating Social Sustainability in the Biofuels Sector in Latin America: Tensions Between Global Standards and Local Experiences in Mexico, Brazil, and Colombia. *Environ. Manage.* 56:1315-1329. Available from: "<http://dx.doi.org/10.1007/s00267-015-0535-8>

Sharma, Y. C., y B. Singh. 2009. Development of biodiesel: Current scenario. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13:1646-1651.

Sorate, K. a., y P. V. Bhale. 2015. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41:777-798. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.079>

Talebian-Kiakalaieh, A., N. A. S. Amin, y H. Mazaheri. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy* 104:683-710. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>

Team, R. D. C. 2000. *Introducción a R. Notas sobre R: Un entorno de programación para Análisis de Datos y Gráficos*. 1:100.

Uzun, B. B., M. Kılıç, N. Özbay, A. E. Pütün, y E. Pütün. 2012. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy* 44:347-351. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544212004756>

Wanasundara, P. K. J. P. D., y F. Shahidi. 1998. Process-induced changes in edible oils. *Adv. Exp. Med. Biol.* 434:135-160.

Yaakob, Z., M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, y K. Sopian. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18:184-193. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>

Yang, C. Y., Z. Fang, B. Li, y Y. F. Long. 2012. Review and prospects of Jatropha biodiesel industry in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:2178-2190.

Zhang, Y., M. a. Dubé, D. D. McLean, y M. Kates. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.* 90:229-240.