



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE REUSO PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE LA APLICACIÓN DE
ULTRASONIDO EN UN REACTOR SEMIPILOTO CONTINUO.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestría en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.E. Samantha Esther Ramírez Campos



Santiago de Querétaro, Qro., México, Febrero del 2023.

INDICE GENERAL

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. BIODIÉSEL	4
2.1.1. Ventajas	4
2.1.2. Posibles barreras	4
2.1.3. Métodos de obtención.....	5
2.2. TRANSESTERIFICACIÓN DEL BIODIÉSEL	6
2.2.1. Tipos de transesterificación	6
2.3. ULTRASONIDO.....	7
2.4. CAVITACIÓN ULTRASÓNICA	8
2.4.1. Fenómeno de cavitación	9
2.4.2. Variables que afectan la cavitación ultrasónica.....	11
2.4.3. Efecto en los parámetros de reacción	12
2.5. REACTORES ULTRASÓNICOS	13
2.5.1. Parámetros a considerar para el diseño.....	13
2.5.2. Tipos de reactores ultrasónicos.....	14
2.6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE	16
2.6.1. Gravedad específica.....	17
2.6.2. Índice de saponificación	17
2.6.3. Índice de acidez	17
2.7. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL	18
2.7.1. Lavado	18
2.7.2. Secado.....	18
2.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL BIODIÉSEL	19
2.8.1. Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	19
3. ANTECEDENTES	21
3.1. TRANSESTERIFICACIÓN A ESCALA LABORATORIO.....	21
3.2. TRANSESTERIFICACIÓN A ESCALA SEMIPILOTO O MAYOR.....	23
3.3. ANTECEDENTES DIRECTOS	21
4. JUSTIFICACIÓN	23
5. HIPÓTESIS	24

6. OBJETIVOS.....	25
6.1. OBJETIVO GENERAL	25
6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
7. METODOLOGÍA.....	26
7.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE	26
7.1.1. Gravedad específica.....	26
7.1.2. Índice de saponificación (IS).....	27
7.1.3. Índice de acidez (IA)	28
7.2. CARACTERIZACIÓN DEL KOH GRADO INDUSTRIAL.....	29
7.2.1. Prueba de solubilidad del KOH grado industrial.....	29
7.2.2. Prueba comparativa con KOH grado reactivo y KOH grado industrial	30
7.3. SISTEMA SEMIPILOTO CONTINUO	31
7.3.1. Prueba preliminar	33
7.3.2. Prueba preliminar empleando premezcla de los reactivos.....	34
7.4. SISTEMA SEMIPILOTO CONTINUO CON RECIRCULACIÓN	34
7.4.1. Prueba preliminar de evaluación del ultrasonido y la recirculación.....	36
7.5. DISEÑO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN.....	37
7.5.1. Prueba blanco	40
7.6. CELDA DE FLUJO HIELSCHER	40
7.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	43
7.8. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL.....	44
7.8.1. Lavado	44
7.8.2. Secado.....	45
7.8.3. Evaporación del agua de lavado	45
8. RESULTADOS	46
8.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE RESIDUAL.....	46
8.1.1. Gravedad específica.....	46
8.1.2. Índice de saponificación	46
8.1.3. Índice de acidez	48
8.2. CARACTERIZACIÓN DEL KOH GRADO INDUSTRIAL.....	49
8.2.1. Prueba de solubilidad.....	49
8.2.2. Prueba comparativa con KOH grado reactivo y KOH grado industrial	51

8.3. SISTEMA SEMIPILOTO CONTINUO	52
8.3.1. Prueba preliminar	52
8.3.2. Prueba preliminar empleando premezcla de los reactivos.....	54
8.4. SISTEMA SEMIPILOTO CONTINUO CON RECIRCULACIÓN	56
8.4.1. Prueba preliminar de evaluación del ultrasonido y recirculación.....	56
8.5. DISEÑO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN	57
8.5.1. Efecto del ultrasonido en los parámetros de reacción	59
8.5.2. Análisis estadístico	61
8.5.3. Prueba blanco	67
8.6. CELDA DE FLUJO HIELSCHER	70
8.6.1. Fallas en el equipo Hielscher.....	71
8.7. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL.....	72
8.7.1. Conversión del biodiésel tratado	75
8.8. CONSUMO ENERGÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL POR CAVITACIÓN ULTRASÓNICA	76
8.8.1. Sistema convencional	77
8.8.2. Sistema semipiloto continuo.....	77
8.8.3. Celda de flujo Hielscher	78
9. CONCLUSIONES.....	80
9. REFERENCIAS	83
11. ANEXOS	90
11.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EN HPLC	90
11.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS BOMBAS PERISTÁLTICAS	91
11.3. DESEMPEÑO DEL SONOTRODO HIELSCHER BS4D40.....	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción global de transesterificación	6
Figura 2. Transesterificación básica heterogénea(izq.) y homogénea (der.)	6
Figura 3. Parámetros de una onda ultrasónica.....	8
Figura 4. Ciclo de vida de las burbujas de cavitación bajo irradiación ultrasónica	9
Figura 5. Fenómeno de la ebullición y cavitación.....	10
Figura 6. Representación esquemática de los efectos secundarios de la cavitación ultrasónica	11
Figura 7. Generación de ultrasonido a través de un impulso eléctrico generado por un transductor.	13
Figura 8. Reactor ultrasónico de celda de flujo Hielscher.....	15
Figura 9. Baño ultrasónico.	15
Figura 10. Monitoreo de la reacción de transesterificación con HPLC.....	20
Figura 11. Sistema empleado para la producción de biodiésel por una corriente.	21
Figura 12. Gráfico de superficie de respuesta del DOE previamente efectuado en el sistema semipiloto continuo.	22
Figura 13. Modo de empleo del hidrómetro para la determinación de la gravedad específica del aceite	26
Figura 14. Saponificación de una muestra de aceite para la determinación del índice de saponificación.....	27
Figura 15. Arreglo empleado para la transesterificación del biodiésel a escala laboratorio vía cavitación ultrasónica.	31
Figura 16. Prototipo semipiloto continuo para la producción de biodiésel	31
Figura 17. Reactor ultrasónico.....	33
Figura 18. Sistema semipiloto continuo para la producción de biodiésel empleando ultrasonido y recirculación	35
Figura 19. Efecto lineal y efecto con curvatura de un factor X.....	37
Figura 20. Metodología a seguir en el sistema semipiloto continuo.	39
Figura 21. Sonotrodo BS4d40 (izq.) y celda de flujo Hielscher (der.).....	41
Figura 22. Arreglo empleado para la alimentación de la celda de flujo Hielscher.....	42
Figura 23. Esquema de operación en la celda de flujo Hielscher.....	42
Figura 24. Metodología a seguir para la caracterización de las muestras de biodiésel en el HPLC.....	43
Figura 25. Cromatógrafo de líquidos Agilent 1260.....	44
Figura 26. a) Apariencia del blanco, b) Apariencia de una muestra de aceite saponificada, c) Apariencia de una muestra después de añadir la fenolftaleína etanólica.	46
Figura 27. Apariencia del triplicado de la muestra AR1 después de la titulación.....	48
Figura 28. Metóxido de potasio obtenido en la prueba de solubilidad.....	49
Figura 29. Cristalización del hidróxido de potasio pasados 3 días de preparación del metóxido	50
Figura 30. Variación de la conversión a biodiésel empleando hidróxido de potasio reactivo e industrial	51

Figura 31. Apariencia del biodiésel producido en diferentes tiempos de reacción con 1.5% KOH y RM de 6:1	52
Figura 32. Conversiones obtenidas en la prueba en el sistema semipiloto continuo tanto con una dosis ultrasónica no uniforme (A) y una dosis ultrasónica uniforme (B).....	53
Figura 33. Conversiones obtenidas en la prueba en el sistema semipiloto continuo empleando una premezcla aceite: metanol 8:1 v/v	55
Figura 34. Apariencia de las diversas muestras tomadas a diferentes tiempos en la prueba con premezcla aceite: metanol 8:1 v/v	55
Figura 35. Grafica de conversión en función de tres escenarios de trabajo en el reactor: a) dosis ultrasónica no uniforme, b) dosis ultrasónica uniforme y c) dosis ultrasónica uniforme y recirculación parcial de los reactivos.....	57
Figura 36. Grafica de conversión de las pruebas efectuadas en el diseño experimental Box-Behnken	59
Figura 37. Diagrama de Pareto estandarizado para conversión.....	62
Figura 38. Gráfico de superficie de respuesta estimada	63
Figura 39. Gráfico de superficie de respuesta estimada a un tiempo de residencia de 25 minutos.	64
Figura 40. Gráfico de superficie de respuesta estimada a una relación molar de 6:1.	65
Figura 41. Gráfico de superficie de respuesta estimada a 1.25 %KOH.	66
Figura 42. Gráfica de probabilidad normal para residuos	66
Figura 43. Gráfica de residuos para conversión	67
Figura 44. Conversiones obtenidas en la prueba blanco y en la prueba 12 del DOE.....	68
Figura 45. Diferenciales existentes entre la prueba 12 y la prueba blanco	69
Figura 46. Conversiones de las pruebas en la celda de flujo Hielscher.....	70
Figura 47. Apariencia del biodiésel entre lavados.....	73
Figura 48. Apariencia del biodiésel en diferentes etapas del secado.....	73
Figura 49. Aspecto final del biodiésel	74
Figura 50. Figura comparativa del aceite residual,.....	74
Figura 51. Apariencia del agua de lavado previo (izquierda) y durante su evaporación (derecha).....	75
Figura 52. Panel de control del prototipo donde	75
Figura 53. Etiquetado y empaquetado del biodiésel procesado.....	76
Figura 54. Cromatograma de una muestra de aceite vs cromatograma de la misma muestra de aceite transesterificada.....	91
Figura 55. Curvas de calibración del flujo de diferentes fluidos en las bombas peristálticas	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparativo de los diversos métodos de producción de biodiésel	5
Tabla 2. Ventajas y desventajas de las diferentes transesterificaciones catalíticas	7
Tabla 3. Fenómenos que afectan la cocción de aceites vegetales vírgenes.....	16
Tabla 4. Producción de biodiésel asistida por ultrasonidos a escala laboratorio.....	22
Tabla 5. Producción de biodiésel asistida por ultrasonidos en sistemas continuos semipilotos	24
Tabla 6. Condiciones experimentales de la prueba a replicar.	33
Tabla 7. Condiciones experimentales de la prueba a replicar con premezcla.	34
Tabla 8. Condiciones experimentales de la prueba con recirculación de los reactivos.....	36
Tabla 9. Características del muestreo para la prueba con recirculación de los reactivos.	36
Tabla 10. Factores y niveles del DOE.	38
Tabla 11. Matriz experimental del diseño Box-Behnken en el sistema semipiloto continuo.	38
Tabla 12. Condiciones experimentales de la prueba blanco.....	40
Tabla 13. Matriz experimental del diseño Box-Behnken en la celda de flujo Hielscher.	43
Tabla 14. Pruebas efectuadas en la celda de flujo Hielscher.....	43
Tabla 15. Gravedad específica de la muestra AR2 de aceite residual a diferentes temperaturas.	46
Tabla 16. Índice de saponificación y peso molecular de las muestras de aceite AR1 y AR2	47
Tabla 17. Índice de acidez de las muestras de aceite AR1 y AR2	49
Tabla 18. Resultados experimentales del diseño de optimización Box-Behnken	58
Tabla 19. Análisis de varianza del diseño de optimización Box-Behnken	61
Tabla 20. Desempeño de dos sonotrodos de diferente diámetro en agua y aceite de colza .	72
Tabla 21. Conversión del biodiésel producido	76
Tabla 22. Energía consumida por los equipos del sistema semipiloto continuo	77
Tabla 23. Energía consumida por los equipos de la celda de flujo Hielscher	78
Tabla 24. Curvas de calibración de los diferentes aceites empleados	90

RESUMEN

Uno de los métodos de intensificación más empleados en la producción de biodiésel es el ultrasonido. Este es capaz de acelerar la reacción de transesterificación sin requerir sistemas de calentamiento o agitación adicionales debido a un aumento puntual de la temperatura y presión, y por ende, de la energía de activación en la reacción. Por tanto, en el presente trabajo se propuso el uso de cavitación ultrasónica en la transesterificación de biodiésel para optimizar el proceso de producción en un sistema semi-piloto continuo, así como en una celda de flujo ultrasónica. Para evaluar su factibilidad, se planteó la evaluación de dichos sistemas en 3 etapas:

- Evaluación del desempeño de un sistema ultrasónico semipiloto continuo con inyección de los reactivos por corrientes separadas trabajando bajo diversos escenarios de aplicación de ultrasonido y de recirculación en el reactor. Las observaciones generadas fueron una clara tendencia al alza de la conversión con la aplicación gradual, y (posteriormente) total del ultrasonido, teniendo una conversión máxima de 87.5%, aplicando una dosis de ultrasonido constante y una recirculación de los reactivos en el reactor.
- En el sistema anterior, mediante un diseño Box-Behnken se evaluó el efecto en la conversión a biodiésel de diversos parámetros en la reacción de transesterificación: la concentración de catalizador (% de hidróxido de potasio KOH), la relación molar metanol: aceite y el tiempo de residencia en el reactor. Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de catalizador y la relación molar fueron los únicos efectos principales significativos. Las condiciones óptimas de operación fueron 1.75% de hidróxido de potasio (KOH), relación molar de 6.82:1 y un tiempo de residencia de 30 minutos para obtener una conversión a biodiésel de 94.26%.
- En una celda de flujo acoplada a un sonotrodo Hielscher de 500 W, se efectuaron un par de pruebas para verificar la operabilidad de la misma para la producción de biodiesel. Los resultados no fueron del todo concluyentes, ya que, dada la viscosidad del aceite, la cavitación ultrasónica no se efectúa de manera idónea para poder realizar un diseño de experimentos adecuado.

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, ha sido cada vez más evidente que el uso desmesurado de los combustibles fósiles para cubrir la creciente demanda de energía ha conducido a un impacto medioambiental negativo considerable. En este contexto, en las últimas décadas se han buscado alternativas sostenibles y renovables que puedan remplazar dichos combustibles. Una de ellos son los biocombustibles, donde el biodiésel aparece como un buen sustituto del diésel dada su baja toxicidad, alta biodegradabilidad y baja emisión de contaminantes (Anto et al., 2020; Kant Bhatia et al., 2021).

El método predominante de producción de biodiésel es la transesterificación, consistente en la generación de ésteres metílicos (biodiésel) y glicerina mediante la reacción de los triglicéridos del aceite vegetal con un alcohol en presencia de un catalizador, ya sea básico o ácido. Hasta la fecha, este proceso continúa presentando limitaciones en la transferencia de masa por la naturaleza inmisible de los reactivos, altos requerimientos de energía y condiciones críticas de reacción (Chouhan & Sarma, 2011). Por este motivo, el uso de tecnologías de intensificación como microondas, ultrasonido, cavitación hidrodinámica, han surgido como una buena alternativa para mejorar el proceso (Meza-Ramírez et al., 2021)

En particular, la cavitación ultrasónica destaca como una buena opción. Esta tecnología basa su funcionamiento en la aplicación de ondas ultrasónicas para la generación de cavidades en el medio que al implosionar generan puntos localizados de altas temperaturas y presiones que mejoran la reacción (Fang et al., 2015). Cuando se incorpora al sistema, esta tecnología logra reducir significativamente la cantidad de reactivos, el tiempo y la temperatura de reacción. Además, mejora la transferencia de masa y consume menos energía en el proceso en comparación con la agitación mecánica (Chuah et al., 2017).

A nivel laboratorio, el biodiésel suele producirse por lotes, a volúmenes pequeños y con sonicación directa aplicada ya sea por transductores sumergidos en el medio o por celdas de flujo (Ho et al., 2016). Sobre la producción por celdas de flujo poco se ha ahondado en el tema, sin embargo, los estudios realizados a la fecha indican que es un buen método de producción (Gholami et al., 2021). Por otro lado, a escala semipiloto o mayor, el uso de sonicación indirecta mediante el uso de

multitransductores es recomendado, así como la producción en flujo continuo para evitar problemas de homogeneidad entre muestras (Brasil et al., 2015; Delavari et al., 2015; Veljković et al., 2012).

Por lo anterior, emplear la cavitación ultrasónica puede ser muy útil para lograr que el biodiésel se convierta en una alternativa energética real con un precio competitivo. Impulsar su investigación y desarrollo es importante para poder escalar, usar y desarrollar dicha tecnología, con el fin de que en un futuro de dicho biocombustible sea más atractivo y se asegure una competitividad justa dentro del mercado.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. BIODIÉSEL

De acuerdo a las especificaciones ASTM, el biodiésel se define como “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales” (Aga et al., 2020).

2.1.1. Ventajas

El biodiésel ha logrado el desarrollo e investigación que ha tenido a lo largo de los años debido a diversidad de factores que apuntan a que es un combustible apto para su empleo, los cuales son (Alonso, 2014; Ruhul et al., 2015):

- Reduce la mayoría de las emisiones contaminantes expulsadas a la atmósfera por el diésel al ser un combustible oxigenado. Algunos contaminantes que se ven reducidos son SO_x, CO, CH₄, N₂O, formaldehído, benceno, etc.
- Alta biodegradabilidad y baja toxicidad medio ambiental: En medios líquidos, el biodiésel logra degradarse un 87%-95% en un mes, y únicamente es tóxico en proporciones muy elevadas.
- Posible producción local, ofreciendo así nuevas oportunidades de trabajo tanto en la producción de cultivos como en la transformación del aceite en biodiésel.
- Empleo de materias primas consideradas residuos, fomentando así la economía circular en el proceso de producción. En el caso de empleo de materia prima no comestible, su cultivo se puede realizar en áreas marginales o actualmente improductivas.
- Disminución en la compra de petróleo importado y contribución al ahorro de divisas y a la seguridad energética.
- Se puede emplear directamente en motores a diesel sin modificaciones mayores al sistema de encendido o inyectores en el motor.

2.1.2. Posibles barreras

Dado que es un combustible emergente, las barreras para su producción y comercialización generan una serie de cambios en el mercado global energético, tales como (Lin et al., 2011):

- Incremento de las emisiones de NOx: 13% en el ciclo de vida del biodiesel (9% durante la combustión).
- Deforestación para el cultivo de la materia prima (soja, palma, caña, etc.), lo que provoca pérdida de la biodiversidad.
- Límites en la oferta de materia prima.
- Para su empleo en motores a diésel convencional se deben realizar mínimas modificaciones en su bombeo, almacén y manipulación.

2.1.3. Métodos de obtención

Existen diversos métodos para la producción de biodiésel tales como microemulsión, mezclas diésel/aceite, pirólisis y transesterificación los cuales presentan diversas ventajas y desventajas observadas en la Tabla 1. (Abbaszaadeh et al., 2012; Singh et al., 2020). De entre todos los métodos, aquel que presenta mejor rendimiento de conversión a biodiésel comparándose con el requerimiento de materia prima y energía de producción, es la transesterificación.

Tabla 1. Comparativo de los diversos métodos de producción de biodiésel (Abbaszaadeh et al., 2012; Singh et al., 2020).

Método	Concepto	Ventajas	Desventajas
Dilución o microemulsión	Mezcla de diversos solventes con aceites vegetales	Proceso fácil	Biodiésel con menos volatilidad, estabilidad y mayor viscosidad
Pirólisis	Reacción de descomposición del aceite a altas temperaturas en ausencia de aire	Proceso fácil Menores emisiones	Proceso costoso Requerimiento de altas temperaturas Producto menos puro y ecológico
Mezclas diesel/aceite	Mezcla directa del aceite con diesel de petróleo	Proceso fácil Efectivo a corto plazo	Biodiésel con alta viscosidad, composición ácida y alto contenido de ácidos grasos. Punto de nube alto Modificaciones necesarias al motor de combustión
Transesterificación	Reacción catalítica de un triglicérido con un alcohol	Elevada conversión Proceso barato y rápido a comparación de los demás métodos	Requerimiento de materia prima de alta pureza Separación de catalizador costosa

2.2. TRANSESTERIFICACIÓN DEL BIODIÉSEL

De entre los métodos de producción de biodiésel, el más empleado es la transesterificación dados los costos asociados y el empleo de condiciones de reacción moderadas (Kant Bhatia et al., 2021). Esta consiste en la producción de esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (biodiésel) derivados de la reacción de un triglicérido (aceite virgen o usado, grasas animales) con un alcohol en presencia de un catalizador ácido o básico (Figura 1).

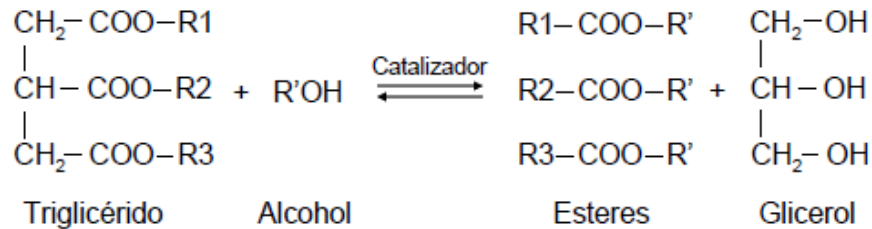


Figura 1. Reacción global de transesterificación (Pisarello, 2010).

2.2.1. Tipos de transesterificación

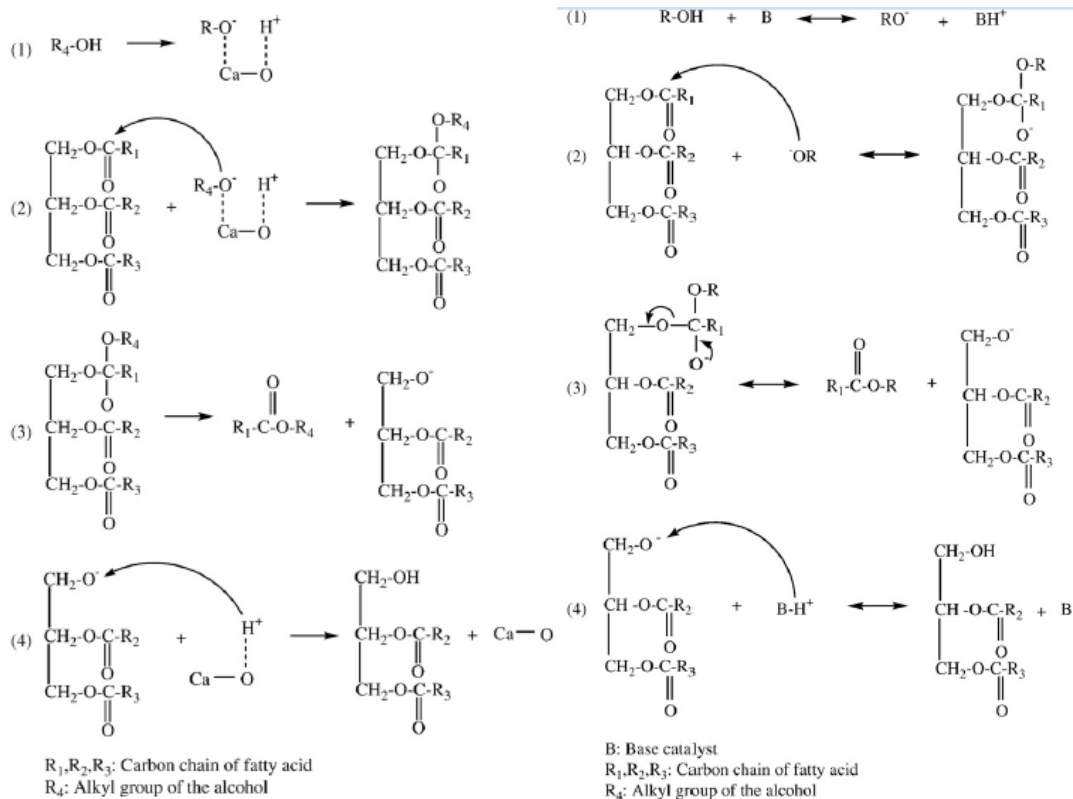


Figura 2. Transesterificación básica heterogénea (izq.) y homogénea (der.) (Lam et al., 2010).

Este método se puede clasificar de acuerdo al catalizador empleado en transesterificación heterogénea y homogénea, empleando catalizadores ácidos o básicos. Con un catalizador

heterogéneo, los reactivos y el catalizador están en dos fases diferentes por lo que la reacción se da de manera superficial en el catalizador (Figura 2; izquierda); mientras que el catalizador homogéneo está en la misma fase que los reactivos y productos (Figura 2; derecha) (Bohlouli & Mahdavian, 2021).

En la Tabla 2 se presentan una serie de ventajas y desventajas de ambas catálisis.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de las diferentes transesterificaciones catalíticas (Abbaszaadeh et al., 2012; Singh et al., 2020).

	Ventajas	Desventajas
Catálisis homogénea ácida	<ul style="list-style-type: none"> • Insensible a los FFA y a la cantidad de agua en el aceite • Esterificación y transesterificación simultánea 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura, presión y relación molar alcohol: aceite altos y tiempos de reacción lentos • Catalizador corrosivo
Catálisis homogénea básica	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de reacción y temperatura bajos • Catalizadores económicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible al agua y a la concentración de FFA. • Peligro de saponificación • Separación y purificación complicadas
Catálisis heterogénea ácida	<ul style="list-style-type: none"> • Posible esterificación y transesterificación de materia prima de baja calidad • Catalizador de fácil recuperación 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos de reacción elevados • Niveles elevados de temperatura (~100°C), presión y relación molar alcohol: aceite
Catálisis heterogénea básica	<ul style="list-style-type: none"> • Separación y reciclaje del catalizador fáciles • Proceso de purificación y equipo baratos • Reacción no corrosiva 	<ul style="list-style-type: none"> • Comparada con la catálisis homogénea, velocidad de reacción lenta • Sensible al contenido de agua y FFA (>2% ocurre saponificación).

De los tipos de transesterificación anteriores, la catálisis más empleada es la homogénea dadas sus condiciones de operación moderadas y su elevada actividad catalítica, así como el hecho de que no se generan resistencias al transporte de masa hacía la fase sólida (Abbaszaadeh et al., 2012).

2.3. ULTRASONIDO

La transesterificación convencional, a pesar de sus ventajas, sigue presentando deficiencias como el requerimiento de materia prima de alta pureza y una separación del catalizador costosa (Sani et al., 2012), lo cual ha promovido el empleo de tecnologías de intensificación que logren lidiar con lo anterior, sin afectar el rendimiento del biodiésel. De entre las técnicas de intensificación para incrementar la eficiencia de conversión, la aplicación de ultrasonido, y por consiguiente la generación de la cavitación ultrasónica, resulta una muy buena alternativa debido al gran

incremento en la transferencia de masa que provoca por la mejora del tiempo y modo de contacto entre las especies (Chuah et al., 2017).

El ultrasonido es por definición ondas de sonido con una frecuencia superior a 16kHz, inaudibles para el oído humano. Estas ondas son muy energéticas por lo que al ser empleadas en un líquido provocan cambios físicos y químicos con facilidad (Calderón et al., 2019).

Una onda ultrasónica se caracteriza por diversos parámetros fundamentales como la longitud de onda, la frecuencia, el periodo, la velocidad de propagación, etc. (Figura 3).

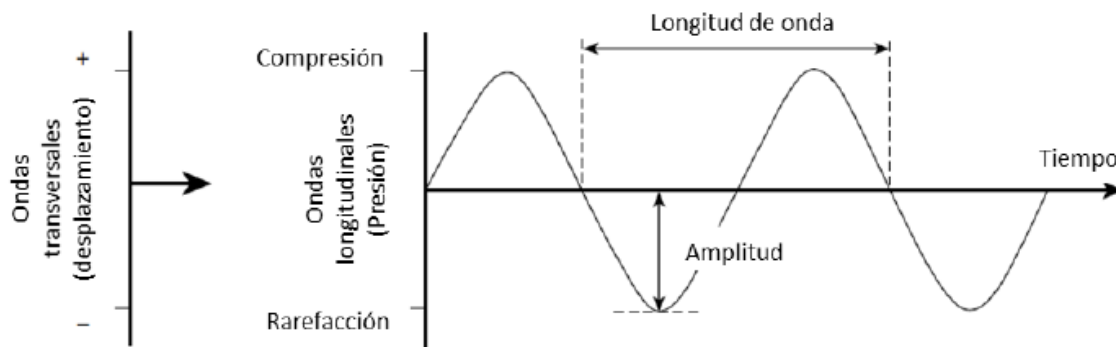


Figura 3. Parámetros de una onda ultrasónica (Arévalo, 2018).

Donde, (Juan-Senabre, 2013):

- Periodo (T): Tiempo en el que se completa un ciclo de una onda en segundos.
- Frecuencia (f): Número de ciclos de onda que hay por un segundo medido en Hz.
- Longitud de onda (λ): Distancia existente entre dos valles o crestas. De este modo, es la distancia lineal recorrida por una onda medida en metros.
- Velocidad del ultrasonido (c): Velocidad en la que el ultrasonido viaja a través de un medio, medido en m/s.

2.4. CAVITACIÓN ULTRASÓNICA

Este fenómeno se genera a partir de la irradiación de un líquido con ondas ultrasónicas. Lo anterior da lugar a la aparición de burbujas en el medio que contienen vapor. Esta aparición se debe mayormente a la variación de ondas de altas y bajas presiones con frecuencia e intensidad determinadas.

2.4.1. Fenómeno de cavitación

Cuando se propaga una onda acústica en el medio líquido, la presión total en el líquido está compuesta por:

$$P = P_H \pm P_A$$

Donde:

- P_H = Presión hidrostática
- P_A = Presión acústica

Como ya se comentó con anterioridad, una onda acústica se genera por variaciones de presión positivas y negativas (ciclos de compresión y expansión). En el ciclo de compresión, la distancia promedio que hay entre las moléculas es menor, por lo que las presiones se suman. En cambio, en el ciclo de expansión, la distancia promedio se incrementa y las presiones se restan.

Después de varios ciclos de compresión y expansión, se llega a una distancia molecular crítica, en la cual, al superarse, se generan disturbios en el líquido. Este fenómeno genera vacíos o cavidades, y posteriormente, burbujas de cavitación. De este modo, la secuencia de generación de burbuja es: Nucleación o formación de la burbuja, llenado de la burbuja con vapor, saturación del vapor en la burbuja, y finalmente, la implosión, la cual genera puntos de altas temperaturas y presiones en el medio intensificando la reacción (Figura 4) (Calderón et al., 2019).

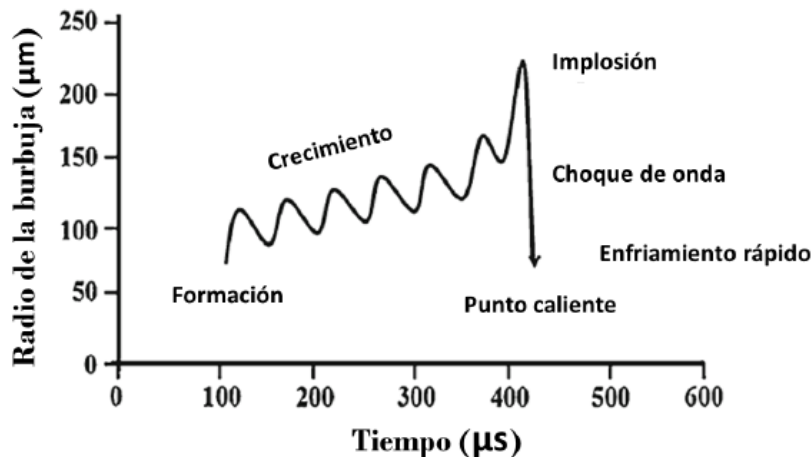


Figura 4. Ciclo de vida de las burbujas de cavitación bajo irradiación ultrasónica (Arévalo, 2018).

Otra característica de la burbuja de cavitación es su diferencia con las burbujas de un fenómeno de ebullición. Por ejemplo, la ebullición se da por un aumento de la temperatura bajo condiciones

constantes de presión en un proceso isobárico (ver flecha horizontal de la Figura 5); mientras que, la cavitación se da por un cambio en la presión del medio por debajo del punto de equilibrio, en condiciones de temperatura constantes (proceso isotérmico) (ver flecha vertical hacia abajo de la Figura 5). De este modo, en ambos casos se llega a las fases de vapor de un líquido, pero por medios diferentes (Calderón et al., 2019).

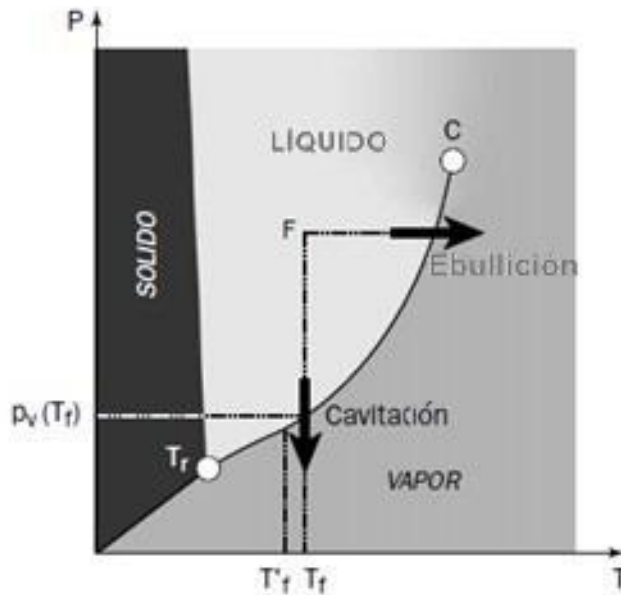


Figura 5. Fenómeno de la ebullición y cavitación (Calderón et al., 2019).

La oscilación y el colapso asimétrico de las burbujas genera una serie de fenómenos fisicoquímicos secundarios importantes (Figura 6) (Fang et al., 2015):

- a) Chorros de líquido de alta velocidad y fuertes fuerzas de cizallamiento hidrodinámicas debido al colapso asimétrico de las burbujas en una amplia interfaz sólido / disolvente ($> 200 \mu\text{m}$), produciendo así un impacto de alta velocidad ($> 100 \text{ m / s}$) orientado hacia la superficie sólida, lo que genera una agitación vigorosa.
- b) La disociación a altas temperaturas de las moléculas genera radicales libres u otras especies que pueden inducir o acelerar aún más las reacciones químicas, reduciendo el tiempo de reacción. En el caso de la reacción de transesterificación favorece la generación acelerada del ion metoxilo (CH_3O^-) los cuales comienzan la reacción al reaccionar con los iones carbonilo del triglicérido (ver Figura 2).
- c) Puntos locales con temperaturas y presiones mayores que las del líquido circundante. Así, la enorme caída de temperatura y presión genera fuertes ondas de choque hacia el exterior

y grandes huecos en el líquido, mientras que el rápido flujo de líquido a los huecos forma violentas micro turbulencias en el líquido local. De este modo, la reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

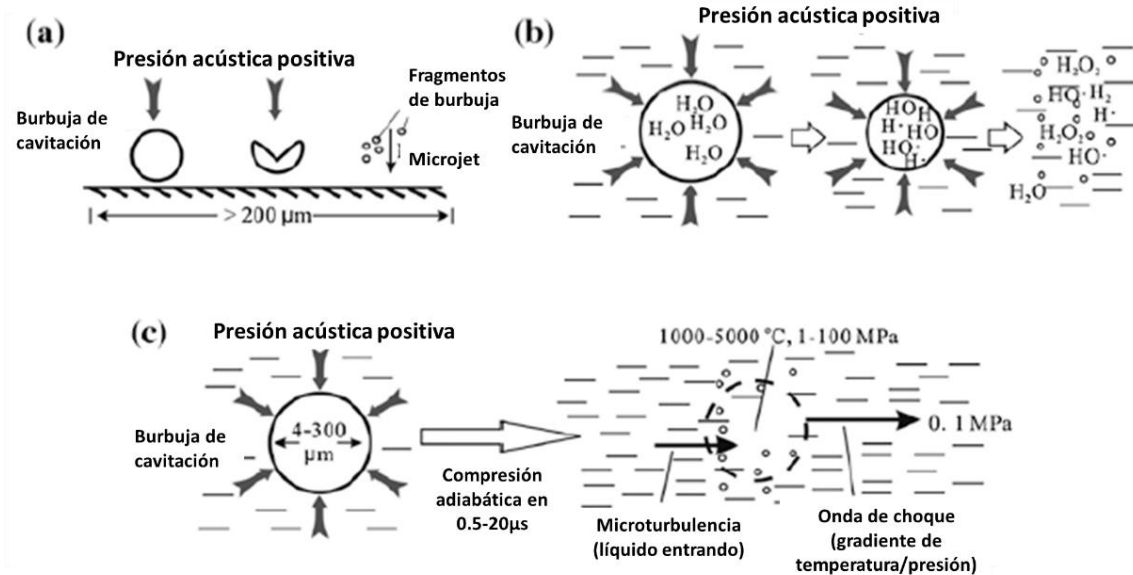


Figura 6. Representación esquemática de los efectos secundarios de la cavitación ultrasónica (Fang et al., 2015).

2.4.2. Variables que afectan la cavitación ultrasónica

La cavitación ultrasónica puede variar de acuerdo a diversidad de factores como son las propiedades del líquido, condiciones químicas de reacción y sobre todo las condiciones ultrasónicas de operación de la siguiente manera (Fang et al., 2015):

- Propiedades del líquido
 - Vapor de presión: Valores altos mejoran la cavitación, pero disminuyen la intensidad de la energía liberada con el colapso de la burbuja.
 - Viscosidad: Fluidos viscosos dificultan la cavitación.
 - Reactividad química: Formación de radicales y aumento de la intensidad de la implosión.
 - Temperatura: A mayor temperatura, mayor intensidad de cavitación.
- Presión estática: A mayor presión, implosión más violenta y aumento del umbral de cavitación.

- Intensidad acústica: Una alta intensidad acústica promueve la cavitación hasta el límite donde sucede el efecto de nube de burbujas en el cual se reduce seriamente la eficiencia de la cavitación.
- Frecuencia acústica: El umbral donde se da la cavitación aumenta con la frecuencia acústica. Sin embargo, con bajas frecuencias existe una duración más larga del movimiento de la burbuja y un tamaño de burbuja más grande. Lo anterior, aumenta la evaporación del líquido en la superficie de la burbuja y la reacción química del contenido de vapor en la burbuja.

Es importante que, en el diseño de reactores ultrasónicos para la aplicación específica de producción de biodiésel, se tome en cuenta la información anterior. La frecuencia y potencia ultrasónica suelen ser muy determinantes. Más información sobre estas condiciones se aborda en la sección de antecedentes.

2.4.3. Efecto en los parámetros de reacción

El ultrasonido mejora los parámetros de la reacción de transesterificación de la siguiente manera (Sáez, 2015):

- Relación molar alcohol: aceite:
 - En la transesterificación homogénea los valores pasan de un rango de 9:1 - 30:1 a uno de 6:1- 10.2:1, con relación molar 6:1 promedio.
 - En la transesterificación heterogénea, los valores pasan de un promedio de 12:1- 15:1 a un promedio 9:1
- Cantidad de catalizador: Los valores típicos pasan de 0.5-6.5 w/w a 0.5-1.5% w/w. Adicionalmente, con la cavitación ultrasónica se ve un aumento del rendimiento de conversión para una misma concentración de catalizador.
- Tiempo de reacción: Este factor es el que se ve más influenciado positivamente, pues el tiempo pasa del orden de horas al orden de minutos por el gran aumento en la transferencia de masa.
- Temperatura: La transesterificación asistida por ultrasonido permite llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente o con valores promedio inferiores a 60 ° C. El fenómeno de cavitación proporciona incrementos de temperatura en la mezcla de reacción de casi 20 ° C.

2.5. REACTORES ULTRASÓNICOS

Los materiales piezoeléctricos, basan su funcionamiento en la generación de energía eléctrica a partir de una presión mecánica. El efecto piezoeléctrico tiene lugar porque la presión mecánica genera una deformación en la red cristalina del material. Dicho desplazamiento molecular, altera las cargas eléctricas al desplazarlas, dando como resultado una diferencia de potencial en las cargas del material (Juan-Senabre, 2013).

Para generar ultrasonidos se utilizan habitualmente estos materiales, pero con el efecto inverso en los llamados transductores, en donde se transforma la entrada de energía eléctrica en energía térmica y energía vibratoria. La energía vibracional se transforma después en energía de cavitación. Finalmente, la energía de cavitación se convierte en efectos químicos, físicos y biológicos dependiendo de la aplicación y el ambiente de reacción (Figura 7).

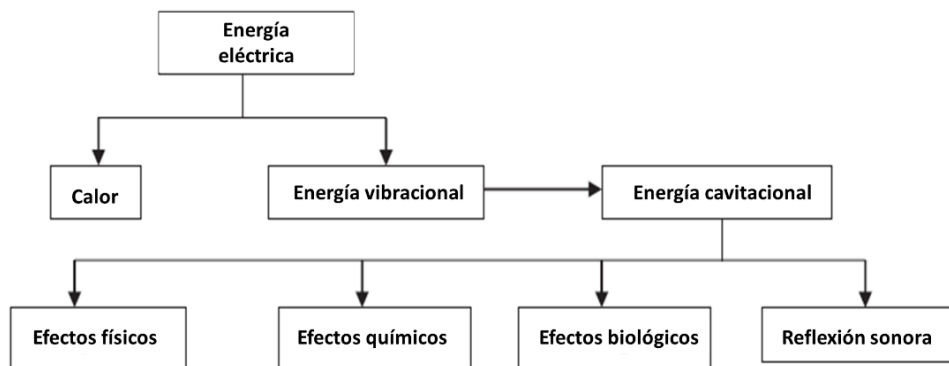


Figura 7. Generación de ultrasonido a través de un impulso eléctrico generado por un transductor (Tan et al., 2019).

2.5.1. Parámetros a considerar para el diseño

Al diseñar un reactor ultrasónico es importante tomar en cuenta la profundidad, cantidad y la posición de los transductores con respecto a la geometría, el tamaño y la capacidad de trabajo del reactor (Tabatabaei et al., 2019). Asimismo, la selección de la frecuencia y potencia de trabajo son factores a considerar de acuerdo a lo siguiente (Asgharzadehahmadi et al., 2016; Gogate et al., 2011):

- Propiedades fisicoquímicas del líquido

Por lo general, se prefiere una presión de vapor más baja. Valores altos de tensión superficial, como en el agua, generalmente dan como resultado una mayor intensidad de cavitación. De igual manera, los líquidos acuosos y líquidos orgánicos como el glicerol muestran un mayor efecto de cavitación.

- Número y posición de los transductores

A escala semipiloto o mayor, es recomendable el uso de multitransductores debido a lo pequeña que es la zona de irradiación por transductor. Los transductores igualmente pueden trabajar a diferentes frecuencias.

La posición de los transductores es importante para modificar la dirección de las irradiaciones ultrasónicas en el fluido y lograr una zona de cavitación uniforme y máxima en el reactor. Encontrar la posición óptima es un punto clave junto con la geometría.

- Geometría del reactor

El diseño del reactor en términos de la relación entre el diámetro del transductor y el diámetro del reactor, la altura del líquido y la posición de los transductores juega un papel importante para decidir la distribución de la actividad cavitacional y, por lo tanto, la eficacia de los reactores sonoquímicos para su aplicación.

- Frecuencia de irradiación

La frecuencia de operación en los casos de producción de biodiésel se recomienda en un rango bajo (10-100kHz). La operación de frecuencias múltiples (combinación de frecuencias iguales o diferentes) mejora la actividad cavitacional y genera intensidades adecuadas para aplicaciones de procesamiento químico con eficiencias energéticas más altas.

- Potencia ultrasónica

El tamaño, número y la presión generada con la implosión de las burbujas de cavitación dependen directamente de la potencia irradiada al sistema y de su tasa de disipación.

2.5.2. Tipos de reactores ultrasónicos

A escala laboratorio, el reactor de sonda sumergida con irradiación directa (cientos de W/cm^2) es el más usado actualmente (Sáez, 2015). La sonda puede generar una gran magnitud de intensidad cerca de ella y puede ser beneficioso para una agitación vigorosa en operaciones a pequeña escala. El inconveniente es la fácil corrosión de la punta de emisión de la sonda debido a la intensidad acústica concentrada y no homogénea en el medio (Oliveira et al., 2018). Lo anterior se puede mejorar con la restricción del líquido, al mezclarlo vigorosamente o por el paso del líquido de manera continua en una celda de flujo ultrasónica (Gholami et al., 2021; Tabatabaei et al., 2019) como es el caso del transductor Hielscher de flujo continuo observado en la Figura 8.

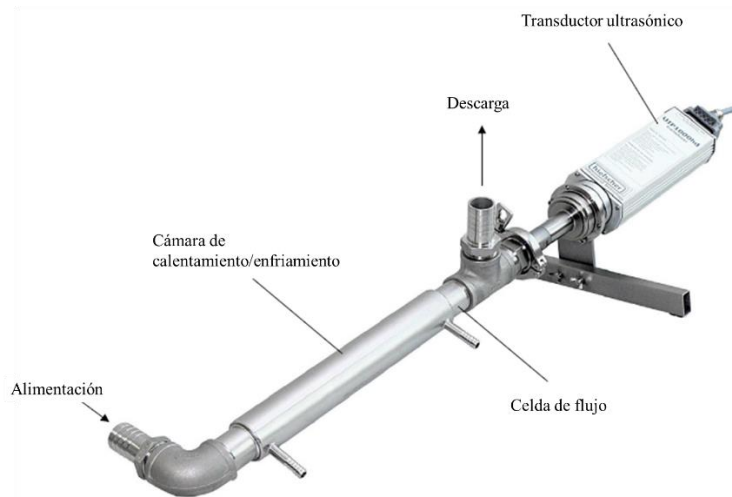


Figura 8. Reactor ultrasónico de celda de flujo Hielscher (Gholami et al., 2021).

Las sondas ultrasónicas a escala laboratorio no son lo suficientemente potentes para ser empleadas en escalas mayores porque su capacidad de transición de la energía acústica en un tanque grande es muy débil. Además, el efecto de bloqueo cavitacional, desprendimiento de partículas y erosión de la sonda son indeseables y más propensos a ocurrir (Asgharzadehahmadi et al., 2016). Por ello, la configuración de baño ultrasónico es la más empleada. Consiste en la irradiación indirecta del líquido por medio de tanque de acero con varios transductores unidos a la base con frecuencia y potencia determinadas (Figura 9) (Oliveira et al., 2018). Es recomendable trabajar en un proceso continuo en esta escala debido a que proporciona un menor costo de producción, uniforme calidad del producto y un control más fácil del proceso al disminuir el volumen del reactor y el tiempo de retención necesario para lograr el grado deseado de conversión (Veljković et al., 2012).

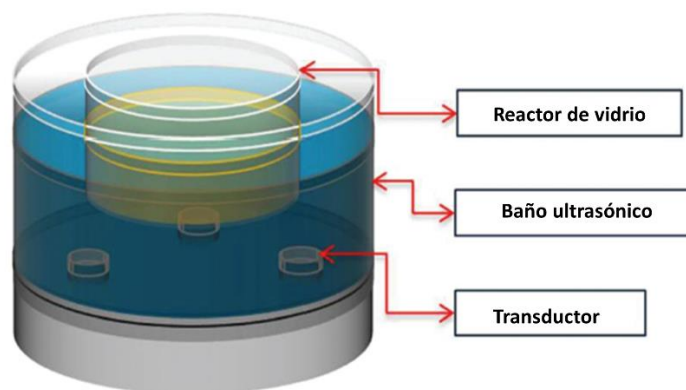


Figura 9. Baño ultrasónico (Oliveira et al., 2018).

2.6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

El aceite empleado para la producción de biodiésel suele ser aceite residual, es decir, aceite de cocina usado. En la Tabla 3 se habla acerca de las diversas maneras en que la estructura química del aceite cambia por el uso previo del aceite para la fritura de alimentos.

Tabla 3. Fenómenos que afectan la cocción de aceites vegetales vírgenes (Juárez, 2007).

Fenómeno	Descripción
Oxidación	El oxígeno ambiental reacciona en la cocción rompiendo los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos insaturados de los triglicéridos, generando saturación en ellos.
Polimerización	Formación de polímeros a partir de la auto oxidación producida a partir de los radicales libres. Esto genera espesamiento en los aceites y la aparición de una capa marrón en su superficie.
Hidrólisis	El agua de los alimentos reacciona con los triglicéridos del aceite hidrolizándolos y liberando ácidos grasos libres (AGL), monoglicéridos, diglicéridos y glicerol; todos compuestos no transesterificables.
Compuestos polares	Los fenómenos anteriores aumentan la polaridad del aceite en cuestión, siendo los triglicéridos menos polares que los productos de degradación.

Asimismo, el aceite de cocina usado presenta las siguientes características al ser comparado con un aceite vegetal virgen (Juárez, 2007).:

- Menor peso molecular, es decir, menor contenido de moléculas de mayor peso como los triglicéridos.
- Mayor índice de acidez, directamente proporcional a la presencia de ácidos grasos libres.
- Mayor índice de saponificación, el cual indica una mayor presencia de ácidos grasos de cadena corta.
- Mayor polaridad del aceite, ya que los triglicéridos son menos polares que los monoglicéridos, diglicéridos, AGL, compuestos volátiles, etc.

Tomando en cuenta que la polaridad de un aceite de cocina usado vs virgen indica el grado de deterioro alcanzado por un aceite durante la fritura, por cromatografía se puede observar el cambio en los componentes químicos de una muestra de aceite. Igualmente, es recomendable que, para el proceso de transesterificación, se caracterice la materia prima para asegurar que es apta para su uso.

2.6.1. Gravedad específica

La gravedad específica de un líquido es el peso relativo de ese líquido en comparación con un volumen igual de agua. La gravedad específica del agua es de facto 1. Los aceites, en general, tienen una gravedad específica menor a 1 y flotan en el agua, y su valor aumenta conforme aumenta la cantidad de carbonos del triglicérido (Stauffer et al., 2008).

2.6.2. Índice de saponificación

De acuerdo con (Barret, 2018), el índice de saponificación corresponde a “la masa en mg de hidróxido de potasio (KOH) necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres y los ácidos grasos liberados de los glicéridos, luego de su saponificación en un gramo de material”.

Como el índice de saponificación indica los mg de KOH necesarios para saponificar 1 g de triglicéridos, en la reacción de saponificación estequiométricamente (3 x peso molecular del KOH) mg del catalizador reaccionan con un mol del triglicérido. De este modo, el peso molecular promedio de los triglicéridos que componen la muestra se puede calcular mediante la Ecuación 1 (Manrique, n.d.):

$$PM_{TG} = \frac{(3*56.108*1000)}{IS} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- PM_{TG} =Peso molecular del triglicérido
- 56.108= Peso molecular del KOH
- IS= Índice de saponificación

2.6.3. Índice de acidez

El índice de acidez es la cantidad de mg de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres que hay en un gramo de aceite (Onu & Mbohwa, 2021).

La determinación del índice de acidez del aceite se efectúa preparando una solución de aceite y alcohol etílico con hidróxido de sodio o potasio. Este valor es importante dado que un alto contenido de ácidos grasos propicia la formación de jabones en la reacción de transesterificación, disminuyendo así el porcentaje de conversión (Hsiao et al., 2021).

2.7. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL

El biodiésel resultante de la transesterificación del aceite aún no es apto para ser usado en motores de combustión puesto que presenta materia insaponificable que debe ser eliminada tal como agua, trazas de catalizador y metanol. Adicionalmente, si el biodiésel se produce a partir de aceite de reuso, puede presentar compuestos polares indeseados como AGL, mono y diglicéridos (Fonseca et al., 2019). Para ello, se siguen 2 pasos principales para su postratamiento: lavado y secado del biodiésel.

2.7.1. Lavado

Para el lavado del biodiésel existen 2 métodos. El método convencional es el lavado húmedo, el cual consiste en la adición de cierta proporción de agua al biodiésel con agitación constante para que dicho líquido arrastre todas las impurezas en el biocombustible. Este proceso se repite hasta que el agua salga transparente del efluente. Los 4 principales tipos de agua empleadas en el proceso son agua de grifo, agua desionizada, una solución acuosa de ácido fosfórico al 5% y una mezcla de un solvente orgánico y agua (Fonseca et al., 2019). Aunque el agua de arrastre es un residuo de manejo especial, este se puede tratar mediante evaporación, filtrado, o su paso por columnas de carbón activado y sales (Jaber et al., 2015).

El otro método es el lavado en seco que consiste en el paso del biodiésel por columnas de resinas de intercambio iónico como Magnesol (silicato de magnesio), Amberlita, Puresol y carbón activado, los cuales cuentan con sitios ácidos y básicos que atraen sustancias polares, incluidos el glicerol y el alcohol (Fonseca et al., 2019).

(Andrade et al., 2016) evaluaron la eficacia de ambos métodos de lavado del biodiésel empleando agua de grifo y Magnesol y se encontró que las trazas de glicerol, metanol y jabón es similar en ambos procesos y que resultan ser suficientemente eficientes sin diferencias significativas.

2.7.2. Secado

En caso de emplear el lavado húmedo para la purificación del biodiésel, el producto presenta un porcentaje de humedad elevado debido a la adición previa de agua. Por ello, es necesario el secado del biodiésel, ya sea con hornos o resistencias elevando la temperatura del líquido por encima de 75°C y manteniendo dicha temperatura por más de una hora. Pasado este proceso, la turbiedad del aceite desaparece y el biodiésel es apto para ser empleado en máquinas de combustión (Abbaszadeh et al., 2014).

2.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL BIODIÉSEL

Para la caracterización del biodiésel se emplean diferentes tipos de técnicas como la espectroscopia infrarroja (FTIR), cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos (HPLC). Para cumplir con las necesidades de los estándares de biodiésel, la cuantificación de compuestos específicos no es esencial, sin embargo, la cuantificación de las clases de compuestos es muy importante (Vinoth Kumar et al., 2020). En el presente trabajo, la caracterización del biodiésel se realizó por medio de un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia.

2.8.1. Cromatografía de líquidos de alta eficiencia

En un análisis de HPLC, la muestra se inyecta con ayuda de una fase móvil en una columna con una fase estacionaria no polar. Conforme se mueve a través de la columna, los diferentes componentes comienzan a separarse según la polaridad. Los compuestos más polares se mueven con la fase móvil polar y eluyen rápidamente. Los componentes no polares se adhieren a la fase estacionaria no polar y se retienen por más tiempo. Esta técnica al ser empleada para la caracterización de biodiésel logra identificar los ésteres metílicos (biodiésel), triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, y ácidos grasos libres, entre otros, por lo que el porcentaje de conversión de los correspondientes alquil esterés se puede determinar con facilidad (Murphy, 2012).

En el caso de la caracterización del biodiésel, los compuestos que se detectan con mayor precisión dependen del detector empleado (Vinoth Kumar et al., 2020):

- Detectores UV (HPLC-UV): ácidos grasos libres, mono, di y triglicéridos.
- Detectores de índice de refracción (HPLC-RID): Glicerol.
- Espectrómetros de masas (HPLC-MS): Monitoreo de la reacción.
- Detectores de dispersión de luz por evaporación (HPLC-ELSD): Mezclas biodiésel-diesel, mono, di y triglicéridos.

Cromatogramas típicos de muestras de aceite, así como muestras de transesterificaciones intermedias hasta una muestra de biodiésel se pueden observar en la Figura 10. El tiempo de retención de los compuestos depende meramente de la polaridad de los mismos y su afinidad a la fase no polar. Por ello, en el caso de una muestra de biodiesel semitransesterificada, los compuestos

más polares eluyen rápidamente, siendo su orden de aparición primero los ácidos grasos libres, seguido de los metil esterres y los mono, di y triglicéridos.

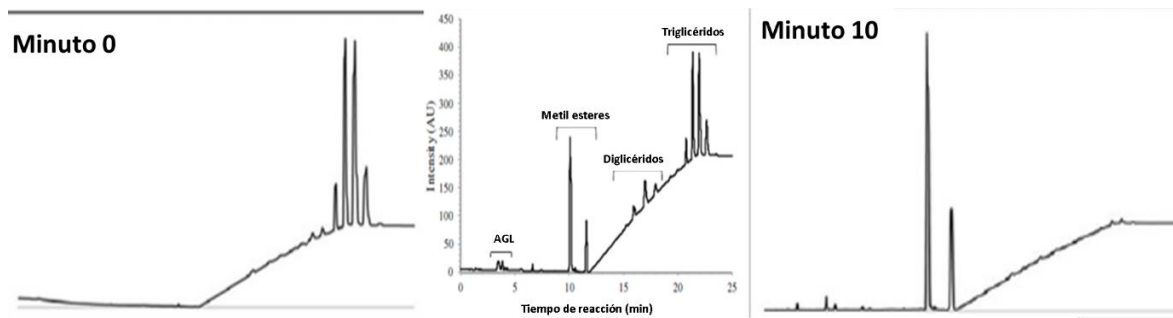


Figura 10. Monitoreo de la reacción de transesterificación con HPLC (Allen & Ott, 2012).

3. ANTECEDENTES

3.1. TRANSESTERIFICACIÓN A ESCALA LABORATORIO

La cavitación ultrasónica ha sido ampliamente empleada para la producción de biodiésel a escala laboratorio, en donde la sonicación se da de manera directa con el sumergimiento de una sonda ultrasónica en el líquido a irradiar. En cuanto a las condiciones ultrasónicas, dado que se emplea un solo sonotrodo, se tienen potencias de operación altas y frecuencias bajas, aunque también se pueden usar diversos sonotrodos operando en serie para mejorar la reacción. Dado que a escala laboratorio las condiciones de operación son más controladas, las conversiones a biodiésel suelen estar por encima del 90% sin importar la naturaleza del aceite empleado como materia prima. Asimismo, las concentraciones de catalizador suelen ser muy bajas (por debajo del 3%), y las relaciones molares se encuentran por debajo del 15:1 obteniendo una conversión satisfactoria en un tiempo del orden de segundos hasta una hora, en volúmenes de reacción de hasta 1 litro, dependiendo el arreglo que se esté empleando.

De manera general, trabajos realizados a la fecha en esta escala en procesos por lotes y continuo se pueden observar en la Tabla 4. Para ambos procesos se denota que conversiones elevadas de biodiésel (>90%) se pueden obtener con facilidad y que las condiciones óptimas de operación son el empleo de catalizadores básicos homogéneos como el hidróxido de sodio o potasio en un rango de 0.5-1-25% y una relación molar metanol: aceite de 4.5:1-12:1.

En cuanto al procesamiento por lotes, el aceite de cocina usado ya se ha procesado. Hingu et al. transesterificaron aceite residual por medio de una sonda de 20 kHz y 200 W obteniendo una conversión del 90% con tan sólo 1% v/v de KOH, una relación molar metanol: aceite de 6:1 y un tiempo de reacción de 40 minutos (Hingu et al., 2010). Y aunque este proceso resulta atractivo, se denota que el procesamiento de la materia prima por lotes demora más en lograr dichas conversiones a comparación del proceso continuo donde además de que se disminuye el tiempo de reacción, se pueden acoplar diversas configuraciones de operación para optimizar la conversión. Por ejemplo, en el trabajo realizado por (Gholami et al., 2021) se logra obtener una conversión por encima del 95% en cuestión de segundos con diversas celdas de flujo continuo Hielscher. En este caso, fueron empleadas 4 celdas de 1.5 kW y 20 kHz c/u, una alimentación de 0.75% v/v de NaOH y una relación molar de 4.5:1. De igual manera, se tiene el trabajo realizado por (Kumar et al.,

2017), quienes empleando 3 transductores en serie de 24 kHz y 2000 W c/u logran con un flujo de 8 ml/min transesterificar al 98.75% aceite de jatropha con condiciones experimentales moderadas de 0.75% de KOH y una relación molar 5:1.

Tabla 4. Producción de biodiésel asistida por ultrasonidos a escala laboratorio
Fuentes: (Hingu et al., 2010)¹ (Almasi et al., 2019)² (Mahamuni & Adewuyi, 2009)³ (Gholami et al., 2021)⁴ (Thanh et al., 2010a)⁵ (Kumar et al., 2017)⁶ (Soon et al., 2013)⁷ (Mostafaei et al., 2015)⁸

Proceso	Materia Prima	Catalizador (%)	R M	Condiciones de ultrasonido	Volumen; Tiempo de residencia	Temp. (°C)	Conv. (%)	Ref.
Por lotes	WCO	KOH (1%)	6:1	20 kHz; 200 W	0.5 L / 40 min	45	89.5	(1)
	Aceite de canola	KOH (1%)	4.5 :1	24 kHz, 400 W	0.4 ml / 5.22 min	-	88	(2)
	Aceite de soja	KOH (0.5%)	6:1	611 kHz; 140 W	0.45 L / 30 min	25	90	(3)
Continuo	Aceite de canola	NaOH (0.75%)	4.5 :1	20 kHz, 4x 1.5 kW	- / 5-15 s	-	>95	(4)
	Aceite de canola	KOH; 0.7	5:1	20 kHz; 2000W	800 ml@ 8ml/min / 100 min	25	99	(5)
	Aceite de Jatropha	KOH; 0.75	5:1	24 kHz; 3x200 W	(85 ml x3) @ 240 ml/min / 1.09 min	25	98.75	(6)
	Aceite comestible	NaOH; 1.25	12:1	20kHz; 1200 W	250 ml / 5 min	64	90	(7)
	WCO	KOH; 1	6:1	24 kHz; 400 W	350 ml @ 50 ml/min / 6 min	45	91.6	(8)

Donde:

- WCO: Waste cooking oil, es decir, aceite de reuso o aceite de cocina usado.

3.2. TRANSESTERIFICACIÓN A ESCALA SEMIPILOTO O MAYOR

Trabajos anteriores en sistemas continuos semipilotos son pocos, pero estos indican que el uso de la alimentación continua de los reactivos es recomendado. Empleando el proceso por lotes, se encuentra únicamente el trabajo realizado por (Manickam et al., 2014), en donde empleando 3 transductores de 300 W cada uno, con frecuencias de 28, 40 y 70 kHz se obtuvo una conversión máxima del 93% a 15 litros de mezcla. Asimismo, la relación molar metanol: aceite óptima fue de 3:1 con una concentración de hidróxido de potasio (KOH) del 1%.

Con respecto a trabajos en sistemas continuos hay diversidad de ellos, en donde la sonicación indirecta es recomendada, aunque también los hay en los que se transesterifica con sonda ultrasónica (Tabla 5). Brasil y col. obtuvieron un 97% de conversión empleando 4 transductores de 20 kHz y 150 W c/u con una relación molar 5:1 y NaOH al 0.6%, tras 20 minutos de reacción a un flujo de 2 L/ min (Brasil et al., 2015). Asimismo, Cintas y col., demostraron que con 9 minutos de reacción y empleando 3 transductores a 21.5 kHz y 600 W c/u, conversiones del 98% se pueden alcanzar para el mismo tipo de aceite y con cantidades similares de catalizador y alcohol con un flujo de 55 ml/min (Cintas et al., 2010).

De la tabla y los trabajos presentados, resulta evidente que el uso de baños ultrasónicos es más efectivo para la transesterificación del biodiésel con conversiones por encima del 95% en volúmenes de trabajo de hasta 22 litros. Por ser sistemas continuos, el flujo va desde los 15 ml hasta 2.5 L por minuto con tiempos de residencia de hasta 1 hora. Evidentemente este rango de tiempo de retención hidráulica (TRH) es inversamente proporcional al flujo de alimentación, pues a mayores flujos, menores TRH. Las condiciones ultrasónicas de operación óptimas rondan en una frecuencia de 20-40 kHz y potencias altas del orden de 600 W en adelante. En cuanto a las condiciones químicas, la relación molar metanol: aceite va de 5:1 a 10:1 con una concentración de catalizador tanto de KOH como de NaOH de 0.5 a 2%. Finalmente, el uso de la materia prima resulta indistinto, pues el aceite de cocina usado también se puede procesar de manera exitosa.

Tabla 5. Producción de biodiésel asistida por ultrasonidos en sistemas continuos semipilotos

Fuentes: (Zou & Chai, 2017)¹ (Brasil et al., 2015)² (Cintas et al., 2010)³ (Meza-Ramírez et al., 2021)⁴ (Thanh et al., 2010b)⁵ (Delavari et al., 2015)⁶ (Stavarache et al., 2007)⁷ (Thanh et al., 2008)⁸ (Joshi et al., 2018)⁹ (Widayat et al., 2016)¹⁰.

Tipo de reactor	Volumen (L)	Frecuencia (Hz)	Potencia (W)	Tipo de aceite	Concentración de catalizador (%)	Temperatura (°C)	RM	Tiempo de residencia (min)	Flujo	Conversión (%)	Ref
Baño	22	15, 25, 35, 40	200 W x 4	ácido	KOH; 1.4	40	8:1	55		97	(1)
	5	40	150 W x4	Soja	NaOH; 0.6	NA	5:1	2.5	2 L/min	97	(2)
	5	21.5	300 W x 3	Soja	NaOH; 0.5	45-48	6:1	9	55 ml/min	98	(3)
	9	39	1500	Soya	KOH; 1.88		9:1	13	1.2 L/h	99	(4)
Sonda	0.8 L, 3 tanques	20	1000	WCO	KOH; 0.7 y 0.3	25	2.5:1, 1.5:1	1 min (15 h para 120 L)	0.5-2.5 L/min	81 y 98 (reacción de 2 pasos)	(5)
	1	NA	1500	WCO	NaOH; 0.5%	NA	8.6:1	150 s	1 L/min	90	(6)
	6.35	45	600	Comestible	KOH;	38-40	7.5:1	20		>90	(7)
	3	20	1000	Canola/WCO	KOH; 0.7	25	5:1	60		96.3/91.6	(8)
	2	20	1500	Karanja	KOH; 1.5	60	6:1	45		88	(9)
	6	30		WCO	KOH		8:1		16 ml/min	78	(10)

Donde:

- WCO: Waste cooking oil, es decir, aceite de reuso o aceite de cocina usado.

3.3. ANTECEDENTES DIRECTOS

Anteriormente, en el sistema experimental que se empleó se evaluó el desempeño de la cavitación ultrasónica para la producción de biodiésel a escala semipiloto con alimentación de los reactivos bajo una misma corriente (Meza, 2020). El prototipo se puede observar en la Figura 11.

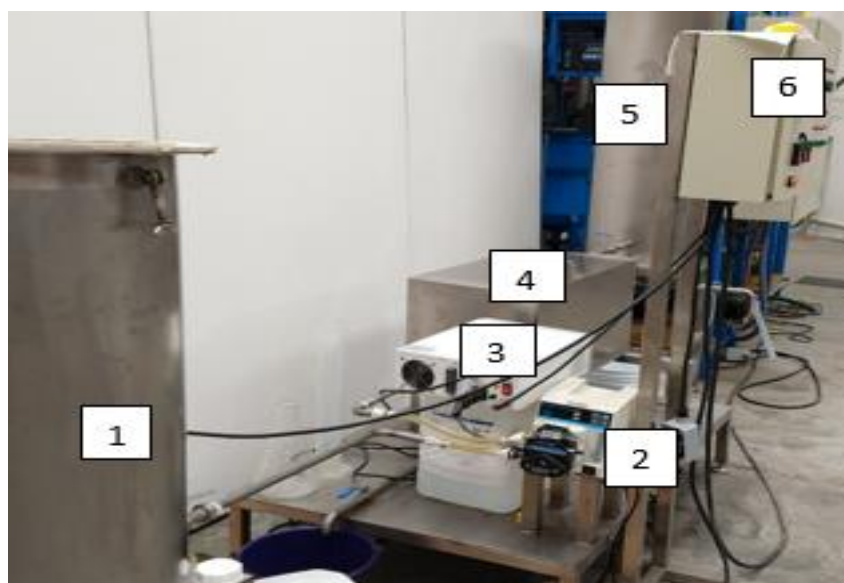


Figura 11. Sistema empleado para la producción de biodiésel por una corriente.

Donde:

1. Tanque de mezcla de los reactivos
2. Bomba peristáltica de alimentación de los reactivos
3. Generador ultrasónico con una potencia máxima de 1500 W variable.
4. Reactor ultrasónico
5. Tanque de separación: Lugar donde se deja reposar la mezcla final para que se separen las fases del biodiésel y la glicerina.
6. Panel de control.

En el sistema se efectuó un diseño experimental 2^3 teniendo como factores experimentales la concentración de KOH (%KOH), la relación molar metanol: aceite (RM) y el flujo de alimentación de los reactivos (L/min). Las condiciones ultrasónicas empleadas fueron 1450 W a una frecuencia de 40 kHz. Las condiciones óptimas de operación con una conversión del 97% fueron 1.4% KOH, una RM 6:1 y un flujo de 0.85 L/min. Lo anterior y la conversión

obtenida a lo largo de todas las combinaciones posibles de factores se puede observar en la Figura 12.

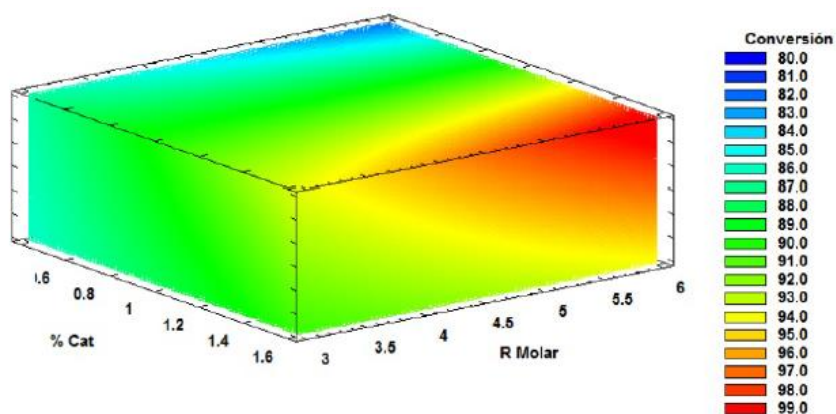


Figura 12. Gráfico de superficie de respuesta del DOE previamente efectuado en el sistema semipiloto continuo.

Los antecedentes previamente presentados evidencian que los catalizadores más empleados son los básicos homogéneos. Además, se denota lo inexplorado de los beneficios del uso de baños ultrasónicos para el procesamiento de grandes volúmenes de reactivos. Con base en lo anterior, en el presente trabajo se propone el uso de la cavitación ultrasónica en un sistema multitransductor semi piloto para la transesterificación del biodiésel. Asimismo, la alimentación de los reactivos se efectuará por corrientes separadas para asegurar que la transesterificación del aceite es llevada a cabo en su mayoría por el ultrasonido, propiciando la evaluación de su efecto de manera más aislada.

4. JUSTIFICACIÓN

La transesterificación convencional para la producción de biodiésel presenta ciertas desventajas como limitaciones en la transferencia de masa y tiempos de reacción lentos, lo que evidencia la necesidad del empleo de procesos de intensificación. Bajo este escenario, la cavitación ultrasónica resulta un buen prospecto al aumentar la velocidad de reacción y al emplear condiciones de reacción moderadas con las que se obtienen rendimientos de biodiésel elevados.

5. HIPÓTESIS

La cavitación ultrasónica, como técnica de intensificación de la transesterificación del biodiesel optimiza la conversión del mismo por arriba del 90% en un sistema semipiloto continuo en un lapso máximo de 30 minutos.

6. OBJETIVOS

6.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la viabilidad de la transesterificación de aceite de reuso para la producción de biodiesel en un sistema semipiloto continuo asistido por ultrasonido por medio de la alimentación separada de los reactivos.

6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el aceite de reuso y el catalizador grado industrial a emplear en las pruebas.
- Implementar un diseño de experimentos de optimización tomando como factores experimentales la concentración de catalizador, la relación molar metanol: aceite y el tiempo de residencia a diversos niveles de operación.
- Realizar las pruebas experimentales correspondientes, determinando el grado de conversión de cada una de ellas por medio de la cromatografía de líquidos.
- Determinar el impacto de los niveles de los factores por medio de un análisis estadístico de metodología de superficie de respuesta (RSM) para determinar la significancia de cada uno de los factores experimentales establecidos.

7. METODOLOGÍA

7.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

En las pruebas experimentales efectuadas en el presente documento se emplearon 3 diferentes aceites:

- Muestra AV: Aceite de soya virgen empleado para las pruebas preliminares previo a la realización del diseño Box-Behnken en el sistema semipiloto continuo.
- Muestra AR1: Un lote de aceite de cocina usado empleado para la realización del diseño experimental Box-Behnken en el sistema semipiloto continuo.
- Muestra AR2: Otro lote de aceite de cocina usado para las demás pruebas en un sistema de cavitación por inmersión (Equipo Hielscher).

Su caracterización se realizó por cromatografía de líquidos, donde los cromatogramas y la curva de calibración obtenida a partir de las diversas muestras se pueden encontrar en la sección 11.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EN HPLC de la sección de anexos. La evaluación de diversas propiedades se efectuó únicamente para las 2 muestras de aceite de cocina usado ya que, al ser de reúso, es importante verificar la calidad del mismo.

7.1.1. Gravedad específica



Figura 13. Modo de empleo del hidrómetro para la determinación de la gravedad específica del aceite.

Para la determinación de la gravedad específica, en una probeta plástica de 1 litro se vaciaron aproximadamente 900 ml de aceite. En seguida, el hidrómetro se introdujo en el líquido y se

dejó en suspensión dejando que flote sin tocar el fondo de la probeta ni las paredes (ver Figura 13). La lectura se realizó observando la escala del hidrómetro con base en el menisco que forma la superficie del aceite. La medición se llevó a cabo a diferentes temperaturas (20-40°C) y sólo para la muestra AR2, ya que de la muestra AR1 no se contaba con el volumen necesario en el momento de la caracterización.

7.1.2. Índice de saponificación (IS)

La determinación de este parámetro se efectuó de acuerdo a la norma NMX-F-174-SCFI-2014. Los reactivos empleados fueron ácido clorhídrico (HCl) 0.5N, solución alcohólica de hidróxido de potasio (KOH) 0.5 N y fenolftaleína etanólica al 1%.

De una muestra de aceite previamente filtrada y secada, se pesaron 5 g y se vaciaron en un matraz esmerilado. Se agregaron 50 ml de la solución de KOH a la muestra y una vez diluida, se llevó a ebullición a 65-70°C por 90 min con ayuda de un condensador y parrilla eléctrica (ver Figura 14). Posteriormente, añadiendo 1 ml de fenolftaleína etanólica a la mezcla saponificada, se procedió a la titulación en frío con la solución 0.5N de HCl. Se reportaron los ml gastados para el cambio de color de rosado a amarillo. El procedimiento anterior se repitió, pero sin muestra para la generación de un blanco.



Figura 14. Saponificación de una muestra de aceite para la determinación del índice de saponificación.

La coloración rosada de la muestra previo a la titulación es congruente ya que la fenolftaleína tiñe de rosado para líquidos con pH mayor a 9. Una vez que se añade el HCl necesario para neutralizar los ml de KOH en la muestra, el líquido vuelve a ser incoloro en el caso del blanco o amarillo en el caso de las muestras de aceite puesto que vuelve a tener el Ph neutro típico del aceite.

El cálculo del IS se realizó con base en la ecuación 2:

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{(B-M)*(N)}{P} * 56.1 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

- B= Volumen de HCl gastados en la titulación del blanco (ml)
- M= Volumen de HCl gastados en la titulación de la muestra (ml)
- N= Normalidad de la solución de HCl
- P= Masa de la muestra de aceite (g)

Finalmente, el cálculo del peso molecular promedio de los triglicéridos presentes en la muestra se realizó de acuerdo a la Ecuación 1 de la sección 2.6.2. Índice de saponificación.

7.1.3. Índice de acidez (IA)

Para la determinación del IA se empleó la norma NMX-F-101-SCFI-2012, teniendo como reactivos hidróxido de potasio 0.1 N, alcohol etílico grado reactivo al 95% y fenolftaleína etanólica al 1%. De la muestra de aceite previamente secada y filtrada, se pesaron 5 g los cuales se disolvieron en 50 ml de alcohol etílico con ayuda de un agitador magnético. Después, se agregaron 2 ml de fenolftaleína y se tituló la mezcla con la solución de KOH 0.1 N con agitación constante hasta que hubo un viraje de color rosado persistente por más de 30 segundos. En este caso el viraje de color es inverso al índice de saponificación porque se aumenta la alcalinidad de la muestra con la titulación.

Para calcular la cantidad de mg de KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres que hay en un gramo de aceite se empleó la ecuación 3:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1*N*V}{P} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- N=Normalidad de la solución de hidróxido de potasio.
- V= Volumen de la solución de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra (ml).
- P= Masa de la muestra de aceite (g).

Asimismo, para expresar el porcentaje de AGL en la muestra en términos de ácido oleico, palmítico y laúrico se empleó la ecuación:

$$\%AGL = \frac{meq*N*V}{P} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

- N=Normalidad de la solución de hidróxido de potasio.
- V= Volumen de la solución de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra (ml).
- P= Masa de la muestra de aceite (g).
- Meq= Miliequivalente químico del ácido graso de referencia: ácido oleico (28.2), ácido palmítico (25.6) y ácido laúrico (20.0).

7.2. CARACTERIZACIÓN DEL KOH GRADO INDUSTRIAL

Dado que el empleo de hidróxido de potasio grado industrial para la transesterificación del biodiésel no se había efectuado con anterioridad en la línea de investigación del posgrado, se determinó factible la realización de diversas pruebas y comparar su desempeño con el hidróxido de potasio grado reactivo para validar que sea de buena calidad y que su origen no afecte la transesterificación del biodiésel.

El hidróxido de potasio en escamas grado industrial es marca ROT Química, mientras que el grado reactivo corresponde a la marca J.T. Baker.

7.2.1. Prueba de solubilidad del KOH grado industrial

Ya que en diversas pruebas se proyectó trabajar con grandes cantidades de metóxido de potasio, pero sólo se contaba con un matraz Erlenmeyer de 4 litros, limitando la preparación del metóxido a 3.5 litros, se consideró pertinente evaluar la máxima cantidad de hidróxido

de potasio en escamas que se podía solubilizar en 100 ml de metanol para poder trabajar sobre dicha constante de saturación.

Para poder determinar dicha cantidad, se encontró en la literatura que la constante de solubilidad del hidróxido de potasio en metanol es de 435 g KOH/l metanol. Para probar dicha constante, se propuso llegar a dicho punto de saturación a escala laboratorio añadiendo 5 gramos de catalizador una y otra vez hasta que más metóxido de potasio no fuera posible disolver.

7.2.2. Prueba comparativa con KOH grado reactivo y KOH grado industrial

Para verificar la calidad del catalizador y asegurar que no influye en la conversión a biodiésel, se propuso realizar dos pruebas bajo las mismas condiciones experimentales, pero empleando en una prueba catalizador reactivo y en la otra prueba catalizador industrial. Finalmente, se comparó el grado de conversión obtenido en cada una de ellas.

Para ambas pruebas, se sonicaron 300 ml de aceite de soya virgen y metóxido de potasio por medio de un sonotrodo de inmersión Hielscher modelo UP200St de 26 kHz y 200W de potencia. Las condiciones experimentales empleadas fueron 1.5% KOH, una relación molar metanol: aceite 6:1 y tiempo de reacción de 30 minutos. Las condiciones ultrasónicas fueron de 70 W y amplitud y capacitancia al 100%, siendo la potencia máxima de trabajo del equipo y los pulsos de ultrasonido, respectivamente.

El sistema utilizado para efectuar ambas pruebas se observa en la Figura 15 donde:

1. Generador ultrasónico con potencia máxima de 200 W
2. Transductor ultrasónico donde se transforma la energía eléctrica en energía ultrasónica
3. Punta de emisión ultrasónica con potencia máxima entregable de 100 W
4. Vaso de precipitados de 250 ml donde se lleva a cabo la reacción
5. Cámara insonora para la operación del sonotrodo ultrasónico

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.

En esta prueba se empleó hidróxido de potasio grado reactivo, pero en la prueba preliminar realizada se empleó hidróxido de potasio grado industrial, aceite de soya virgen y metanol grado industrial.

7.3.2. Prueba preliminar empleando premezcla de los reactivos

Derivado de las bajas conversiones reportadas por la prueba preliminar anterior debido a una mezcla deficiente de los reactivos, resultó evidente la necesidad de mejorar el mezclado previo o durante la alimentación de los reactivos al reactor ultrasónico.

El empleo de una premezcla compuesta por aceite y una fracción de metanol se propuso como una alternativa para poder mejorar las condiciones de mezclado sin promover como tal la transesterificación del biodiésel, ya que el metóxido de potasio concentrado se mezcla justo antes de entrar al reactor ultrasónico.

La proporción aceite: metanol a emplear fue de 8:1 v/v, y para verificar que se lograron mezclar adecuadamente, se realizó una prueba a pequeña escala. Una vez verificado lo anterior, se efectuó una prueba a 1.25% de KOH, una relación molar 6:1 y un tiempo de residencia de 25 minutos usando la premezcla previamente agitada en el tanque metálico con ayuda de un agitador mecánico de 750 W. Las condiciones experimentales y de operación se encuentran en la Tabla 7. Los reactivos que se usaron fueron de la misma naturaleza que los de la prueba preliminar.

Tabla 7. Condiciones experimentales de la prueba a replicar con premezcla.

Prueba 1.25% KOH, 6:1 RM, 25 min por corrientes separadas y premezcla				
	Cantidades	Tanques de alimentación	Cantidades (L)	Flujo real (ml/min)
Aceite	40.887 L	Aceite: MeOH 8:1 v/v	45.98	613.11
Metanol	10.112 L	MeOK	5.017	66.89
KOH	470.2 g			
Total	51 L			

7.4. SISTEMA SEMIPILOTO CONTINUO CON RECIRCULACIÓN

A raíz de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, se realizó una modificación en el sistema, en donde se acopló un sistema de recirculación interna de los reactivos en el reactor ultrasónico de 17 litros. Esta recirculación se efectuó por medio de una bomba externa

que extrae y vuelve a inyectar la mezcla al mismo a un flujo aproximado de 15 l/min, por lo que es una mezcla casi completa del volumen total de reactor. La configuración del sistema semipiloto continuo y sus componentes se puede observar en la Figura 18 con la respectiva modificación.



Figura 18. Sistema semipiloto continuo para la producción de biodiésel empleando ultrasonido y recirculación.

Donde:

1. Tanque de alimentación de acero inoxidable: Recipiente que contiene la mezcla aceite: metanol 8:1 v/v.
2. Tanque de alimentación y mezcla del catalizador: Recipiente que en donde se prepara el metóxido de potasio y se alimenta al reactor.
3. Bomba peristáltica del metóxido de potasio.
4. Bomba peristáltica de la mezcla aceite: metanol.
5. Generador ultrasónico.
6. Reactor ultrasónico.
7. Bomba de recirculación interna de los reactivos en el reactor ultrasónico.
8. Tanque de separación: Lugar donde se deja reposar la mezcla final para que se separen las fases del biodiésel y la glicerina.
9. Panel de control.

En este sistema se realizaron diversas pruebas, así como el diseño experimental de optimización Box-Behnken para el análisis estadístico de la mejora de la transesterificación del biodiésel con ayuda del ultrasonido. Cabe señalar que, en todas las pruebas de ahora en adelante, se hizo uso de la premezcla del aceite y metanol para asegurar conversiones homogéneas durante toda la prueba, así como la recirculación.

7.4.1. Prueba preliminar de evaluación del ultrasonido y la recirculación

Para evaluar si la bomba de recirculación logra mejorar la mezcla de los reactivos previo a ser sonicados, se realizó una prueba preliminar para evaluar la conversión a biodiésel en diferentes escenarios y así poder contrastar el efecto de las variables del proceso. Las condiciones experimentales empleadas fueron las observadas en la Tabla 8. Asimismo, se emplearon como reactivos aceite de soya virgen, metanol grado industrial e hidróxido de potasio en escamas grado industrial.

Tabla 8. Condiciones experimentales de la prueba con recirculación de los reactivos.

1.25% KOH, 6:1 RM, 0.68 l/min (25 min Tres), 1450 W				
	Cantidades	Tanques	Cantidades (L)	Flujo real (ml/min)
Total	68 L	Aceite: MeOH 8:1	61.31	613.11
Aceite	54.52 L	MeOK	6.689	66.89
Metanol	13.48 L			
KOH	629.94 g			

Se muestreó bajo 3 escenarios diferentes: Reacción llevada a cabo con una dosis incompleta de ultrasonido, reacción con dosis completa de ultrasonido y una reacción con dosis completa de ultrasonido y con una recirculación incompleta de los reactivos, en donde las características del muestreo se localizan en la Tabla 9.

Tabla 9. Características del muestreo para la prueba con recirculación de los reactivos.

Tiempo de reacción (min)	Etapas	Estado de los equipos	Características del muestreo
0-25	0	Bombas peristálticas encendidas	NA
25-50	1	Bombas peristálticas encendidas Generador US encendido	Muestras con dosis US no uniforme
50-75	2	Bombas peristálticas encendidas Generador US encendido	Muestras con dosis US uniforme

75-100	3	Bombas peristálticas encendidas Generador US encendido Bomba de recirculación encendida	Muestras con dosis US uniforme y con recirculación parcial
Nota: Al minuto 100 se apagaron las bombas y el generador ultrasónico y se vaciaron el reactor y los tanques del sistema.			

7.5. DISEÑO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN

En la sección 3.3. ANTECEDENTES DIRECTOS se indica que en el sistema semipiloto continuo se trabajó con anterioridad un diseño factorial 2^3 estudiando la concentración de catalizador, la relación molar metanol: aceite y el flujo. El haber empleado un diseño 2^3 sólo permitió evaluar el efecto lineal de dichos factores, es decir, la variación de la variable de respuesta (conversión) se asumió como lineal en el rango de los factores estudiados. Teniendo la sospecha de una posible existencia de curvatura en la variación de la conversión en el factor de relación molar metanol: aceite, se necesitan evaluar los efectos cuadráticos de los factores. Para ello, es necesario operar los factores en 3 niveles de operación. En la Figura 19 se puede observar lo anteriormente explicado acerca del efecto lineal y del efecto con curvatura (Gutiérrez & de la Vara, 2008).

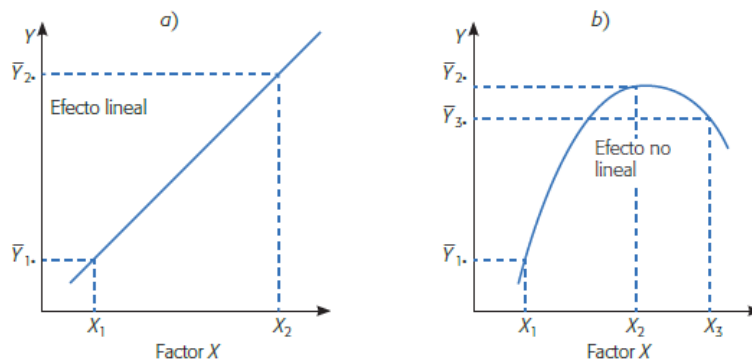


Figura 19. Efecto lineal y efecto con curvatura de un factor X (Gutiérrez & de la Vara, 2008)

Entonces, para poder estudiar efectos con curvatura además de los efectos lineales y de interacción entre los factores experimentales dentro de un diseño experimental, es preferible el empleo de diseños de optimización como el diseño Box-Behnken o el diseño central compuesto (CCD) (Dean et al., 2017). En este caso se realizó un diseño Box-Behnken porque es menos costoso de realizar que un CCD porque tiene menor número de corridas, además de que n incluye corridas donde todos los factores estén en su valor extremo, lo que facilita la operabilidad de las pruebas (Montgomery, 2004).

El diseño Box-Behnken fue aplicado para evaluar el efecto de la cavitación ultrasónica en la conversión del biodiésel teniendo 3 factores experimentales de 3 niveles cada uno, siendo estos la concentración de catalizador a emplear (0.75-1.75% v/v de KOH), la relación molar metanol: aceite (4:1-8:1) y el tiempo de residencia en el reactor ultrasónico (20-30 min) (ver Tabla 10). De este modo, se efectuaron las 15 pruebas correspondientes con 1450 W de potencia fija y 40 kHz de frecuencia ultrasónica.

Tabla 10. Factores y niveles del DOE.

Factores	Niveles		
	-1	0	1
%KOH	0.75	1.25	1.75
RM metanol: aceite	4:1	6:1	8:1
Tiempo de residencia (min)	20	25	30

La matriz de experimentos del diseño se puede observar en la Tabla 11, en donde se encuentran las combinaciones de niveles y factores con los que se trabajó y la cantidad de reactivos necesaria para efectuar cada prueba.

Tabla 11. Matriz experimental del diseño Box-Behnken en el sistema semipiloto continuo

No. prueba	Factores			Cantidad de reactivos empleada		
	% KOH	RM	Tiempo (min)	Aceite (L)	Metanol (L)	KOH (g)
1	0.75	4	25	43.78	7.22	201.39
2	1.75	4	25	43.78	7.22	604.18
3	0.75	8	25	38.35	12.65	176.42
4	1.75	8	25	38.35	12.65	529.26
5	1.25	4	20	43.78	7.22	402.79
6	1.25	8	20	38.35	12.65	352.84
7	1.25	4	30	43.78	7.22	402.79
8	1.25	8	30	38.35	12.65	352.84
9	0.75	6	20	40.89	10.11	188.08
10	1.75	6	20	40.89	10.11	564.25
11	0.75	6	30	40.89	10.11	188.08
12	1.75	6	30	40.89	10.11	564.25
13	1.25	6	25	40.89	10.11	376.16
14	1.25	6	25	40.89	10.11	376.16
15	1.25	6	25	40.89	10.11	376.16
			Total	614.75	150.25	5660

Para la realización de las pruebas experimentales en el sistema semipiloto continuo, se emplearon como reactivos aceite de cocina usado, metanol grado industrial marca Meyer, hidróxido de potasio (KOH) en escamas grado industrial marca ROT Química y ácido clorhídrico (HCl) marca J.T. Baker para la caracterización del biodiésel.

El proceso a seguir se aprecia en la Figura 20. Para cada prueba, se emplearon 51 litros de volumen, llenando el reactor ultrasónico un total de 3 veces. El metóxido de potasio fue preparado previamente en una parrilla de agitación para asegurar su correcta preparación y la alimentación de los reactivos al reactor ultrasónico se realizó por medio de las 2 bombas peristálticas a un flujo determinado que aseguró la relación molar y el tiempo de retención en el reactor deseados. Finalmente, el flujo, al salir del reactor ultrasónico, fue conducido hacia un tanque de separación donde el producto fue extraído después de un par de horas de sedimentación.

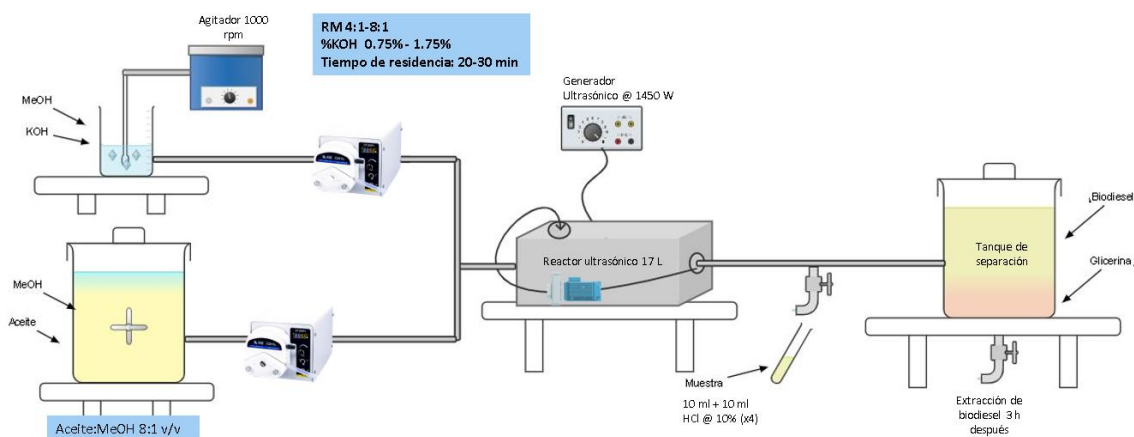


Figura 20. Metodología a seguir en el sistema semipiloto continuo.

Con respecto al muestreo, los primeros 17 litros que se alimentaron al reactor no se muestrearon ya que son considerados la fracción de arranque y fueron introducidos con el generador ultrasónico apagado, dado que este no puede operar en vacío. A pesar de lo anterior, los reactivos puede que comenzaran a reaccionar desde este momento por entrar en contacto, pero no lo suficiente como para formar parte de la región de muestreo de interés. En cuanto empieza a entrar el segundo volumen, se encendieron el ultrasonido y la recirculación, por lo que este fue procesado bajo condiciones de ultrasonido y recirculación

estabilizadas. Este volumen fue el que se muestreó un total de 4 ocasiones. Dado que es un sistema continuo, se esperaban conversiones homogéneas a lo largo de la prueba.

7.5.1. Prueba blanco

La conversión a biodiésel en el sistema semipiloto continuo se puede deber primeramente a la aplicación de ultrasonido, pero también a la premezcla aceite: metanol que se usó en cada prueba, al agitador mecánico o al tiempo de residencia que se tiene en el reactor ultrasónico previo al encendido del generador ultrasónico. Por ello, una vez finalizado el diseño experimental Box-Behnken, se consideró pertinente evaluar qué tanta conversión en el biodiésel es generada en sí por la aplicación de ultrasonido. De este modo, se realizó una prueba en el sistema semipiloto continuo, pero con el ultrasonido apagado a lo largo de todo el experimento. La prueba efectuada correspondió a la prueba del diseño Box-Behnken en la que se obtuvo la mejor conversión correspondiente a 94.2% con las condiciones experimentales observadas en la Tabla 12.

Al ser una réplica, a excepción de la aplicación de ultrasonido, la metodología de preparación de reactivos y puesta en marcha del sistema se realizó de manera idéntica en ambas pruebas.

Tabla 12. Condiciones experimentales de la prueba blanco.

1.75% KOH, 6:1 RM, 0.56 l/min (30 min Tres)				
	Cantidades	Tanques	Cantidades (L)	Flujo real (ml/min)
Total	5 L	Aceite: MeOH 8:1	45.98	510.93
Aceite	40.8 L	MeOK	5.017	55.74
Metanol	10.11 L			
KOH	658.29 g			

7.6. CELDA DE FLUJO HIELSCHER

Este sistema marca Hielscher está comprendido por un generador ultrasónico de 500 W con un transductor UIP500hdT, un booster B4-1.2 y un sonotrodo BS4d40 de 40 mm de diámetro (Figura 20 izquierda). Asimismo, el arreglo del sistema que se empleó para la realización de las pruebas consta del sonotrodo acoplado a una celda de flujo continuo modelo FC2T600K, la cual se puede observar a la derecha de la Figura 21.



Figura 21. Sonotrodo BS4d40 (izq.) y celda de flujo Hielscher (der.)

Se puede resaltar que el modo de operación de la celda es vertical puesto que, para poder emplear la cámara insonora, el proveedor recomendó esta configuración de modo que los orificios de la cámara coincidieran con los de alimentación y salida de la celda. Aunque existen también diversos estudios empleando la celda de manera horizontal, el proveedor e incluso el fabricante Hielscher Ultrasonics no indican una alteración de su funcionamiento derivada de la orientación de la celda de flujo.

El sistema empleado para la realización de las pruebas se observa en la Figura 22, y está compuesto por:

1. Tanque de alimentación y mezcla del catalizador: Recipiente en donde se prepara el metóxido de potasio y se alimenta al reactor.
2. Tanque de alimentación del aceite de reuso.
3. Bombas peristálticas de alimentación del metóxido de potasio y el aceite residual.
4. Mezclador estático: Empleado para mejorar la mezcla de los reactivos previo a su ingreso al reactor.
5. Celda de flujo Hielscher: Lugar donde se lleva a cabo la transesterificación.

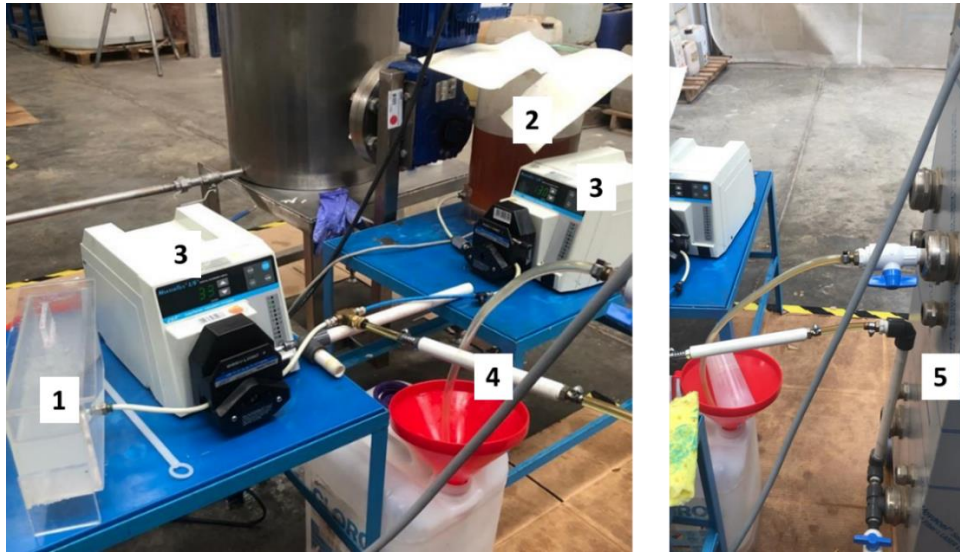


Figura 22. Arreglo empleado para la alimentación de la celda de flujo Hielscher.

Para la realización de las pruebas se usó aceite residual, alimentación de los reactivos por separado y de manera continua, y una potencia ultrasónica de 250 W. Los reactivos fueron inyectados a la celda por la parte inferior. El metóxido fue previamente preparado en un matraz de 2 litros en una parrilla con agitador. Una vez vaciados los reactivos en los tanques, estos se alimentaron al reactor a un flujo continuo determinado según el tiempo de residencia deseado. Una vez que el flujo sale de la celda, el ultrasonido fue encendido para operar a 250 W con una frecuencia de 20 kHz. Dado que es un sistema continuo, se muestreó en el segundo volumen de alimentación para asegurar que todas las muestras fueran sometidas a condiciones homogéneas de ultrasonido (ver Figura 23).

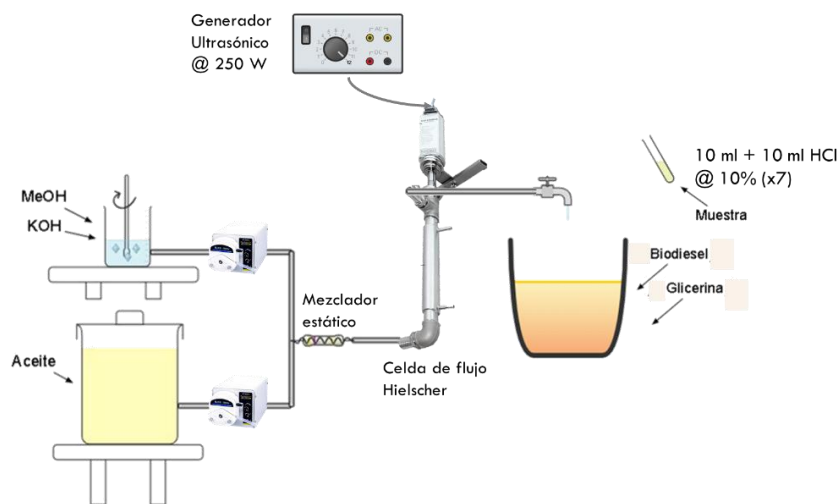


Figura 23. Esquema de operación en la celda de flujo Hielscher.

Las pruebas que se realizaron corresponden a pruebas preliminares y pruebas de un diseño Box-Behnken inconcluso con los factores y niveles observados en la Tabla 13. El diseño no se culminó dado que el equipo se averió de manera inesperada. Más detalles relacionados se verán en la sección de resultados y la situación a detalle sobre lo sucedido se discute en la sección 11.3. DESEMPEÑO DEL SONOTRODO HIELSCHER BS4D40 de anexos.

Tabla 13. Matriz experimental del diseño Box-Behnken en la celda de flujo Hielscher.

Factores	Niveles		
	-1	0	1
% KOH	0.75	1.375	2
RM	3	6	9
Tiempo de residencia (min)	5	7.5	10

De esta manera, las condiciones experimentales de las pruebas que sí se lograron efectuar son las observadas en la Tabla 14.

Tabla 14. Pruebas efectuadas en la celda de flujo Hielscher.

Pruebas preliminares	Pruebas del diseño Box-Behnken incompleto
1.25 % KOH / 6:1 RM / 7.5 min	2 % KOH / 6:1 RM / 10 min
1.75% KOH / 6:1 / 5 min	1.375% KOH / 3:1 / 5 min
1.75% KOH / 6:1 / 10 min	1.375% KOH / 3:1 / 10 min

7.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

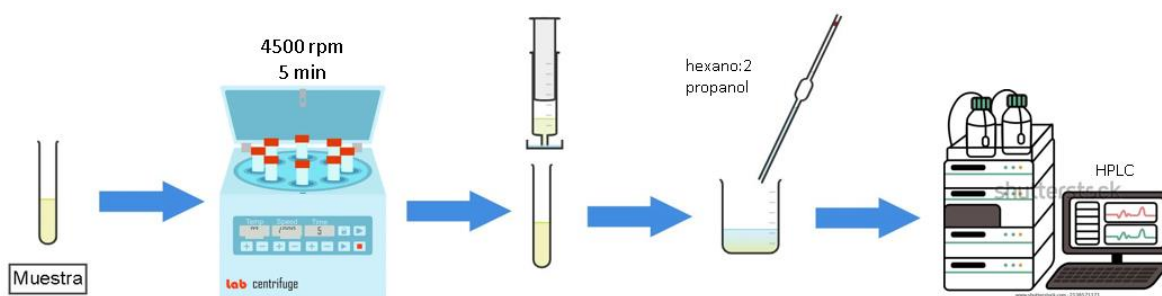


Figura 24. Metodología a seguir para la caracterización de las muestras de biodiésel en el HPLC.

En cada muestra, 10 ml de mezcla fueron extraídos y vertidos en un vial con 10 ml de HCl al 10% para neutralizar la reacción. De acuerdo a la Figura 24, para preparar las muestras para análisis, los viales fueron centrifugados a 4500 rpm por 5 min y después el líquido se

filtró con ayuda de un filtro de 5 micras marca Agilent. Una alícuota de la muestra filtrada y diluida en hexano:2 propanol (4/5 en volumen) se sometió a análisis en un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia HPLC marca Agilent modelo 1260 (Figura 25) con columna C18 (Sorbax) acoplado a un detector de matriz de diodos.



Figura 25. Cromatógrafo de líquidos Agilent 1260.

La conversión a metil esterés (FAME) fue calculada mediante la Ecuación 5 y los resultados de las pruebas fueron sometidos a análisis estadísticamente en STATGRAPHICS Centurion XVI (StatPoint Technologies, Warrenton-Virginia, EE. UU.).

$$\% \text{ Conversión} = \left[1 - \frac{\Sigma \text{ Mono, di, trigiléricidos en FAME}}{\Sigma \text{ Mono, di, triglicéricidos en el aceite}} \right] \times 100$$

Ecuación 5

7.8. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL

Se efectuó el postratamiento al biodiésel resultante de las pruebas en el sistema semipiloto continuo y en la celda de flujo. El volumen total fue de aproximadamente 600 litros.

7.8.1. Lavado

El lavado que se realizó fue el lavado húmedo de acuerdo a lo especificado por (Fonseca et al., 2019) realizándose en un tanque metálico de aproximadamente 100 en el sistema semipiloto continuo:

- Se vaciaron biodiésel y agua en una proporción 1:1 en un volumen total de 80 litros (40 y 40).
- Se encendió el agitador mecánico por aproximadamente 15 segundos y se dejó reposar 1 hora y media para que el agua decante y se separara por la llave de purga localizada en el fondo del tanque. Esta agua se almacenó en una tina puesto que es agua aceitosa y no puede ser desechada al drenaje por el porcentaje de triglicéridos que puede contener.

El agua de lavado suele presentar una apariencia jabonosa y un color aperlado dado que arrastra el catalizador y el metanol remanente en el biodiésel. Este procedimiento de lavado se realizó hasta que el agua de lavado tuviera una apariencia casi transparente y todas las impurezas se hayan arrastrado. En este caso, el lavado se efectuó un total de 4 veces, por lo que para 40 litros de biodiésel se emplearon 160 litros de agua para lavarlo.

7.8.2. Secado

Como el biodiésel lavado ahora presentaba exceso de agua, este se eliminó por evaporación de acuerdo a (Abbaszadeh et al., 2014) calentando el biodiésel a 105°C aprox en lotes de 30 litros con ayuda de una resistencia de 2000 W. Una vez llegada esa temperatura, se mantuvo dicha temperatura por 1 hora y se controló la misma por medio de un termómetro de mercurio de laboratorio con una escala de -20°C a 150°C.

El biodiésel secado fue puesto en garrafas de 20 litros previamente etiquetadas para ser usadas en la planta de emergencia de biodiésel del CIDETEQ que opera cuando hay fallos en el suministro de energía eléctrica y en las camionetas a diesel con las que cuenta el centro. En total fueron tratadas 31 garrafas, lo que son aproximadamente 620 litros.

7.8.3. Evaporación del agua de lavado

Dado que el agua de lavado es agua aceitosa/jabonosa, y no se puede tirar al drenaje, para eliminarla se propuso evaporarla con ayuda de las resistencias con las que se cuenta en un prototipo del área de tecnología ambiental del centro de investigación. El agua se vació en un recipiente metálico que cuenta con una resistencia con un $V=220$ volts y un $A= 11$ Amperes, por lo que la potencia es de 2420W (2500W teórica) controlada por un termopar, evaporando aproximadamente 20 litros por día.

8. RESULTADOS

8.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE RESIDUAL

8.1.1. Gravedad específica

La gravedad específica de la muestra AR2 de aceite residual se determinó a diferentes temperaturas en un rango entre 20 y 40°C. Las lecturas realizadas y los volúmenes iniciales y finales posteriores a la sumersión del hidrómetro se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Gravedad específica de la muestra AR2 de aceite residual a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	20	25	27	30	40
Volumen inicial (ml)	895	940	890	930	965
Volumen final (ml)	930	975	925	960	1000
Gravedad específica	0.919	0.916	0.914	0.91	0.904

De la tabla se denota que la diferencia entre el volumen inicial y final en todas las mediciones es muy similar (35 ml), con una desviación estándar (σ) de 0.00581 y una media de 0.913. Asimismo, se observa que la gravedad específica disminuye conforme aumenta la temperatura, siendo factores inversamente proporcionales. Finalmente, la gravedad específica a 20°C es de 0.919, valor muy cercano al rango de 0.910 – 0.916 que indica la NMX-F-109-SCFI-2014 para aceites vegetales vírgenes.

8.1.2. Índice de saponificación

Tal como se comentó en la metodología, este parámetro se determinó por triplicado para las muestras AR1 y AR2 de aceite residual. En la Figura 26 se aprecia la apariencia de la mezcla dependiendo la etapa de la determinación.



Figura 26. a) Apariencia del blanco, b) Apariencia de una muestra de aceite saponificada, c) Apariencia de una muestra después de añadir la fenolftaleína etanólica.

La primera imagen corresponde al blanco, para el cual se emplearon 51 ml de HCl en la titulación. De manera comparativa, en las titulaciones correspondientes a las muestras de aceite, el promedio de ml de HCl gastados fue de 14 ml en todas las titulaciones. Este gasto del HCl es congruente ya que la grasa consumo el exceso de KOH etanólico al saponificarse y el remanente de KOH se titula con el HCl teniendo la fenolftaleína como indicador. Como en el blanco no se consumió ninguna cantidad de la base, mayor cantidad de ácido será necesaria para neutralizar.

Tomando en consideración los ml gastados en las diversas titulaciones, los índices de saponificación obtenidos de acuerdo a la ecuación 2 se pueden observar en la Tabla 16, así como el peso molecular promedio de los triglicéridos presentes en ambas muestras calculado a partir de la ecuación 1. Para esta determinación, se tomó en cuenta el valor promedio de los 3 índices de saponificación de cada muestra.

Tabla 16. Índice de saponificación y peso molecular de las muestras de aceite AR1 y AR2

	Tipo de muestra	Índice de saponificación	Peso molecular promedio (g/mol)
Muestra AR1	Original	199.051	823.85
	Duplicado	203.33	
	Triplicado	202.56	
	Promedio	±201.65	
Muestra AR2	Original	204.98	834.7
	Duplicado	203.39	
	Triplicado	204.54	
	Promedio	±204.3	

El índice de saponificación de las muestras sí presenta repetibilidad. La muestra AR2 presenta un índice de saponificación 3 unidades mayor que la muestra AR1. Esto indica que la muestra AR2 tiene una longitud media de los ácidos grasos menor, por lo que su peso molecular medio de los triglicéridos por ende es 10 unidades menor.

Asimismo, aunque el índice de saponificación de aceites usados suele ser mayor que el del aceite virgen, en este caso no difiere tanto del valor de 191 para aceite virgen encontrado en la literatura. En cuanto al peso molecular, en el equipo de trabajo anteriormente se calculó el peso molecular del aceite de soya virgen, correspondiente a la muestra AV, obteniendo un valor de 905.17 g/mol, siendo notoriamente menor el peso molecular de las muestras AR1 y AR2 de la Tabla 17. Esta disminución en el peso molecular se justifica porque las muestras

AR1 y AR2 al ser aceites sometidos previamente a un proceso de fritura presentan una oxidación e hidrólisis de los triglicéridos que en un inicio contenían. Esto provoca una disminución en su concentración, teniendo en su lugar una mayor presencia de compuestos de menor peso molecular como ácidos grasos libres, monoglicéridos y diglicéridos. A pesar de lo anterior, comparativamente, estos lotes de aceite resultan de buena calidad tomando en consideración que fueron sometidos a la fritura de alimentos.

8.1.3. Índice de acidez

Al igual que en el índice de saponificación, este parámetro se determinó para las muestras AR1 y AR2. Los ml gastados de KOH 0.5N oscilaron entre 0.65 y 0.8 y la coloración que presentó el triplicado de la muestra AR1 posterior a la titulación se puede observar en la Figura 27. La atenuación del color rosado entre la titulación original, el duplicado y el triplicado tiene que ver con el tiempo en reposo de la muestra ya titulada; sin embargo, esto no representa una probable falla en la medición ya que, de acuerdo a la norma, el color debe de persistir por lo menos 30 segundos después de la titulación.

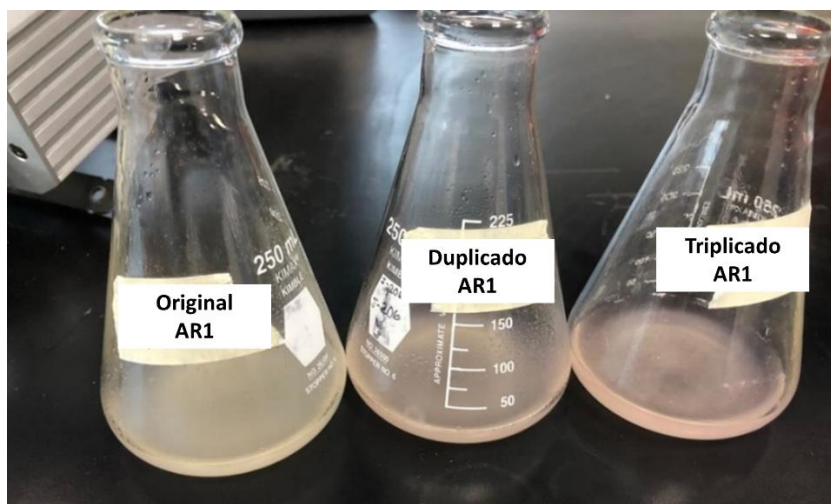


Figura 27. Apariencia del triplicado de la muestra AR1 después de la titulación.

El índice de acidez y el porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) como ácido oleico, palmítico y láurico de las muestras por triplicado se calcularon de acuerdo a la Ecuación 3 y 4 de la sección 7.1.3. Índice de acidez (IA). Los resultados obtenidos se encuentran en Tabla 17.

Tabla 17. Índice de acidez de las muestras de aceite AR1 y AR2

	Tipo de muestra	Índice de acidez	% AGL		
			oleico	laúrico	palmítico
Muestra AR1	Original	0.784	0.394256	0.279614	0.357906
	Duplicado	0.726	0.364929	0.258815	0.331283
	Triplicado	0.783	0.393266	0.278912	0.357008
Muestra AR2	Original	0.727	0.365664	0.259336	0.3319502
	Duplicado	0.894	0.449402	0.318725	0.4079681
	Triplicado	0.726	0.365125	0.258954	0.3314609

De los resultados obtenidos, se observa que el valor de índice de acidez es bajo para ambas muestras tomando en cuenta que son aceites de cocina usados. Esta observación se ve reforzada en los valores del porcentaje de ácidos grasos libres, por ejemplo, en términos de ácido oleico, con un valor promedio de 0.39%. Este valor está muy por debajo del 1% recomendado para aceites empleados para la transesterificación, pues por encima de este valor la saponificación como reacción secundaria se da con mayor facilidad. Asimismo, se encuentra por debajo del 3%, valor en donde la saponificación se da con mayor facilidad que la transesterificación (Godson & Vinoth, 2015).

8.2. CARACTERIZACIÓN DEL KOH GRADO INDUSTRIAL

8.2.1. Prueba de solubilidad



Figura 28. Metóxido de potasio obtenido en la prueba de solubilidad

Este procedimiento se efectuó en una parrilla de agitación magnética sin calentamiento, ya que la prueba es exotérmica. En un matraz esmerilado con 100 ml de metanol, y añadiendo

paulatinamente el catalizador, el punto de saturación donde el metóxido de potasio grado industrial ya no se disolvió más fue alcanzado cuando 43.4927 g de KOH fueron diluidos en un tiempo de 35 minutos. Como la reacción fue sumamente exotérmica, se procuró que el metanol no se evaporara en el proceso colocando la tapa esmerilada en el orificio del matraz, de modo que aquel metanol evaporado no escapara del recipiente y añadiendo el catalizador de manera lenta para mantener la temperatura por debajo del punto de ebullición. La apariencia del metóxido obtenido al final de la prueba se puede observar en la Figura 28.

En cuanto se finalizó la agitación, se observó una apariencia turbia de la mezcla con diminutas escamas en suspensión las cuales sedimentaron al cabo de una hora. Pasados 3 días, el hidróxido de potasio cristalizó en el matraz tal como se observa en la Figura 29, lo cual es de esperarse dado que era una solución de metóxido saturada. Derivado de lo anterior, se deduce que la constante de solubilidad en la literatura de 435 g KOH/l metanol es correcta, aunque se recomienda trabajar con una constante menor en medida de lo posible para asegurar una disolución del catalizador apropiada.

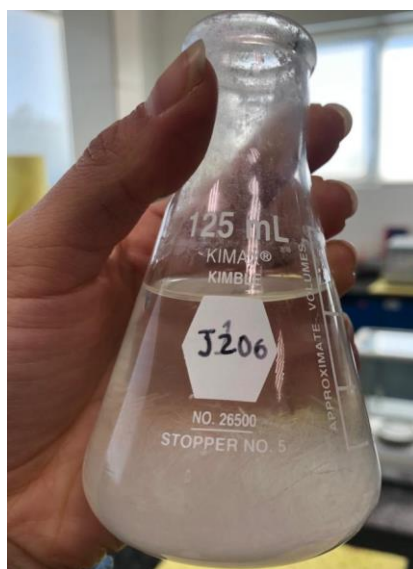


Figura 29. Cristalización del hidróxido de potasio pasados 3 días de preparación del metóxido

No se comprobó el grado de conversión del metóxido de potasio dado que el principal objetivo de la prueba era verificar la máxima cantidad de catalizador posible de solubilizar, y no evaluar la efectividad del método de producción del mismo. En caso de querer cuantificarlo, se puede emplear la cromatografía de líquidos, evaluando la disminución de la

concentración de metanol en una muestra. Sin embargo, en el laboratorio no se cuenta con el método para realizar dicha determinación. Aunque se asume una conversión total de los reactivos, se evidencia que la prueba es cualitativa.

8.2.2. Prueba comparativa con KOH grado reactivo y KOH grado industrial

Al momento de realizar ambas pruebas a 70 W y 19kHz con las condiciones experimentales de 1.5% KOH, una relación molar (RM) metanol: aceite 6:1 y tiempo de reacción de 30 minutos, se programó una toma de muestra a los 2, 5, 10, 20 y 30 minutos para observar el avance en la conversión con el paso del tiempo. La conversión reportada para ambos catalizadores se observa en la Figura 30.

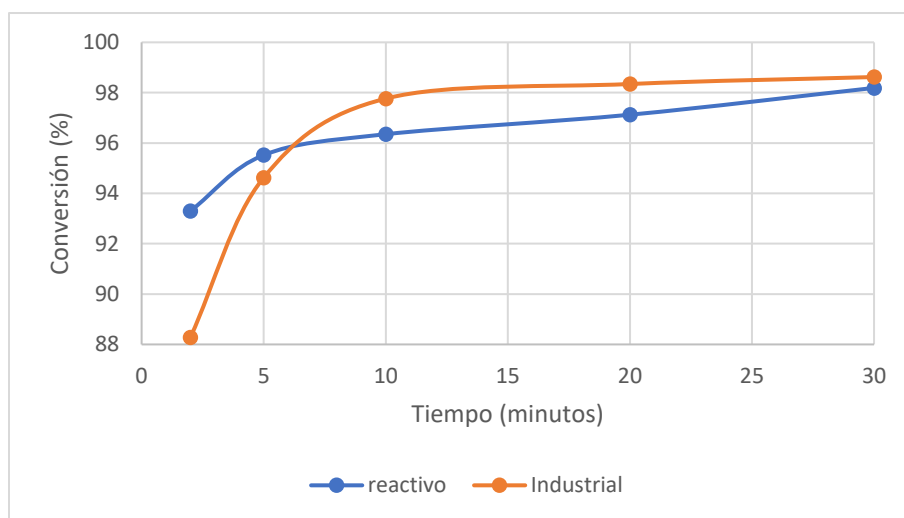


Figura 30. Variación de la conversión a biodiésel empleando hidróxido de potasio reactivo e industrial

De dicho gráfico, se puede deducir que a pesar de que a los 2 minutos de reacción la diferencia porcentual en conversión es de casi 5 puntos, hay conversiones muy similares pasados 10 minutos, en donde incluso se tienen mejores resultados con el catalizador grado industrial. La diferencia en la conversión que se tiene al principio se puede deber principalmente a la pureza del catalizador grado industrial que es de alrededor del 90%, mientras que el grado reactivo es del 99%. Esto sugiere que las impurezas en el KOH grado industrial al principio obstaculizan la transesterificación del aceite.

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.

8.6. CELDA DE FLUJO HIELSCHER

Para complementar el estudio del impacto de la cavitación ultrasónica en la producción de biodiésel se planteó la realización de un diseño Box-Behnken con sus respectivas pruebas preliminares en una celda de flujo Hielscher acoplada a un sonotrodo de 500 W. Sin embargo, tal como se mencionó en la sección de metodología, por problemas de operación y fallo en el equipo, se suspendieron las pruebas realizadas. A pesar de lo anterior, a continuación, se presentan los resultados obtenidos y las conclusiones parciales a partir de las pruebas que sí se lograron efectuar.

Las conversiones obtenidas en las pruebas preliminares efectuadas para determinar los factores y niveles a emplear en el diseño Box-Behnken, así como los resultados de las 3 pruebas de dicho diseño incompleto se pueden observar en la Figura 46.

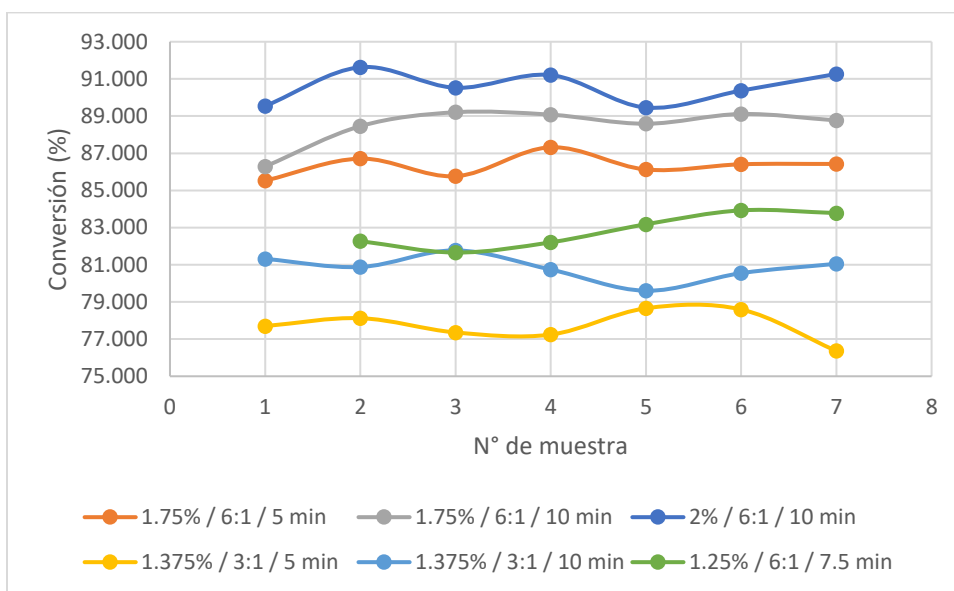


Figura 46. Conversiones de las pruebas en la celda de flujo Hielscher

Donde:

- Pruebas preliminares:
 - 1.25% KOH / 6:1 RM / 7.5 min
 - 1.75% KOH / 6:1 RM / 5 min
 - 1.75% KOH / 6:1 RM / 10 min
- Pruebas del diseño Box-Behnken incompleto:

- 2% KOH / 6:1 RM / 10 min
- 1.375% KOH / 3:1 RM / 5 min
- 1.375% KOH / 3:1 RM / 10 min

Los resultados obtenidos indican que, la conversión aumenta de manera gradual conforme aumenta la concentración de catalizador empleada, pues, con un 2% KOH se logra rebasar la barrera del 90%. En cuanto a la relación molar, se obtienen mejores conversiones con una RM de 6:1, pues las 2 conversiones más bajas se obtienen con una RM de 3:1. Dado que sólo se trabajó con 2 niveles de RM, queda la sospecha de la conversión que se obtendría empleando una RM 8:1. Aunque, derivado de los resultados obtenidos en el diseño Box-Behnken, se esperaría que la conversión bajara porque típicamente se obtienen mejores resultados con una relación molar de 6:1 o similar. Con respecto al tiempo de residencia, este afecta de manera positiva a la conversión. Es decir, un mayor tiempo de residencia aumenta la conversión obtenida en la prueba, hecho que puede justificarse porque la muestra se sonica por más tiempo en la cámara que está en contacto directo con el sonotrodo.

En las pruebas preliminares, en un inicio se probó 1.75% de KOH como nivel superior de dicho factor, pero a raíz de que las conversiones no rebasaron el 90% de conversión, se optó por aumentar dicho factor hasta el 2% de KOH. Con dicho aumento, en la prueba al 2 % KOH, 6:1 RM y 10 min como tiempo de residencia (prueba azul oscuro) se obtuvieron conversiones de 91%. Este resultado es congruente con conversiones de hasta el 95% obtenidas con anterioridad por (Gholami et al., 2021) empleando de igual manera una celda de flujo Hielscher. Por lo anterior, se decidió aumentar los niveles de operación del factor “concentración de catalizador” y trabajarlo en un rango de 0.75% - 2%. En cuanto a la relación molar y tiempo de residencia quedaron definidos entre 4:1-8:1 y 5 min – 10 min respectivamente.

8.6.1. Fallas en el equipo Hielscher

El diseño Box-Behnken que se planeó realizar se suspendió dado que el generador ultrasónico comenzó a fallar entregando potencias de operación muy irregulares y con mensajes de advertencia titulados “warning overload” y “warning maladaptation”. Consultando con el proveedor del equipo se indicó que el sonotrodo que se tiene (40 mm de diámetro) está sobredimensionado para el generador ultrasónico de 500 W y que uno más pequeño (34mm)

favorecería la correcta operación del equipo. Asimismo, la potencia irradiada previo a las advertencias no es suficiente para generar el fenómeno de la cavitación en líquidos viscosos, como es el caso del aceite, ya que en agua este sistema opera a mayores potencias sin problema alguno. Lo anterior descrito se puede observar en la Tabla 20.

Tabla 20. Desempeño de dos sonotrodos de diferente diámetro en agua y aceite de colza (Hielscher, n.d.)

Sonotrodo	Potencia en agua a 15°C			Potencia en aceite de colza a 20°C		
	Profundidad de inmersión			Profundidad de inmersión		
	5 mm	50%	100 %	5 mm	50%	100%
S26d7 (7 mm)	90	100	130	135	200	Sobrecarga
S26d14 (14 mm)	160	170	200	Sobrecarga	Sobrecarga	Sobrecarga

El desempeño de los dos sonotrodos Hielscher estándar en agua y aceite de colza a temperatura ambiente se realiza la prueba a diferentes profundidades de inmersión y se mide la potencia de salida. Como en este caso se está trabajando con un generador ultrasónico Hielscher UP200St de 200 W, al exceder este valor, el dispositivo se apaga después de un mensaje de "Sobrecarga", tal como sucedió en la celda de flujo Hielscher. Es evidente que se tiene un mejor desempeño con un sonotrodo de menor diámetro (7 mm) y la viscosidad del aceite de provoca que se llegue al límite de potencia con mayor facilidad, imposibilitando la cavitación en el medio.

Por todo lo anterior, y bajo una consulta exhaustiva se concluyó que, de momento, y dado el arreglo que se tiene, sería riesgoso continuar con las pruebas pues se puede ocasionar un accidente o una falla permanente en el equipo. Más detalles de lo anteriormente descrito se abordan en la sección 11.3. DESEMPEÑO DEL SONOTRODO HIELSCHER BS4D40.

8.7. POSTRATAMIENTO DEL BIODIÉSEL

Una vez culminadas todas las pruebas, se procedió a realizar el postratamiento del biodiésel producido. En algunos lotes, se observó la presencia de emulsiones entre el biodiésel y el agua con una consistencia cremosa lo que alargó el proceso. Esta situación de acuerdo con (Fonseca et al., 2019) es común en el biodiesel producido a partir de aceite de cocina usado

por su alto contenido de agua y ácidos grasos libres. La apariencia de ambos tipos de agua de lavado se aprecia en la Figura 47.



Figura 47. Apariencia del biodiésel entre lavados

En cuanto al secado, conforme se calienta el biodiésel, la apariencia inicial, intermedia y final del biodiésel varía de acuerdo a la Figura 48. A partir de los 60°C el biodiésel empieza a perder turbiedad y se comienza a ver la resistencia a través del líquido dada su transparencia. La temperatura de secado se limitó a 105°C por seguridad, ya que el recipiente en el que se calentó el agua es de material plástico. Este control se llevó a cabo con un termómetro de mercurio y se monitoreó la temperatura de la mezcla durante una hora.



Figura 48. Apariencia del biodiésel en diferentes etapas del secado

La transparencia que presenta el biodiésel al finalizar su postratamiento se observa en la Figura 49. Esta apariencia corresponde con la transparencia que se espera del biodiésel como producto final, teniendo las características esperadas después del secado (Abbaszadeh et al., 2014).

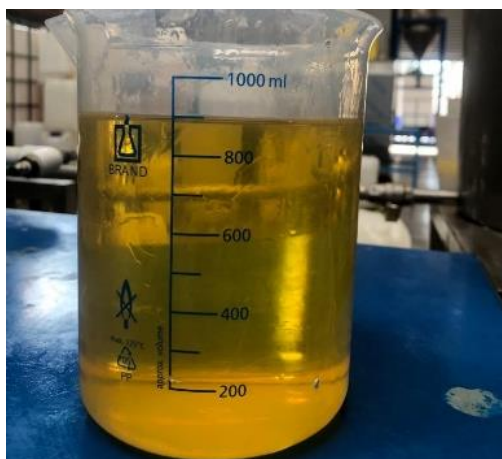


Figura 49. Aspecto final del biodiésel

Finalmente, una comparativa visual de cómo se observa el aceite residual, el biodiésel sin tratar, lavado y secado se puede observar en la Figura 50.

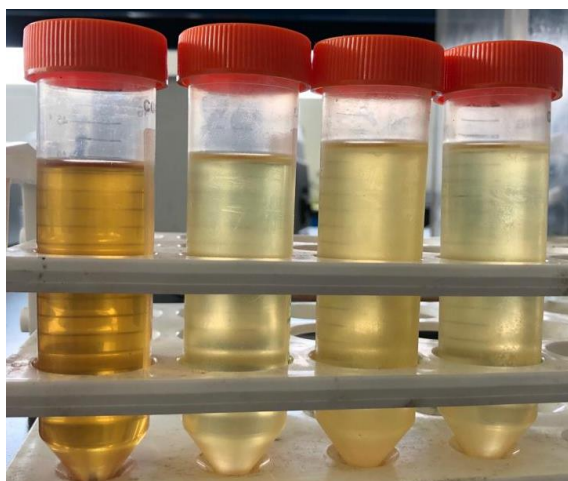


Figura 50. Figura comparativa del aceite residual, biodiésel sin tratar, lavado y secado.

Entre el primer vial de aceite y los demás, se ve con claridad que la transesterificación se realizó con éxito por el cambio en el color de las respectivas muestras, así como en la densidad de las mismas y la mínima variación en la conversión entre cada etapa de acuerdo a la Tabla 21.

Con respecto a la evaporación del agua, la apariencia del agua previo y durante su evaporación se puede ver en la Figura 51. La turbiedad de la misma coincide con lo reportado por (Jaber et al., 2015), indicando la presencia de trazas de catalizador y aceite no transesterificado. Es destacable que, durante el calentamiento de la misma, se formó en

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.

ultrasónico consume 880 Wh, la potencia ultrasónica entregada a la celda es de apenas 100 W ya que el sonotrodo está sobredimensionado. Tal como se comentó con anterioridad, lo ideal es cambiar el sonotrodo para lograr potencias mucho mayores de sonicación que logren disminuir el tiempo de residencia en la celda sin comprometer la conversión del biodiesel.

9. CONCLUSIONES

De acuerdo a las pruebas realizadas y a los resultados obtenidos, se generaron una serie de conclusiones importantes. Para comenzar, el uso de catalizador grado industrial en vez de grado reactivo supone un ahorro económico para la producción de biodiésel a esta escala. La prueba de verificación de su calidad indicó que se pueden usar indiscriminadamente cualquiera de los dos sin comprometer la calidad del biocombustible producido.

El empleo de aceite de cocina usado como materia prima fomenta el reuso de productos considerados residuos, haciendo uso de la economía circular dentro del sector. Con la caracterización del aceite por medio de los índices de saponificación y acidez del aceite se obtuvieron valores promedio de 200 mg KOH y 0.39% de AGL en términos de ácido oleico respectivamente. Al obtener conversiones por encima del 90% con condiciones de operación óptimas, se evidenció que efectivamente el %AGL no propició la esterificación. Asimismo, aunque el peso molecular obtenido por el índice de saponificación evidenció cadenas más cortas en los triglicéridos que en un aceite virgen, estos se logran transesterificar de manera exitosa con conversiones cercanas a las obtenidas con dicho aceite.

Como parte del objetivo general de evaluación del impacto de la cavitación ultrasónica en la producción de biodiésel, se efectuaron las pruebas en el sistema semipiloto continuo. Las pruebas iniciales evidenciaron de inicio que el ultrasonido por sí solo no es capaz de mezclar de manera idónea los reactivos y llevar a cabo la transesterificación con la inyección de los reactivos de manera separada. Igualmente, con el uso de la premezcla aceite: metanol 8:1 v/v se vio una mejora en la conversión en los primeros minutos de operación, pero que tiende a caer con tiempos de residencia largos en el reactor. Finalmente, en la prueba preliminar al diseño Box-Behnken con el uso de la premezcla aceite: metanol 8:1 v/v y una recirculación interna de los reactivos en el reactor ultrasónico se aseguró una conversión idónea del biodiésel. Se observó que una aplicación uniforme de ultrasonido, en conjunto con la recirculación de los reactivos, fueron el escenario de operación más favorable para obtener conversiones de biodiésel elevadas y homogéneas.

Enseguida, con la realización del diseño Box-Behnken y el empleo de la metodología de superficie de respuesta se cumplieron los objetivos específicos del presente trabajo para

evaluar el efecto de diversos parámetros en la conversión del biodiésel bajo la aplicación de ultrasonido. Los resultados obtenidos mostraron que el sistema efectivamente opera de manera continua al tener conversiones similares a lo largo de todo el proceso, aunque para asegurar esto es necesario el empleo de las bombas peristálticas calibradas operando con mangueras específicas brindadas por el proveedor. En cuanto al análisis estadístico del diseño experimental, se evidenció que la concentración de catalizador y la relación molar fueron los únicos efectos principales significativos, teniendo una máxima conversión de 94.26%, así como condiciones óptimas de operación de 1.75% KOH, RM de 6:1 y un tiempo de residencia en el reactor de 30 minutos.

En las pruebas realizadas previamente en el equipo de trabajo (ver sección 3.3. ANTECEDENTES DIRECTOS) se trabajó con materia prima virgen y con alimentación bajo una misma corriente de los reactivos. Con el diseño Box-Behnken del presente trabajo, sin duda alguna, hay un avance en la investigación efectuada en el sistema, pues se logra validar la producción de biodiésel a escala semipiloto con materia prima considerada residuo y con alimentación continua y separada de los reactivos; hecho que impulsa la investigación y desarrollo del ultrasonido hacia esa dirección. De este modo, para este sistema se denota que el empleo de cavitación ultrasónica como proceso de intensificación resulta una alternativa altamente viable para lidiar con las desventajas que la transesterificación convencional por sí sola supone, permitiendo obtener conversiones elevadas en tiempos de reacción más cortos.

En cuanto a las pruebas efectuadas en la celda de flujo Hielscher, se concluye que efectivamente el ultrasonido optimiza la conversión al emplear condiciones de reacción más moderadas disminuyendo la concentración de catalizador y la relación molar necesarias en el proceso. Asimismo, los tiempos de reacción se logran reducir al orden de minutos para transesterificar por encima del 90% el biodiésel. Sin embargo, a raíz de los problemas de operación del equipo y las advertencias desplegadas por el mismo, se observó que, el sonotrodo está sobredimensionado para la celda que se tiene. Además, la viscosidad del aceite provoca que aumente la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas, provocando que se generen burbujas de vacío que no terminan por implotar y ese vacío provoca que el sonotrodo no opere de manera adecuada. Por ello, es conveniente que para pruebas futuras

se emplee un sonotrodo de menor diámetro, o bien, se use un generador de mayor potencia que logre sonicar de manera adecuada el aceite y el metóxido de potasio.

Por lo anterior, se concluye que efectivamente la cavitación ultrasónica abona sinérgicamente al sistema de trabajo. Este método de intensificación permite maximizar los efectos provocados por la temperatura y agitación si estas fueran suministradas de manera convencional al medio. Por ello, se corrobora la hipótesis planteada en un inicio, pues empleando la cavitación ultrasónica se logran obtener conversiones por encima del 90% disminuyendo los tiempos de reacción no sólo en el sistema semipiloto continuo, sino también en la celda de flujo Hielscher. De este modo, se puede indicar que se cumplieron en su totalidad los objetivos a alcanzar en el presente trabajo en el tiempo y forma establecidos.

10. REFERENCIAS

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- Abbaszadeh, A., Ghobadian, B., Najafi, G., & Yusaf, T. (2014). An experimental investigation of the effective parameters on wet washing of biodiesel purification. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 9(1), 1525–1537. <https://doi.org/10.15282/ijame.9.2013.4.0126>
- Aga, W. S., Fantaye, S. K., & Jabasingh, S. A. (2020). Biodiesel production from Ethiopian ‘Besana’- Croton macrostachyus seed: Characterization and optimization. *Renewable Energy*, 157, 574–584. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.068>
- Allen, S. J., & Ott, L. S. (2012). HPLC method for rapidly following biodiesel fuel transesterification reaction progress using a core-shell column. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(1), 267–272. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6094-4>
- Almasi, S., Ghobadian, B., Najafi, G. H., Yusaf, T., Soufi, M. D., & Hoseini, S. S. (2019). Optimization of an ultrasonic-assisted biodiesel production process from one genotype of rapeseed (Teri (OE) R-983) as a novel feedstock using response surface methodology. *Energies*, 12(14). <https://doi.org/10.3390/en12142656>
- Alonso, E. (2014). *Biodiesel de esteres etílicos de ácidos grasos: correlación composición-propiedades* [Tesis de grado]. Universidad Politécnica de Madrid.
- Andrade, J., Castillo, M., Ovando, J., & Castillo, B. (2016). Purificación de biodiesel con agua y silicato de magnesio. *Revista de Sistemas Experimentales*, 3(9), 78–87.
- Anto, S., Mukherjee, S. S., Muthappa, R., Mathimani, T., Deviram, G., Kumar, S. S., Verma, T. N., & Pugazhendhi, A. (2020). Algae as green energy reserve: Technological outlook on biofuel production. *Chemosphere*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125079>
- Arévalo, R. (2018). *Diseño, construcción y evaluación del funcionamiento de un sistema de producción de biodiesel empleando un reactor ultrasónico de flujo continuo* [Tesis de Maestría]. CIDETEQ S.C.
- Asgharzadehahmadi, S., Abdul Raman, A. A., Parthasarathy, R., & Sajjadi, B. (2016). Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 302–314. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.05.030>
- Barret, R. (2018). Importance and Evaluation of Lipophilicity. *Therapeutic Chemistry*, 53–78. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-288-5.50003-2>

- Bohlouli, A., & Mahdavian, L. (2021). Catalysts used in biodiesel production: a review. *Biofuels*, *12*(8), 885–898. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>
- Brasil, A. N., Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2015). Circulation flow reactor with ultrasound irradiation for the transesterification of vegetable oils. *Renewable Energy*, *83*, 1059–1065. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.032>
- Calderón, J., Marroquin, A., Luviano, L., Maqueda, V., Marín, E., & Calderón, A. (2019). Sonido, Ultrasonido y Cavitación I. INTRODUCCIÓN. *Am. J. Phys. Educ*, *13*(4). <http://www.lajpe.org>
- Chouhan, A. P. S., & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 9, pp. 4378–4399). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>
- Chuah, L. F., Klemeš, J. J., Yusup, S., Bokhari, A., & Akbar, M. M. (2017). A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. *Journal of Cleaner Production*, *146*, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.017>
- Cintas, P., Mantegna, S., Gaudino, E. C., & Cravotto, G. (2010). A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of biodiesel. *Ultrasonics Sonochemistry*, *17*(6), 985–989. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.12.003>
- Dean, A., Voss, D., & Draguljić, D. (2017). *Design and Analysis of Experiments*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52250-0>
- Delavari, A., Halek, F., & Amini, M. (2015). Continuous biodiesel production in a helicoidal reactor using ultrasound-assisted transesterification reaction of waste cooking oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *17*(1), 273–279. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0790-z>
- Fang, Z., Smith, R., & Qi, X. (2015). Production of Biofuels and Chemicals with Ultrasound. In *Biofuels and Biorefineries* (Vol. 4, pp. 1–363). <http://www.springer.com/series/11687>
- Fonseca, J. M., Teleken, J. G., de Cinque Almeida, V., & da Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, *184*, 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
- Gholami, A., Pourfayaz, F., & Maleki, A. (2021). Techno-economic assessment of biodiesel production from canola oil through ultrasonic cavitation. *Energy Reports*, *7*, 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.12.022>
- Godson, Ebenaza., & Vinoth, E. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil. In *International Journal of Students' Research In Technology & Management* (Vol. 3, Issue 8, pp. 448–450). <https://doi.org/10.18510/ijstrtm.2015.383>

- Gogate, P. R., Sutkar, V. S., & Pandit, A. B. (2011). Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1066–1082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.069>
- Gutiérrez, H., & de la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (R. del Bosque, P. Roig, & L. Campa, Eds.; Second). McGraw-Hill. www.FreeLibros.org
- Hielscher. (n.d.). *Operation manual UP200St*.
- Hingu, S. M., Gogate, P. R., & Rathod, V. K. (2010). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(5), 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.010>
- Ho, W. W. S., Ng, H. K., & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. In *Applied Thermal Engineering* (Vol. 100, pp. 553–563). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>
- Hsiao, M. C., Liao, P. H., Lan, N. V., & Hou, S. S. (2021). Enhancement of biodiesel production from high-acid-value waste cooking oil via a microwave reactor using a homogeneous alkaline catalyst†. *Energies*, 14(2). <https://doi.org/10.3390/en14020437>
- Jaber, R., Shirazi, M., Toufaily, J., Hamieh, A., Nouredin, A., Ghanavati, H., Ghaffari, A., Zenouzi, A., Karout, A., Ismail, A., & Tabatabaei, M. (2015). Biodiesel washwater reuse using microfiltration: toward zero-discharge strategy for cleaner and economized biodiesel production. *Biofuel Research Journal*, 5, 148–151.
- Joshi, S. M., Gogate, P. R., & Suresh Kumar, S. (2018). Intensification of esterification of karanja oil for production of biodiesel using ultrasound assisted approach with optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 124, 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.12.010>
- Juan-Senabre, J. (2013). *Estudio de las propiedades de propagación de los ultrasonidos en un medio viscoso*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Juarez, D. (2007). El deterioro de los aceites durante la fritura. In *Juárez, N. Sammán Rev Esp Nutr Comunitaria* (Vol. 13, Issue 2).
- Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon, J. M., Pugazhendhi, A., Kumar Awasthi, M., Kumar, D., Kumar, G., Yoon, J. J., & Yang, Y. H. (2021). An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119117>
- Kumar, G., Singh, V., & Kumar, D. (2017). Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent.

- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. In *Biotechnology Advances* (Vol. 28, Issue 4, pp. 500–518). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. In *Applied Energy* (Vol. 88, Issue 4, pp. 1020–1031). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.029>
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2009). Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor. *Energy and Fuels*, 23(5), 2757–2766. <https://doi.org/10.1021/ef900047j>
- Manickam, S., Arigela, V. N. D., & Gogate, P. R. (2014). Intensification of synthesis of biodiesel from palm oil using multiple frequency ultrasonic flow cell. *Fuel Processing Technology*, 128, 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.002>
- Manrique, G. (n.d.). *Caracterización de grasas y aceites*. Retrieved October 9, 2022, from https://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/gmanrique/images/Grasas_y_Aceites.pdf
- Meza, D. (2020). *Diseño y optimización de una planta piloto de elaboración de biodiesel usando cavitación ultrasónica* [Tesis doctoral]. CIATEQ.
- Meza-Ramírez, D. B., Hernández-Benítez, C., Contreras-Arias, A., Godínez, L. A., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2021). Optimization of an ultrasonic reactor on a semi-pilot scale for biodiesel production. *Fuel*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119645>
- Montgomery, D. (2004). *DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS* (Second). Limusa Wiley.
- Mostafaei, M., Ghobadian, B., Barzegar, M., & Banakar, A. (2015). Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.036>
- Murphy, K. M. (2012). *Analysis of Biodiesel Quality Using Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography*. http://scholarship.claremont.edu/pomona_theses/45
- Oliveira, P. A., Baesso, R. M., Moraes, G. C., Alvarenga, A. v., & Costa-Félix, R. P. B. (2018). Ultrasound Methods for Biodiesel Production and Analysis. In *Biofuels - State of Development*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74303>
- Onu, P., & Mbohwa, C. (2021). New approach and prospects of agrowaste resources conversion for energy systems performance and development. *Agricultural Waste*

Diversity and Sustainability Issues, 97–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85402-3.00007-3>

- Pisarello, L. (2010). *Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes* [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Litoral.
- Pleanjai, S., & Gheewala, S. H. (2009). Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. *Applied Energy*, 86(SUPPL. 1), S209–S214. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2009.05.013>
- Prakash Maran, J., & Priya, B. (2015). Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards efficient ultrasound-assisted biodiesel production from muskmelon oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.019>
- Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., & Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: A review of the heterogeneous catalyst. In *RSC Advances* (Vol. 5, Issue 122, pp. 101023–101044). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ra09862a>
- Sáez, J. (2015). *Producción de biodiesel asistida por ultrasonidos* [Tesis doctoral, Universidad de Córdoba]. www.uco.es/publicaciones
- Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., & Abdul, A. R. (2012). Biodiesel Feedstock and Production Technologies: Successes, Challenges and Prospects. In *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/52790>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., & Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. In *Fuel* (Vol. 262). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- Soon, L. B., Rus, A. Z. M., & Hasan, S. (2013). Continuous biodiesel production using ultrasound clamp on tubular reactor. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 8(1), 1396–1405. <https://doi.org/10.15282/ijame.8.2013.27.0115>
- Stauffer, E., Dolan, J. A., & Newman, R. (2008). Chemistry and Physics of Fire and Liquid Fuels. *Fire Debris Analysis*, 85–129. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50008-7>
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., & Bandow, H. (2007). Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4), 413–417. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.014>
- Sundaramahalingam, M. A., Karthikumar, S., Shyam Kumar, R., Samuel, K. J., Shajahan, S., Sivasubramanian, V., Sivashanmugam, P., Varalakshmi, P., Syed, A., Marraiki, N., Elgorban, A. M., Vinoth Kumar, R., & Ganesh Moorthy, I. (2021). An intensified

- approach for transesterification of biodiesel from *Annona squamosa* seed oil using ultrasound-assisted homogeneous catalysis reaction and its process optimization. *Fuel*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120195>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., & Soufiyan, M. M. (2019). Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 74, pp. 239–303). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>
- Tan, S. X., Lim, S., Ong, H. C., & Pang, Y. L. (2019). State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. In *Fuel* (Vol. 235, pp. 886–907). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.021>
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Maeda, Y., & Bandow, H. (2014). Ultrasound assisted production of fatty acid methyl esters from transesterification of triglycerides with methanol in the presence of KOH catalyst: Optimization, mechanism and kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.015>
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., & Takenaka, N. (2008). Biodiesel production from virgin and waste oils using ultrasonic reactor in pilot scale. *Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics*, 29, 395–396.
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., & Bandow, H. (2010a). Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. *Bioresource Technology*, 101(2), 639–645. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.050>
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., & Bandow, H. (2010b). A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresource Technology*, 101(14), 5394–5401. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.060>
- Veljković, V. B., Avramović, J. M., & Stamenković, O. S. (2012). Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 2, pp. 1193–1209). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022>
- Vinoth Kumar, R., Ganesh Moorthy, I., Goswami, L., Pugazhenthii, G., Pakshirajan, K., Silva, A. M. T., & Morales-Torres, S. (2020). Analytical Methods in Biodiesel Production. In R. Kumar, B. Bharathiraja, R. Katakai, & V. Moholkar (Eds.), *Biomass Valorization to Energy* (pp. 197–219). https://doi.org/10.1007/978-981-15-0410-5_13
- Widayat, Satriadi, H., Choirudin, F., Fitriana, A., Kiono, B., & Syaiful. (2016). Biodiesel Production with Continuous Processing and Direct Ultrasonic Assisted. *International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application*, 122–126.

- Yu, X., Wen, Z., Lin, Y., Tu, S. T., Wang, Z., & Yan, J. (2010). Intensification of biodiesel synthesis using metal foam reactors. *Fuel*, 89(11), 3450–3456. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.06.011>
- Zou, H. S., & Chai, J. (2017). A novel ultrasonic reactor for continuous production of biodiesel from waste acid oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2), 353–359. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0280-6>

11. ANEXOS

11.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EN HPLC

Tabla 24. Curvas de calibración de los diferentes aceites empleados

Tipo de aceite	Masa (g)	Área bajo la curva	
Aceite de soya	0.0036	14302.2	
	0.0053	20240.9	
	0.007	26910	
	0.0082	30486.8	
	0.0089	31492.2	
Muestra Beta	0.0039	8799	
	0.0072	17306.8	
	0.0136	28706.8	
	0.0171	35176.8	
	0.0218	46175.3	
Muestra Hielscher	0.0041	9126.4	
	0.0112	21909.2	
	0.0103	19969.4	
	0.0137	25829.3	
	0.0145	27367.7	
	0.0194	35282.7	

En la Tabla 24 se observan las curvas de calibración generadas para los diferentes aceites empleados, las cuales indican el área bajo la curva de la concentración de triglicéridos a diferentes volúmenes de una misma muestra de aceite (1, 2, 4, 6, 8 y 10 μL). La ecuación de la línea de tendencia generada es usada para determinar el grado de conversión de una muestra ya procesada al comparar la disminución del área bajo la curva de la región de los triglicéridos.

El área de detección de los triglicéridos en el HPLC corresponde a la región comprendida entre los 8 y 12 minutos. Un comparativo de una muestra transesterificada vs una sin transesterificar para aceite de cocina usado se puede observar en la Figura 54.

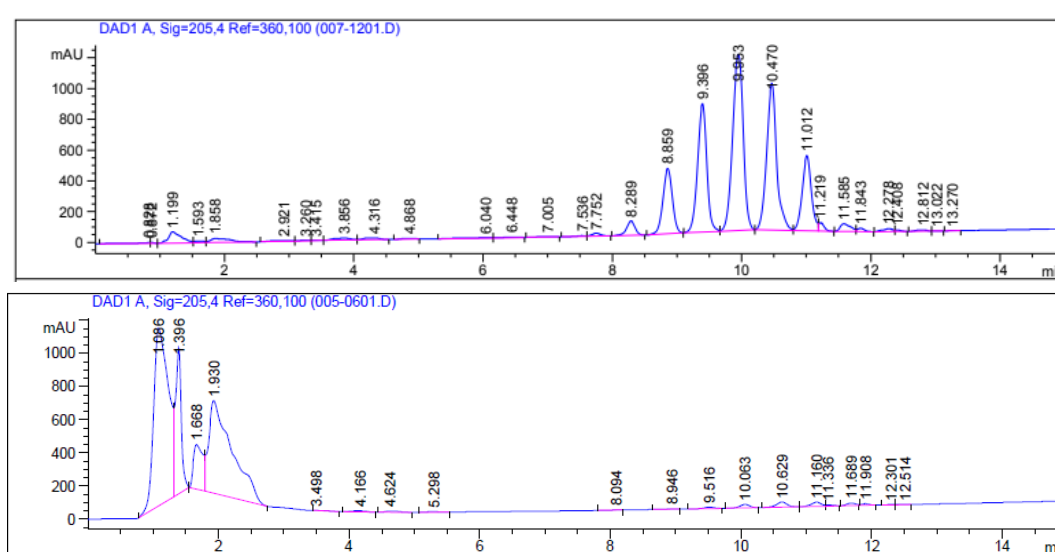


Figura 54. Cromatograma de una muestra de aceite vs cromatograma de la misma muestra de aceite transesterificada

11.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS BOMBAS PERISTÁLTICAS

Las bombas peristálticas del sistema semipiloto continuo y de la celda de flujo Hielscher se emplearon para bombear el metóxido de potasio, el aceite de cocina usado y la premezcla aceite: metanol 8:1 v/v. Para los 3 fluidos se realizaron curvas de calibración donde se comparó el flujo real entregado por la bomba a diversos flujos establecidos en el display. De este modo, las gráficas obtenidas fueron las observadas en la Figura 55.

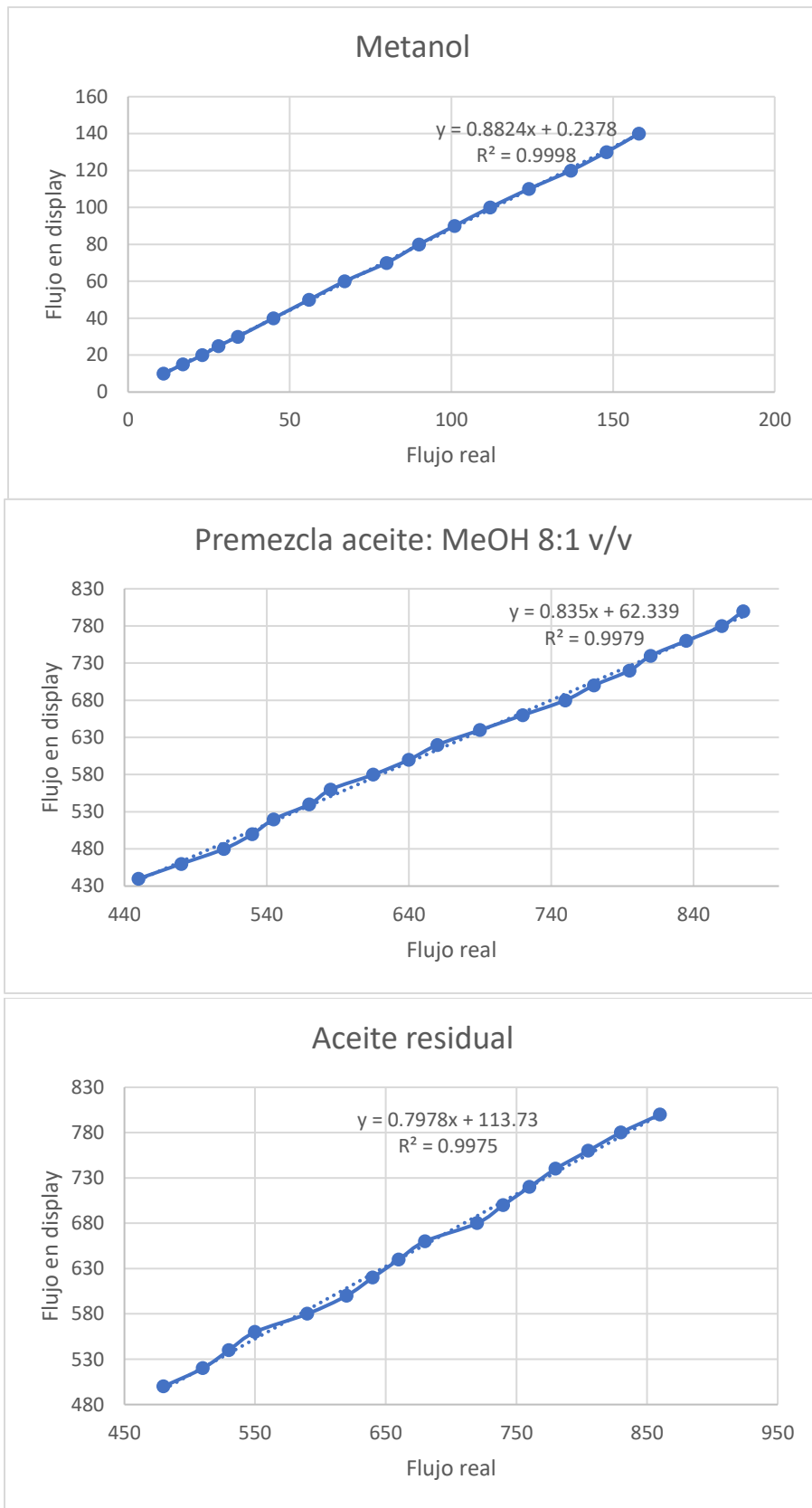


Figura 55. Curvas de calibración del flujo de diferentes fluidos en las bombas peristálticas

11.3. DESEMPEÑO DEL SONOTRODO HIELSCHER BS4D40

A raíz de los problemas presentados al estar efectuando el diseño Box-Behnken, se consultó con el proveedor de la celda de flujo Hielscher para comprender el porqué de las advertencias arrojadas por el equipo. Asimismo, se le hizo saber al proveedor que la calibración del sonotrodo no se pudo realizar con la celda de flujo incorporada al sistema.

Las observaciones emitidas fueron las siguientes:

- *Fijar la amplitud en vez de la potencia:* Si se limita la potencia, el dispositivo tiene que reducir automáticamente la amplitud para no sobrepasar el límite fijado (p. ej., 250 W). Es decir, si al 100 % de amplitud en la celda el sonotrodo demandara 400 W para oscilar, entonces, con la potencia limitada a 250 W la amplitud bajaría al 62,5 % (+/-). Si la amplitud cae, que es realmente el parámetro principal del ultrasonido, al final es difícil conseguir resultados reproducibles. Es preferible ajustar sólo la amplitud, pues es una opción o la otra; amplitud activa o potencia limitada activa. La intensidad de la sonicación depende de la amplitud porque la potencia es sólo capacidad de trabajo: lo rápido o lento que se va a poder sonicar el producto.
- *Calibración:* La calibración no es obligatoria, pero sí necesaria para obtener los valores de potencia y energía neta transferida por el sonotrodo, en vez de los brutos: energía transferida por el sonotrodo + luz pantalla + software, etc.

Este proceso se ha de llevar a cabo la primera vez que se utiliza el equipo y cada vez que se cambia la masa que pende o que está suspendida del transductor (p. ej. cambio del sonotrodo, del booster, trabajar con o sin celda, etc.). Si no se cambia la masa, la última calibración registrada es la que rige. Finalmente, si el equipo marca calibration error cuando se intenta calibrar con la celda acoplada a él puede ser debido a:

- Demasiada presión en la celda generada por la bomba peristáltica de alimentación
- Roce directo del sonotrodo con la celda
- Reflejo de la cavitación en la celda

Se sospecha que el acoplamiento no es el idóneo y que el sonotrodo es muy ancho para la celda que se tiene. La recomendación es bajar al sonotrodo BS4d34 (34 mm); cosa que no es posible.

- *Booster as booster:* El booster montado actúa como booster y eso puede hacer que la potencia se dispare y se desplieguen esas advertencias. Las recomendaciones dadas son no usar el booster o usarlo como reductor (booster as reducir) y cambiar la amplitud a más del 65%. En las pruebas se trabajó con una amplitud máxima de 14 micras para el proceso de transesterificación. Sin embargo, se puede usar amplitudes más altas y el sistema podría acoplar más potencia neta.

Conclusiones

- Trabajar siempre fijando la amplitud en vez de la potencia.
- El haber logrado calibrar el sonotrodo después de haber comenzado las pruebas, hace que la potencia de trabajo de 250 W en las pruebas preliminares no sea tan verídica ya que incluye energía transferida por el sonotrodo + luz pantalla + software, etc. Es probable que por eso con el sonotrodo calibrado ya se logra llegar a las potencias anteriores indicadas en el display, ya que ahora se visualiza la potencia neta: energía transferida por el sonotrodo.
- No se puede quitar el booster porque los orificios de la cámara insonorizada ya no coincidirían con los orificios de salida de la celda. Usar el booster as reducir sólo provocó que se trabaje máximo a 15 micras, por lo que la potencia no sube por encima de 60 W, a la vez que se siguieron desplegando advertencias de sobre carga y una operación de la potencia muy inestable desde el 35% de amplitud.