

UNIVERSIDAD NACIONAL DE HUANCABELICA
(Creada por Ley N° 25265)



FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

TESIS

“Efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya

(Annona cherimola)”

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:

BIOTECNOLOGÍA

PRESENTADO POR:

Bach. Pedro CUICAPUSA QUISPE

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

HUANCABELICA, PERÚ

2019

ACTA DE SUSTENTACIÓN

En la Ciudad Universitaria de Común Era, en la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Huancavelica, a los 15 días del mes de noviembre del año 2019, a las 4.00 pm se reunieron el jurado calificador conformado por:

PRESIDENTE : Mtro. Alfonso RUÍZ RODRÍGUEZ
SECRETARIO : Mtro. Milthon MORALES MIRANDA
VOCAL : M. Sc. Nilton ROJAS GUERRA

Designados con resolución N° 268-2019-D-FCA-UNH, del proyecto de tesis **"EFECTO DE LA TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR, RELACIÓN MOLAR ALCOHOL : ACEITE Y TIEMPO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN EL RENDIMIENTO Y PODER CALÓRICO DEL BIODIESEL OBTENIDO A PARTIR DEL ACEITE DE SEMILLA DE CHIRIMOYA (*Annona cherimola*)"**.

Cuyo autor es el bachiller : **Pedro CUICAPUSA QUISPE.**

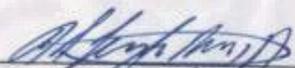
Asesorado por : **M. Sc. Roberto Carlos CHUQUILÍN GOICOCHEA**

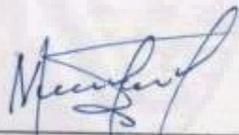
A fin de proceder con la evaluación y calificación de la sustentación de la tesis antes citada. Finalizada la evaluación; se invitó al sustentante y al público presente a abandonar el recinto; y, luego de una amplia deliberación por parte del jurado, se llegó al siguiente resultado:

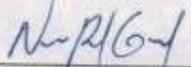
APROBADO **MAYORÍA**

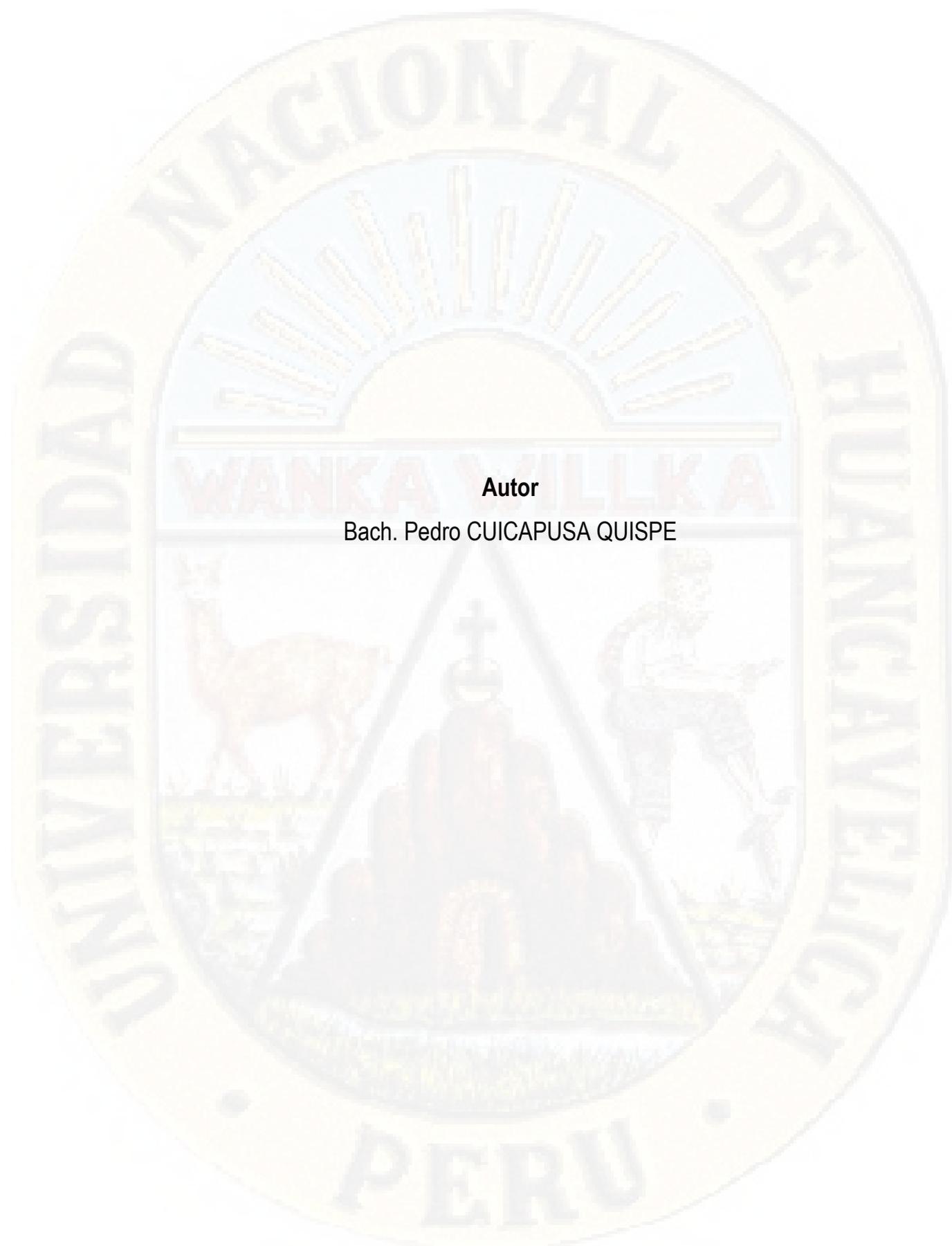
DESAPROBADO

En conformidad de lo actuado firmamos al pie.


Mtro. Alfonso RUÍZ RODRÍGUEZ
PRESIDENTE

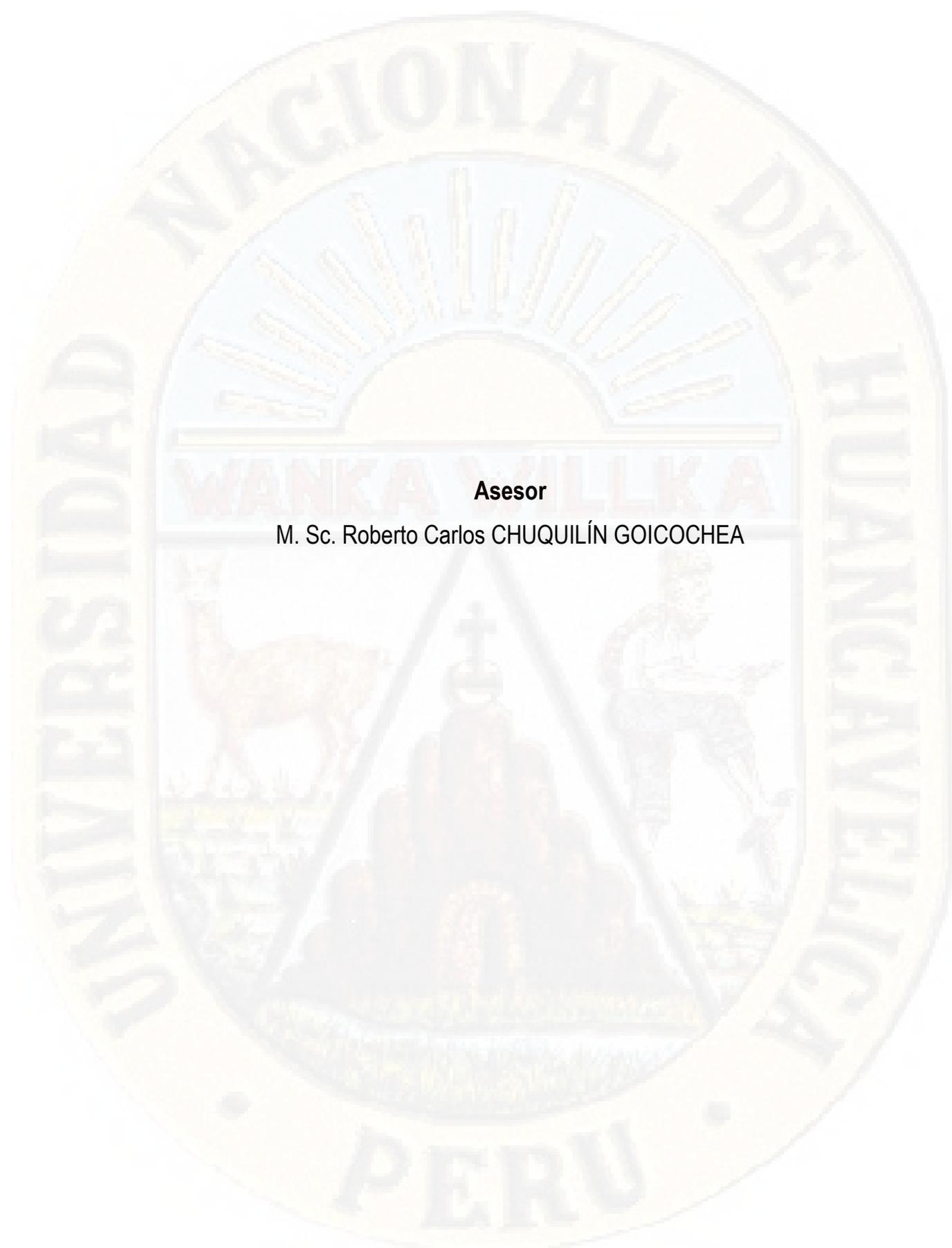

Mtro. Milthon MORALES MIRANDA
SECRETARIO


M. Sc. Nilton ROJAS GUERRA
VOCAL



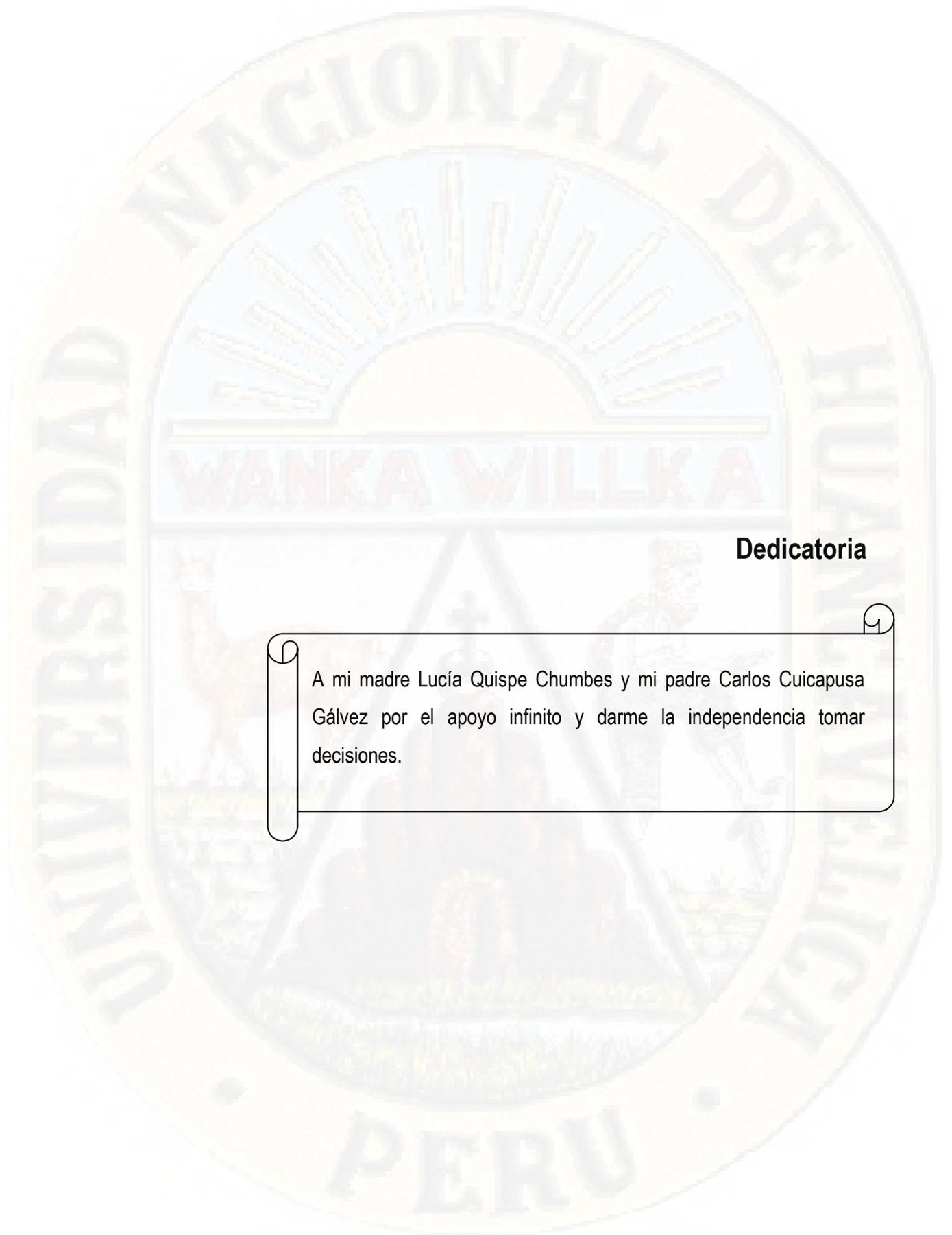
Autor

Bach. Pedro CUICAPUSA QUISPE



Asesor

M. Sc. Roberto Carlos CHUQUILÍN GOICOCHEA



Dedicatoria

A mi madre Lucía Quispe Chumbes y mi padre Carlos Cuicapusa Gálvez por el apoyo infinito y darme la independencia tomar decisiones.

Agradecimiento

Al finalizar el trabajo de investigación de la tesis de pregrado es inevitable mencionar a las personas ya que hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Al Prof. Mauricio Quispe Ortiz por su amistad y su buen espíritu de contribución en la ejecución de la tesis.

Al Dr. José Calle Maraví- jefe del laboratorio de energías renovables por los consejos y enseñanza en temas de biocombustibles.

Al Ing. Antonio Arce García director de la estación experimental el porvenir- San Martín, del instituto nacional de innovación agraria (INIA) por permitirme realizar la investigación en dicha institución.

Expresar mi agradecimiento al Ing. Ronald Gabriel Echeverría Trujillo, encargado del área de cultivos agroindustriales del (INIA), por aceptarme en su área, la realización de la parte extracción de aceite.

Al Téc. Magno Pinedo Grandez, por el apoyo durante a la estadía en la estación experimental el porvenir.

El agradecimiento colectivo a todos los de la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Facultad de Ciencias Agrarias, de la Universidad Nacional de Huancavelica por su contribución a la sociedad en el desarrollo de profesionales.

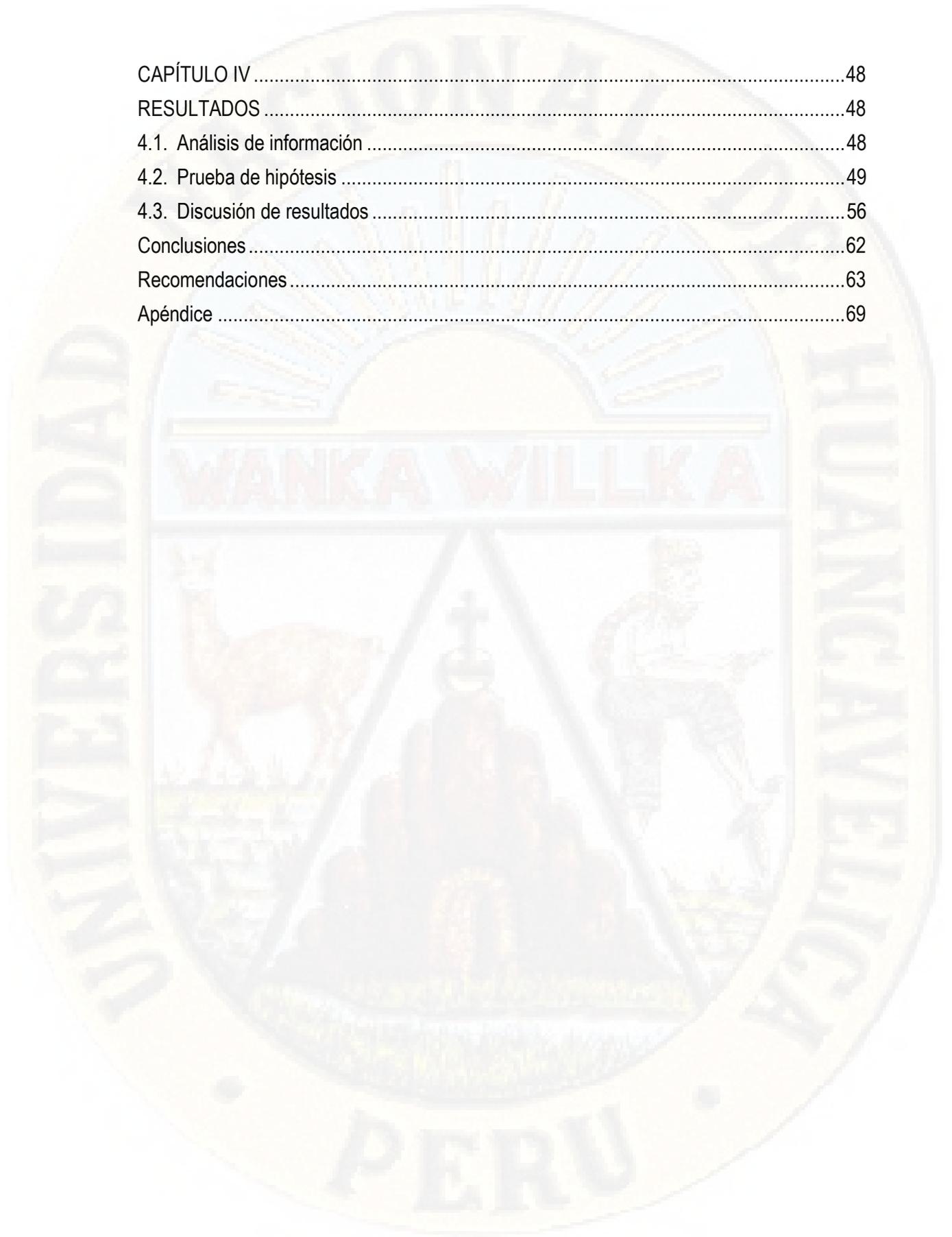
A mi querida familia: mi madre Lucía Quispe Chumbes y padre Carlos Cuicapusa Gálvez, por la confianza depositada en mi persona y consejos de buen camino, hermanos. Arcadio, Juan Carlos, Saúl, Wilbert, Guido y Carlos, por su comprensión y por estar siempre.

Por último quiero agradecer a todos los que hicieron posibles este logro, por su ánimo y estímulo para la finalización de esta tesis.

Índice

Autor.....	i
Asesor	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimiento.....	iv
Índice.....	v
Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción.....	ix
CAPÍTULO I.....	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	10
1.1. Descripción del problema.....	10
1.2. Formulación del problema.....	10
1.3. Objetivos.....	11
1.3.1. Objetivo General.....	11
1.3.2. Objetivos Específicos.....	11
1.4. Justificación	11
1.5. Limitaciones.....	12
MARCO TEÓRICO	13
2.1. Antecedentes	13
2.2. Bases teóricas sobre el tema de investigación	15
2.3. Bases conceptuales.....	32
2.4. Definición de términos.....	34
2.5. Hipótesis.....	35
2.6. Variables.....	35
2.7. Operacionalización de variables.....	36
CAPÍTULO III.....	37
METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN	37
3.1. Ámbito temporal y espacial	37
3.2. Tipo de Investigación	37
3.3. Nivel de Investigación	37
3.4. Población, muestra y muestreo	37
3.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	38
3.6. Técnicas de Procesamiento y Análisis de Datos	47

CAPÍTULO IV	48
RESULTADOS	48
4.1. Análisis de información	48
4.2. Prueba de hipótesis	49
4.3. Discusión de resultados	56
Conclusiones	62
Recomendaciones	63
Apéndice	69



Resumen

La presente investigación tuvo como objetivo evaluar el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*). Se usó un diseño central compuesto rotatable para las cuatro variables de estudio. El catalizador usado fue hidróxido de sodio. La temperatura y tiempo de transesterificación no tuvieron efecto significativo ($p > 0,05$), la concentración del catalizador y la relación molar alcohol : aceite de transesterificación presentaron un efecto significativo ($p < 0,05$) en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*). El biodiesel de aceite de semilla de chirimoya de mayor rendimiento (90 %) se obtuvo con una concentración de catalizador de 0,4, a una temperatura de 50 °C, relación molar alcohol metílico: aceite de 3:1 y tiempo de 39 minutos de proceso de transesterificación. El poder calórico que presentó fue de 9477 cal/g, la viscosidad cinemática fue de 7,53 mm²/s, el residuo de carbón fue de 0,0817 % y las cenizas sulfatadas 0,005 %. De esta manera, se determinó que es viable la obtención de biodiesel aprovechando las semillas de chirimoya.

Palabras claves: Transesterificación, biodiesel, *Annona cherimola*, catalizador, relación molar.

Abstract

The objective of the present investigation was to evaluate the effect of temperature, catalyst concentration, alcohol: oil molar ratio and transesterification time in the yield and caloric power of biodiesel obtained from cherimoya seed oil (*Annona cherimola*). A rotatable composite core design was used for the four study variables. The catalyst used was sodium hydroxide. The temperature and time of transesterification had no significant effect ($p > 0.05$), the concentration of the catalyst and the molar ratio alcohol: transesterification oil showed a significant effect ($p < 0.05$) in the yield of biodiesel obtained from the seed oil of cherimoya (*Annona cherimola*). The highest performance cherimoya seed oil biodiesel (90 %) was obtained with a catalyst concentration of 0.4, a temperature of 50 °C, a molar ratio of methyl alcohol: oil of 3 : 1 and a time of 39 minutes of a transesterification process. The caloric power presented was 9477 cal/g, the kinematic viscosity was 7.53 mm² / s, the carbon residue was 0.0817 % and the ash sulphated 0.005 %. In this way, it was determined that obtaining biodiesel using the cherimoya seeds is viable.

Keywords: Transesterification, biodiesel, *Annona cherimola*, catalyst, molar ratio.

Introducción

La falta de sostenibilidad del sistema energético mundial actual, demanda investigar fuentes alternativas de energía, que cuenten con la sostenibilidad necesario para mantener el equilibrio ambiental. La biomasa se presenta como la fuente energética más versátil, y sobre todo si se aprovechan los residuos de los procesos agroindustriales, como las semillas, obtenidas del proceso de pulpeado del fruto de la chirimoya.

Los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación a partir de aceites vegetales y, se conoce como biodiesel.

Las características físico-químicas del biodiesel son muy similares a las del diésel (petróleo), gracias a esto, su empleo, como combustible, no precisa de mayores cambios en el motor diésel convencional.

En esta investigación se trabajó con aceite de la semilla de chirimoya como materia prima convencional para elaborar biodiesel y su caracterización de las propiedades físico – químicas y de combustible del biodiesel, de mayor rendimiento.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción del problema

El biodiesel constituye una de las alternativas más interesantes, al reemplazar parcial o totalmente el gasóleo. En la producción de biodiesel obtenido a partir del aceite de semillas de chirimoya nace como una alternativa a falta de disponibilidad de combustibles fósiles y contrarrestar el cambio climático, pero en un grado insipiente, porque las condiciones óptimas de su producción no están definidas precisamente para tal fuente oleaginosa, ya que se asemejan a otras producciones ya optimizadas de la producción de biodiesel y su rendimiento se requiere maximizar.

El rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semillas de chirimoya fue de 84 % trabajando tan solo con dos variables como son; temperatura de 60°C, tiempo de 90 minutos, y 0,143 g hidróxido de potasio (KOH)/13 mL metanol (MeOH) (Romero, y otros, 2013). De las cuales para la optimización de la obtención de biodiesel se necesita evaluar más variables que maximicen el rendimiento, que influyen directamente en el proceso de transesterificación como la relación molar alcohol: aceite, temperatura, tiempo, agitación, concentración del catalizador.

La revisión de antecedentes pone en evidencia todos los problemas y variables que afectan el óptimo proceso de transesterificación que repercute directamente en el rendimiento del biodiesel, es por tal razón que se plantea el presente proyecto de investigación, con el objetivo de evaluar el efecto de las variables como son: la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo en el proceso de transesterificación de esta manera maximizar el rendimiento y poder calórico de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).

1.2. Formulación del problema

¿Cuál será el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*)?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol: aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).

1.3.2. Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol: aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- Determinar las características fisicoquímicas y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).

1.4. Justificación

En el presente proyecto de investigación se justifica en la necesidad de evaluar el efecto las variables como son: El tiempo, la temperatura, la relación molar alcohol : aceite y la concentración de catalizador en proceso de transesterificación, que por efecto aumentar el rendimiento del biodiesel y poder calórico obtenido a partir del aceite de semillas de chirimoya (*Annona cherimola*)

La aplicación de la metodología superficie respuesta es para la optimización del proceso de transesterificación en la obtención de biodiesel a partir de las semillas de chirimoya (*Annona cherimola*) para poder maximizar el producto se requiere determinar los rangos óptimos de trabajo de las variables (temperatura, tiempo, relación molar alcohol/aceite y concentración del catalizador), de esta manera establecer los valores de las variables optimas que generen mayor rendimiento del biodiesel.

Ma y Hanna mencionan que, para poder maximizar el rendimiento del biodiesel se hacen estudios en la optimización del proceso de obtención (transesterificación) de biodiesel, en las cuales interfieren variables las cuales se evalúan y las variables más relevantes en este tipo de operaciones son las siguientes: 1) Materia prima, 2)

Temperatura de la reacción, 3) Relación molar alcohol: aceite vegetal, 4) Tipo y cantidad de catalizador, 5) Velocidad de agitación. Además, la reacción de transesterificación se puede optimizar también con la elección del alcohol a utilizar y la relación molar alcohol aceite, la elección del catalizador más adecuado, la temperatura y presión de la reacción y por último, el tiempo de reacción (Ma & Hanna, 1999).

En la actualidad existen muchos estudios que han descubierto la diversidad de fuentes oleaginosas no comestibles, la cual es destinada para su transformación a biodiesel. Investigaciones en el campo de energías renovables han encontrado en el biodiesel obtenido a partir de oleaginosas no comestibles una alternativa al desabastecimiento de los combustibles fósiles y principalmente a contrarrestar los problemas del cambio climático, y la fuente oleaginosa obtenida a partir de las semillas de chirimoya no es comestible por cual se presenta como una más de las alternativas para ser aprovechada como fuente de materia prima para la obtención de biodiesel.

1.5. Limitaciones

La presente investigación se limita a los siguientes aspectos:

- a) Reporta esencialmente datos de rendimiento de biodiesel, afectado por las variables de estudios señaladas.
- b) Los resultados se limitan al ámbito espacial del estudio.
- c) Aquellos aspectos que no se reportan ni discuten serán puestos en la sección de recomendaciones.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

Se realizaron la caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de chirimoya en las semillas de chirimoya tiene una longitud ($1,87 \pm 0,13$ cm), además el rendimiento de la extracción del aceite de la almendra y cáscara de la semilla de (*Annona cherimola*) por el método de Soxhlet y maceración fue de 22,8889 % y, 0,6152 % respectivamente, lo cual indica que se obtiene mayores rendimientos con el método de Soxhlet ya que se aplica calor para la extracción y de la cáscara se obtiene un rendimiento pobre. El aceite de las semillas de (*Annona cherimola*) tuvo una densidad de 0,9072 g/mL, viscosidad de 3,7354 mm²/s, índice de yodo de 100,48 L/100 g, calor de combustión de 39,4 kJ/g y un índice de acidez inferior al 2 %, que permiten la obtención de biodiesel (como ésteres metílicos de ácidos grasos) por transesterificación alcalina. Obtuvieron un rendimiento del 84 % de biodiesel con método de extracción Soxhlet (en aceite) y un rendimiento de 82,5 % con método de maceración, y se comparó con la Norma Europea EN 14214 mostrando características adecuadas de un biocombustible (Romero, y otros, 2013).

Investigadores optimizaron del proceso de obtención de biodiesel derivado de aceite crudo de palma africana por transesterificación con etanol. La materia prima presentó una acidez de 2,372 % y una humedad de 0,251 %, valores que, disminuyen el rendimiento. La concentración de catalizador tuvo efecto en el rendimiento, mientras que la relación etanol/aceite no tuvo efecto; pero existe interacción ambos factores. Las condiciones óptimas fueron 0,59 % de catalizador y una relación molar etanol/aceite de 6, con lo que se logró 77,21 % de rendimiento (Zuleta, Bonet, Díaz, & Bastidas, 2008).

Se evaluaron con superficie de respuesta del efecto de la temperatura y el tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel derivado de aceite de piñón. Las condiciones óptimas lograron un rendimiento máximo de 85 %, fueron a temperatura de 65 – 75 °C y un tiempo de 55 – 70 minutos. Las propiedades del biodiesel obtenido de acuerdo a las normas ASTM D6751 – 07, EN 14214 y NTP 321.003 2005, fueron el punto de inflamación: 168,0 °C, gravedad API a 15,5 °C: 36,76, viscosidad cinemática a 40 °C: 4,91 mm²/s, densidad a 15 °C: 0,846 g/mL agua y sedimentos < 0,04 % volumen, índice de cetano: 49,61, cenizas: < 0,01 % peso, residuo carbonoso: < 0,05 % peso, índice de acidez: 0,559 mg KOH/g, glicerina libre: 0,011 % peso y glicerina total: 0,212 % peso, datos que cumplen con lo establecido en dichas normas (Del Águila, Mendoncilla, & Vásquez, 2011).

Por otro lado, se realizaron estudios de la metanólisis del aceite de soja usado, ha obtenido 85 % de rendimiento de esteres, con una concentración de 1,3 % de hidróxido potásico cuando se comparó con hidróxido de sodio, a 25 °C de temperatura, en relaciones molares desde 4 : 5 hasta 9 : 1 con metanol (Tomasevic & Siler-Marinkovic, 2001).

Usando la metodología de superficie de respuesta, se encontraron los resultados con la catálisis alcalina, el porcentaje en peso de catalizador entre 0,5 y 1 %, alcanza rendimientos entre 94 y 99 % de obtención de alquilesteres (Yuan, y otros, 2008).

La conversión aumenta con el tiempo de reacción, realizo la transesterificación del aceite de cacahuete, semilla de algodón, girasol y soja con una relación molar de 6 : 1 de metanol, con un catalizador de metóxido sódico al 0,5 % a 60 °C según el autor. Después de 1 minuto se observó un rendimiento de aproximadamente el 80 % para la soja y el girasol, después de una hora la conversión era la misma para los cuatro, con un valor aproximado del 93 % (Freedman, Pryde, & Mounts, 1984).

El rendimiento de biodiesel es afectado por los niveles del factor concentración del catalizador (CC), y en menor proporción por los niveles del factor relación molar : alcohol : aceite (RMAA). Al existir interacción entre los factores, no todas las

combinaciones de los tratamientos presentan el mismo efecto en el rendimiento de biodiesel (Zuleta, Bonet, Díaz, & Bastidas, 2008).

Cuando se fija la cantidad de alcohol a utilizar, no se solubiliza en los triglicéridos a proporciones molares mayores de 3 : 1, provocando, al principio de la reacción, la existencia de tres fases, en el caso de la utilización de un catalizador sólido. La aparición de estas tres fases en el momento inicial de la reacción impide el contacto entre ambos reactivos y el catalizador (Ma & Hanna, 1999). En la reacción de transesterificación son necesarias 3 moles de alcohol por cada mol de triglicéridos. En la práctica, se utiliza siempre exceso de alcohol, la conversión de equilibrio de este proceso es usualmente baja a temperaturas moderadas (Ma & Hanna, 1999).

La presencia de ácidos grasos libres y agua produce efectos negativos como son la formación de jabón, el consumo de catalizador y la reducción de la eficacia del catalizador (Demirbas, 2007).

En un esfuerzo por obtener recursos renovables, como biocombustibles, las fuentes mejor a aprovechar es la vegetal, ya que para obtener el biocombustible se están utilizando como materia prima las fuentes oleaginosas como la del girasol, colza, etc. que estos al ser utilizados en la obtención de biodiesel generan un desequilibrio en las fuentes oleaginosas destinada al consumo humano (FAO, 2014).

2.2. Bases teóricas sobre el tema de investigación

2.2.1. Características generales de la chirimoya

a) Clasificación científica

De acuerdo a Código Internacional de Nomenclatura Botánica (C.I.N.B.) la clasificación es la siguiente (González, 2013):

Reino	: Plantae
División	: Magnoliophyta
Clase	: Magnoliopsida
Orden	: Magnoliales
Familia	: Annonaceae
Sub – familia	: Annonoideae

Género : *Annona*

Especie : *Annona cherimola*

Nombres comunes de la chirimoya: Anon (Guatemala), catuche (Venezuela), anona (El Salvador), cachimán (Cuba), chirimoya (Perú, Chile), carasol (Sudamérica).

b) Descripción de la semilla

En el centro de la pulpa contiene las semillas, son duras, ovaladas, y de un centímetro aproximadamente. Tiene un color marrón-negro muy intenso brillante. Están cubiertas por una capa dura que protege el endospermo (de color blanquinoso) del interior. Además, las semillas no son comestibles, por el motivo que son tóxicas al ser ingeridas. De hecho, se suelen utilizar como insecticidas. Las semillas pueden aprovecharse para obtener aceite el cual no es factible para la alimentación debido a su alto contenido de acetogeninas, sustancias bioactivas y citotóxicas (Ocampo, Betancur, Ortiz, & Ocampo, 2007).

c) Utilidad de la semilla de chirimoya

En su mayor parte las semillas son consideradas como desperdicios, ya que su aprovechamiento se da un porcentaje pequeño, enfocado a la farmacología. Varios estudios tienen resultados positivos que descubrieron que en el género de las anonáceas tienen un efector farmacológico beneficioso, por ejemplo, contra algunos tipos de cánceres.

- Dos nuevas acetogeninas adyacentes bis-tetrahidrofuránicas, citotóxicas, denominadas molvizarin y motrilin, han sido aisladas del extracto metanólico de las semillas de *Annona cherimolia* (Cortés, Myint, & Hocquemiller, 1991).
- Dos nuevas acetogeninas no adyacentes bis-tetrahidrofuránicas, cherimolin-2 y almunequin, han sido aisladas del extracto metanólico bioactivo de las semillas de *Annona cherimolia* (Cortés, Myint, Dupont, & Davousta, 1993).

- Efecto citotóxico de las semillas de *Annona cherimola* en cultivos de cáncer de cérvix, mama y leucemia mieloide crónica (Quispe-Mauricio, y otros, 2009).
- Se ha reportado que la *Annona cherimola* posee diversos compuestos naturales de interés biológico tales como alcaloides y acetogeninas (Chen, Chang, Pan, & Wu, 2001).

No obstante, el aprovechamiento del aceite extraído de la semilla de chirimoya, no se da en su totalidad, por tal motivo este proyecto de investigación se enfoca en dar una alternativa, como es la transformación del aceite a biodiesel para que el aprovechamiento del aceite sea al máximo, y con beneficios ambientales, o al menos a un nivel de rendimiento que sea ambientalmente amigable.

2.2.2. Aceite de semillas de chirimoya

Las semillas tienen un aceite fijo que parece dar a todas las plantas de este género las propiedades eméticas e insecticidas que poseen. Son machacadas y en tintura de alcohol son antipsóricas, con la finalidad de matar piojos, para lo cual basta lavar la cabeza con esta solución varias veces (Jaramillo Arango, 1990).

a) Características fisicoquímicas del aceite de semillas de chirimoya

En las tablas 1 y 2 se tiene los datos que son apropiados y cumplen los requerimientos para ser utilizados como fuente de materia prima para la transformación a biodiesel.

Tabla 1

Características fisicoquímicas del aceite de semillas Annona cherimola (Romero, y otros, 2013)

Análisis	Valor	Unidad
Densidad	0,9072	g/mL
Viscosidad	3,7354	mm ² /s
Índice de yodo	100,48	gl /100 g
Calor de combustión	39,4	kJ/g

Índice de acidez	< 2 %	mg KOH/g
------------------	-------	----------

Tabla 2

Análisis fisicoquímico del extracto lipídico de las semillas de Annona cherimola (Restrepo & Vinasco, 2010).

Análisis	Cantidad
% Extracto etéreo	22 ± 0,4
Índice de refracción (a 30 °C)	1.4599 ± 0,001
Índice de yodo	84,7 ± 0,8
Fósforo (ppm)	289 ± 0,9
Índice de ácidos graso (mg NaOH/g)	5,7 ± 0,2
Acidez (% ácido oleico)	4,0 ± 0,7

2.2.3. Aceites de origen vegetal de primer uso

Luego de la molienda de la planta oleaginosa, se obtiene el aceite crudo sin refinar, con el cual ya se puede elaborar biodiesel. Este aceite es más barato que el aceite refinado, pero puede contener impurezas que dificulten el proceso de producción y disminuyan la calidad del biodiesel elaborado (Castillo, 2007).

El aceite crudo, sometido a un proceso de purificación, da como resultado el aceite refinado. Este proceso aumenta el costo de producción, pero permite obtener un biodiesel de mejor calidad, libre de gomas, jabones e impurezas que podrían afectar al motor diésel que lo utilice (Acosta, 2007).

2.2.4. Característica de aceite para ser utilizado como materia prima

El requerimiento necesario que debe cumplir un aceite para ser utilizado en el proceso de transesterificación, para poder obtener biodiesel son:

Las propiedades más determinantes de la materia prima son la distribución de ácidos grasos, la acidez libre, la humedad, el contenido de materia no saponificable, la presencia de impurezas, la viscosidad, el poder calórico y el comportamiento en frío (Karmakar, Karmakar, & Mukherjee, 2010).

Para el proceso de transesterificación se debe tener en cuenta:

- La humedad de la materia prima, ya que, el agua causa saponificación de éster y consume el catalizador y reduciendo la eficacia del mismo, y en adición, la humedad tiene un efecto negativo mayor que los ácidos grasos libres. Por ello, debe ser menor que 0,06 % para asegurar una correcta reacción y así evitar la formación de jabón (Ma & Hanna, 1999).
- El contenido máximo de ácidos grasos libres debe de ser 0,5 % (CORPODIB, 2003). Un contenido de ácidos grasos libres superior tiene un efecto negativo en la eficiencia de la transesterificación (la conversión se reduce) (Zhang, Dubé, McLean, & Kates, 2003).
- El índice de acidez inferior al 2 % es un dato que revela que es un límite suficiente para permitir la obtención de biodiesel (como esteres metílicos de ácidos grasos) por la reacción de transesterificación alcalina.
- Un aceite vegetal ideal sería aquel que contenga bajo contenido de ácidos grasos saturados y bajo contenido de ácidos grasos poliinsaturados y posea alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados (Mangold, 1994).

2.2.5. Métodos de obtención de biodiesel

Los métodos que se utilizan para transformación de los aceites vegetales en carburantes son cuatro, pero el método de transesterificación es donde realmente se obtiene un verdadero biodiesel, los cuatro métodos se pueden observar en las tablas 3 y 4.

2.2.6. Etapas de la obtención de biodiesel por el método de transesterificación

2.2.6.1. Transesterificación

Los triglicéridos se separan en ésteres (biodiesel) y glicerol, por acción de un catalizador, con un alcohol, (metanol o etanol) (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).



Figura 1. Reacción global de transesterificación de un triglicérido genérico con un metanol (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).

Tabla 3

Efecto del aceite en la en la producción de biodiesel (Castro, Sevilla, & Coello, 2007)

Efectos sobre el proceso de producción	
Índice de acidez	Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones
Contenido de fosforo	Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiesel. Definen tipo de pre-
Contenido de agua	Genera hidrolisis del aceite, produciendo altos contenidos de ácidos grasos libres (AGL) y en presencia de catalizador, producción de jabones. tratamiento
Efectos sobre la calidad del biodiesel del mismo	
Índice de peróxido	Alto IP indica procesos de oxidación en marcha. Biodiesel ya en proceso de degradación oxidativa.
Índice de yodo	Alto IY puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frio.
Contenido de insolubles	Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de solidos), y mayor número de cetano (mejor calidad de combustión)
	Insolubles en el aceite resultan en insolubles en el biodiesel, que pueden causar problemas en el motor.

Tabla 4*Diferentes métodos de producción de biodiesel (Singh & Singh, 2010)*

Métodos	
Uso directo y mezcla con gasóleo	
Definición	Uso directo como combustible diésel o mezcla con gasóleo
Ventajas	Naturaleza líquida-portabilidad Contenido de calor (80% del combustible diésel) Fácilmente disponibles. Renovable
Desventajas	Mayor viscosidad Baja volatilidad Reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas Formación de coque
Problemas de utilización en motores	Depósitos de carbono Formación de un anillo de lubricación adherente en el cilindro de los motores Espesantes y gelificantes del aceite lubricante
Microemulsiones	
Definición	Microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diésel Nº 21
Ventajas	Microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150 nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles Buena pulverización durante la combustión Viscosidades de combustible más bajas
Desventajas	Menor número de cetano Bajo contenido de energía
Problemas de utilización en motores	Combustión incompleta Formación de depósitos de carbón pesados Aumento de la lubricación del aceite
Craqueo térmico (Pirólisis)	
Definición	Conversión de cadenas largas y sustancias saturadas (base de la biomasa) en biodiesel por medio de calor
Ventajas	Químicamente similar a los derivados de petróleo, gasolina y diésel
Desventajas	Uso intensivo de energía durante el craqueo, por lo tanto mayores costes
Transesterificación	
Definición	Reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerina
Ventajas	Renovable Mayor número de cetano Menos emisiones Alta eficiencia de combustión
Desventajas	Eliminación de subproductos (glicerina y aguas residuales)

El proceso global implica una secuencia de tres reacciones reversibles en serie consecutivas.

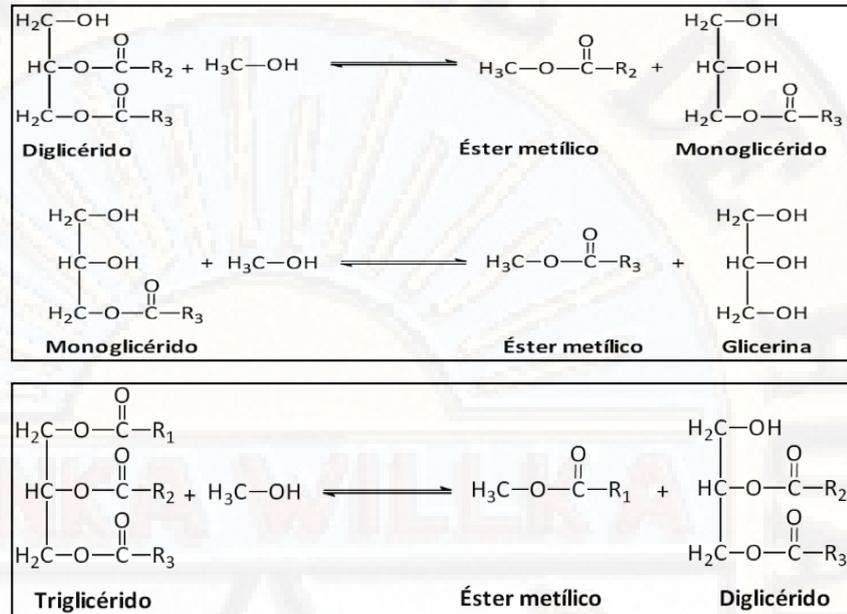


Figura 2. Etapas de la reacción de transesterificación de un triglicérido (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).

Primero, los triglicéridos se obtienen del diglicérido, segundo, del diglicérido se obtiene el monoglicérido y tercero, de los monoglicéridos la molécula de glicerol se convierte en glicerina. Durante el proceso descrito, se liberan tres moléculas de ésteres alcohólicos, es decir, tres moléculas de biodiesel. La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3 : 1; pero dado el carácter reversible de la reacción, el alcohol en exceso es recomendable para desplazar la reacción hacia el producto deseado (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).

La reacción de transesterificación es donde los aceites y/o grasa reaccionan con alcoholes de bajo peso molecular (alcohólisis) en presencia de un catalizador adecuado. Básicamente la reacción consiste en el desplazamiento del alcohol (el glicerol) de la estructura del triglicérido mediante la incorporación de otro alcohol de cadena corta, este desplazamiento supone la separación de las tres moléculas de ácidos grasos que forman el triglicérido, quedando estas como

esteres metílicos (EM) si el alcohol utilizado fuera metanol, esterés etílicos (EE) si fuera etanol.

2.2.6.2. Catálisis de la reacción de transesterificación

La cinética de la transesterificación de triglicéridos se ve favorecida al elevar la temperatura del medio de reacción, por ello, se suelen utilizar como temperatura de reacción la de ebullición del alcohol utilizado a presión atmosférica, en el caso del metanol las máximas temperaturas de trabajo suelen rondar los 60 a 65 °C pese a ello, la velocidad de la reacción sigue siendo baja, por lo que se precisa de la presencia de un catalizador que acelere la reacción.

Los catalizadores se pueden clasificar en tres tipos, homogéneos, heterogéneos y enzimáticos dentro de los primeros y el segundo se diferencia tanto ácido como básico presentando características diferentes y siendo favorecidos cada uno por diferentes condiciones de reacción (Leung, Wu, & Leung, 2010).

2.2.6.3. Catálisis homogénea básica

Los catalizadores homogéneos son aquellos que son solubles en los alcoholes utilizados para la reacción de transesterificación. Concretamente los catalizadores homogéneos básicos suelen ser sustancias con carácter básico fuerte, el mecanismo de la reacción de transesterificación cuando se usa este tipo de catalizadores y metanol es la siguiente (Balat & Balat, 2010).

El paso previo, al mezclar la sustancia básica con el metanol se produce la formación de ion metóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo de la molécula del triglicérido genera un intermedio tetraédrico a partir del cual se obtendrá el éster metílico y el correspondiente anión del diglicérido. Este último desprotona el catalizador logrando la regeneración de la especie activa que podrá volver a reaccionar con una segunda molécula de alcohol y

comenzar otro ciclo catalítico. Los diglicéridos se convertirán en monoglicéridos y estos a glicerina siendo el mismo mecanismo.

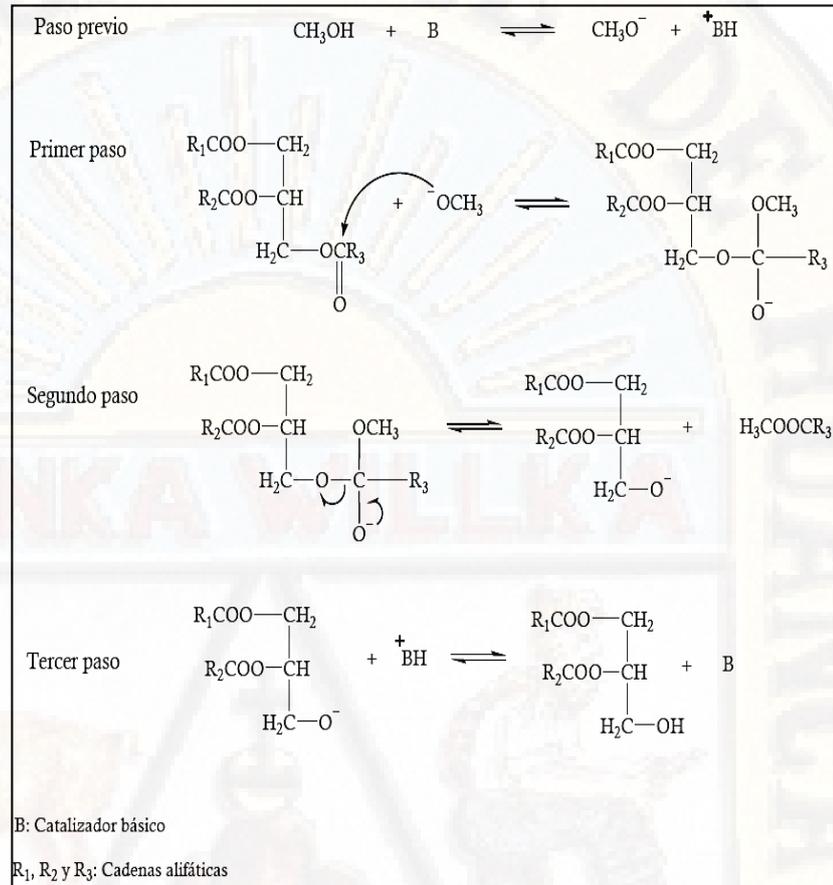


Figura 3. Mecanismo de la reacción de transesterificación de un triglicérido genérico con metanol catalizada por una sustancia básica (Balat & Balat, 2010).

La utilización de hidróxidos como catalizadores genera una pequeña cantidad de agua en la reacción de este con el alcohol, para evitar este fenómeno se puede utilizar directamente los metóxido de potasio y sodio. Con estos catalizadores se evita el paso previo descrito en el mecanismo de la figura 3 evitando así la formación de cierta cantidad de agua. Sin embargo, con estos compuestos es necesario mayor cuidado pues son muy hidrosfílicos, tóxicos e inflamables, además de ser más costosos.

2.2.6.4. Decantación o separación de fases

Al final de la reacción existen dos productos principales glicerina y ester. Estos dos productos tienen densidades diferentes. Los ester tienen densidades de orden $0,83 \text{ g/cm}^3$, mientras que el glicerol tiene una densidad de orden de $1,05 \text{ g/cm}^3$ o más. La densidad de la fase de glicerol depende de la cantidad de alcohol, agua y catalizador que contenga. Esta diferencia de densidad es suficiente para que las fases puedan ser separadas por gravedad en un decantador. La glicerina arrastra consigo la mayor parte del jabón, catalizador y alcohol (Van Gerpen, Shanks, & Pruszko, 2004).

2.2.6.5. Lavado del biodiesel

Después de la decantación los ester deben ser lavados para remover vestigios de catalizador, de jabón y de glicerol libre y ligado, el lavado se realiza por aspersión de agua templada (50 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$). La aspersión debe ser tal, que no promueva la agitación para prevenir la formación de emulsión. La utilización de agua levemente ácida elimina contaminaciones de calcio y magnesio, además de traza de hierro y cobre, que disminuyen la estabilidad de combustible (Van Gerpen, Shanks, & Pruszko, 2004). Esta operación se realiza 3 veces con la finalidad de separar las trazas de glicerina, y otras impurezas presentes en el biodiesel, se agrega agua al 20 % del peso del biodiesel y se procede a lavar lentamente para evitar la formación de jabones. El agua se debe depositar en una trampa de grasa para evitar la contaminación de la misma por el desagüe (Echeverría Trujillo, Rengifo Gonzales, & Valles Ramírez, 2013).

2.2.6.6. Secado

Por último, el biodiesel sufre un proceso de secado antes de ser enviado para almacenamiento. En algunos sistemas industriales, se procede aun a la destilación del biodiesel con vista a la obtención de un producto de mayor pureza (CORPODIB, 2003). El proceso de secado, se lleva a

cabo a 90 °C en un tanque de secado por un tiempo de 15 minutos, con la finalidad de eliminar el contenido de agua presente en el biodiesel (Echeverría Trujillo, Rengifo Gonzales, & Valles Ramírez, 2013).

2.2.7. Variables que afectan al proceso de transesterificación

El proceso de transformación de aceite a biodiesel se basa en el proceso de transesterificación, en la cual se resaltan variables más relevantes (Ma & Hanna, 1999).

- Materia prima.
- Temperatura de la reacción.
- Relación molar alcohol: aceite vegetal.
- Tipo y cantidad del catalizador.
- Velocidad de agitación.

Las variables a evaluar en el presente proyecto de investigación se describen a continuación:

1. Acidez y humedad

Los contenidos de ácidos grasos y de humedad son los parámetros determinantes de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Para que se realice la reacción completa se necesita un valor de ácidos grasos libres, del inglés Free Fatty Acid (FFA), menor al 3 %. Cuanta más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión. Además, tanto el exceso como la deficiencia de catalizador pueden producir la formación de jabón, la humedad disminuye el rendimiento de la reacción, pues que el agua reacciona con los catalizadores formando jabones (Dorado, Ballesteros, López, & Mittelbach, 2004).

2. Tipo de catalizador y concentración

La transesterificación de los triglicéridos requiere la presencia de un catalizador adecuado. Los catalizadores utilizados son clasificados de la siguiente manera:

- a) *Catalizadores alcalinos*: entre los que se encuentra el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metilato de sodio (NaOMe).

b) *Catalizadores ácidos*: tenemos el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico.

c) *Catalizadores enzimáticos*: lipasas.

d) *Catalizadores heterogéneos*: catalizadores en fase sólida.

Catalizadores alcalinos, en este tipo de catalizadores es muy importante que los catalizadores se mantengan en un estado anhidrido.

Catalizadores ácidos, en este caso se requieren cantidades de alcohol mayores de que catálisis básicas, para alcanzar el mismo porcentaje de conversión, en el mismo tiempo de reacción (Meher, Vidya, & Naik, 2006).

Hidróxido de sodio (NaOH). El NaOH viene en forma de cristales que deben ser disueltos en alcohol antes de la transesterificación. Es caustico e irritante, higroscópico (adsorbe humedad del medio ambiente), lo cual hace que los cristales se peguen entre si y sean más difíciles de manipular, y además reduce su eficacia. La reacción con el alcohol es exotérmica (genera calor) y el tanque donde se realiza esta disolución debe mantenerse refrigerado para evitar que se evapore el alcohol. Esto causa pérdidas de este insumo, riesgo de incendio y daños al que lo manipula (Vértiz Díaz, 2009).

3. Relación molar de alcohol-aceite y tipo de alcohol

Los alcoholes usados para la reacción de transesterificación deben ser alcoholes de cadena corta como son metanol, etanol, propanol o butanol. Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los que se utilizan con más frecuencia. El metanol puede reaccionar a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos, y por su bajo costo es el más utilizado. En adición, disuelve fácilmente los catalizadores alcalinos (Leung, Wu, & Leung, 2010). La realización de pruebas con motores ha demostrado que los ésteres metílicos aportan una potencia ligeramente superior a los ésteres etílicos (Bozbas, 2008).

La relación molar alcohol: aceite no afecta el índice de acidez, de saponificación y de iodo de los ésteres alquílicos. Sin embargo, los valores

elevados de la relación molar alcohol: aceite podría interferir en la separación de la glicerina debido a un aumento en la solubilidad, disminuyendo la conversión de los ésteres. La relación molar alcohol: aceite es asociada al tipo de catalizador empleado.

4. Efecto del tiempo y temperatura

La temperatura influye en la transesterificación y rendimiento de biodiesel. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Algunos autores señalan que, el aumento de la temperatura de reacción por encima del nivel óptimo, disminuye la conversión en biodiesel porque aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol (Leung, Wu, & Leung, 2010).

La reacción de transesterificación es llevada a cabo en torno al punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad del metanol en el aceite, originando una mayor velocidad de reacción. También se ha de tener en cuenta que dicho aumento de la temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria (Saraf & Bruno, 2007).

La transesterificación se puede producir a diferentes temperaturas, dependiendo del tipo de aceite. En el caso de aceite refinado con metanol (6:1) al 1 % NaOH, la reacción se estudió a tres temperaturas diferentes. Después de 6 minutos los rendimientos fueron 94 %, 87 % y 64 % para temperaturas de 60, 45 y 32 °C, respectivamente. Después de una hora la formación del éster era idéntica para 60 y 45 °C y ligeramente menor para 32 °C.

2.2.8. Características de calidad del biodiesel

Tabla 5

Especificaciones de la norma europea EN 14214:2013 V2 para biodiesel (Sánchez Sánchez, 2015).

Ensayo	Unidades	Límites		Norma
		Mínimo	Máximo	
Contenido en esteres metílicos	%	96,5	-----	prEN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	-----	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,50	-----	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-----	ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-----	10,0	prEN 20846
Residuos carbonosos	%	-----	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano	-----	51,0	-----	EN ISO 5165
Contenido de cenizas de sulfatos	%	-----	0,02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	-----	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-----	24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación		Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	Horas	6,0	-----	prEN 14112
Valor ácido	mg KOH/g muestra	-----	0,50	prEN 14104
Índice de yodo	g/100 g muestra	-----	120	prEN 14111
Metiléster linoleico	%	-----	12,0	prEN 14103
Metiléster poliinsaturados	%	-----	1	-----
Contenido de metanol	%	-----	0,20	prEN 14110
Contenido en mono glicéridos	%	-----	0,80	prEN 14105
Contenido en di glicéridos	%	-----	0,20	prEN 14105
Contenido de triglicéridos	%	-----	0,20	prEN 14105
Glicerina libre	%	-----	0,02	prEN 14105
Glicerina total	%	-----	0,25	prEN 14105
Metales grupo I (Na+K)	mg/kg	-----	5,0	prEN 14108/14109
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-----	5,0	prEN 14538
Contenido de fosforo	mg/kg	-----	10,0	prEN 14107
POFF	°C	-----	Según época y país	EN 116

Tabla 6

Especificaciones del biodiesel (B100) (NTP 321.125:2008, 2008).

Propiedad	Método de ensayo (a)	Biodiesel B100	Unidades
Contenido de calcio y magnesio, combinado	EN 14538	5 Max.	ppm ($\mu\text{g/g}$)
Punto de inflamación (copa cerrada)	ASTM D 93	93 min.	$^{\circ}\text{C}$
Control de alcohol (uno de los siguientes debe ser cumplido)			
Contenido de metanol	EN 14110	0,2 Max.	% volumen
Punto de inflamación	ASTM D 93	130,0 min.	$^{\circ}\text{C}$
Agua y sedimento	ASTM D 2709	0,050 Max.	% volumen
Viscosidad cinemática a 40 $^{\circ}\text{C}$	ASTM D 445	1,9 – 6,0 (b)	mm^2/s
Ceniza sulfatada	ASTM D 874	0,020 Max.	% masa
Azufre (c)	ASTM D 5453	0,0015 Max. (15)	% masa (ppm)
Corrosión de la lámina de cobre	ASTM D 130	N $^{\circ}$ 3	-----
Número de cetano	ASTM D 613	47 min	-----
Punto nube	ASTM D 2500	Reportar (d)	$^{\circ}\text{C}$
Residuo de carbón (e)	ASTM D 4530	0,050 Máx.	% masa
Número de acidez	ASTM D 664	0,50 Máx.	mg KOH/g
Glicerina libre	ASTM D 6584	0,020 Máx.	% masa
glicerina total	ASTM D 6584	0,240 Máx.	% masa
Contenido de fosforo	ASTM D 4951	0,001 Máx.	% masa
Temperatura de destilación			
Temperatura del 90% de recuperado equivalente a presión atmosférica	ASTM D 1160	360 Máx.	$^{\circ}\text{C}$
Contenido de sodio y potasio, combinado	EN 14538	5 Máx.	ppm ($\mu\text{g/g}$)
Estabilidad a la oxidación	EN 14112	3 min.	horas

El tiempo necesario para alcanzar altas conversiones depende del tipo de catalizador utilizado. Cuando se utiliza catalizadores químicos se pueden lograr conversiones completas en 30 minutos de reacción. Con catalizadores enzimáticos y solventes orgánicos la reacción puede alcanzar una conversión máxima en 5 horas. Utilizando enzimas en fluidos

presurizados se pueden obtener conversiones completas con 2 horas de reacción (Demirbas, 2007). Estos resultados dependen de las condiciones de reacción (temperatura, cantidad de catalizador, etc.) y de los materiales y reactivos utilizados.

La calidad de los combustibles determina el funcionamiento y la vida útil de los motores. En el caso del biodiesel, se han establecido unas normas estandarizadas que aseguran los mínimos de calidad del combustible. En la Unión europea (UE), la norma a cumplir es la norma europea (EN 14214:2013 V2) que establece las especificaciones para los esteres metilo (Tabla 5). Para el estado peruano es la norma técnica peruana de especificación de biocombustibles; biodiesel (NTP. 321.125-2008) (Tabla 6).

2.2.9. Propiedades de biodiesel obtenido a partir del aceite de semillas de chirimoya

En la tabla 7 se muestran las principales propiedades físico-químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite que fue obtenido por dos métodos (Soxhlet y maceración) de semillas de chirimoya y su comparación con la norma europea EN 14214.

2.2.10. Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de energía que libera la unidad de masa de combustible al ser oxidado (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997).

Tabla 7*Pruebas de calidad del biodiesel de Anona cherimola (Romero, y otros, 2013)*

Determinación	Biodiesel obtenido del aceite de (<i>Annona cherimola</i>)		
	A partir del aceite		Norma europea en 14214
	Soxhlet	Maceración	Limites
Densidad relativa 20°C (kg/m ³)	0,8802 ± 0,0002	0,8789 ± 0,0005	a 15°C 860 – 900
Índice de acidez (mg KOH/g biodiesel)	0.4640 ± 0.0011	0,4765 ± 0,0244	Máx. 0,50
Índice de yodo (gl/100 g biodiesel)	100.5219 ± 0.0914	102,8998 ± 2,5688	Máx. 120
Calor de combustión (kJ/g biodiesel)	40,0719 ± 0,1417	39,8909 ± 0,0507	-----
Viscosidad 40°C (mm ² /s)	-----	3,7354	3,5 – 5,0
Densidad relativa 40°C (kg/m ³)	-----	0,8621	a 15°C 860 – 900

2.3. Bases conceptuales

2.3.1. Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible generado a partir de aceites vegetales y/o grasas animales para uso en motores de combustión interna de ciclo diésel, sin que sea necesaria la modificación del motor (López, 2007). El biodiesel es un combustible compuesto por esteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites y grasas vegetales o animales, designado B100 (NTP 321.125:2008, 2008). La ASTM (American Standars For Testing And Materials) lo define como “esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplean en los motores de ignición de compresión (motores diésel) o en caldera de calefacción”. Este combustible puede utilizarse puro (B100, conocido como “gasoil verde”), o en mezclas de diferentes concentraciones con el diésel del,

petróleo, la mezcla más utilizada en nuestros días es el 20 %, es decir 20 partes de éter vegetal y 80 partes de petrodiesel. Cuando se utiliza como aditivo sus concentraciones normalmente no superan el 5 % (Stratta, 2000; Demirbas, 2007).

Uno de los principales beneficios del biodiesel es su bajo contenido de azufre y que, debido a la presencia de oxígeno en su composición química, su combustión es más completa, reduciendo la emisión de estas partículas, monóxido de sodio e hidrocarburos no quemados, entre otros contaminantes (Larosa, 2001). Además de ofrecer una alternativa al cambio climático, también durante su proceso de producción se produce un sub producto altamente valorado, como es el caso de la glicerina, la cual luego de su purificación puede ser utilizada, en múltiples usos, en la industria farmacéutica y cosmética, donde cuenta con gran demanda (Castro, Sevilla, & Coello, 2007).

2.3.2. Biocombustible

Los biocombustibles son aquellos producidos a partir de la biomasa y que son considerados, una energía renovable (Deza & Saife, 2013). Los biocombustibles son orgánicos primarios y/o secundarios derivados de la biomasa, Estos pueden ser sólidos, gaseosos o líquidos (FAO, 2014).

2.3.3. Materias primas para la producción de biodiesel

Muchos estudios han dado a conocer la variedad de materias primas que se pueden emplear en la obtención de biodiesel, las cuales pueden clasificarse de la siguiente manera:

5. Aceites vegetales

- *Aceite de semillas oleaginosas:* colza, girasol, raps, soja y coco.
- *Aceite de frutos oleaginosos:* palma y piñón.
- *Aceite de semillas oleaginosas alternativas:* *Brassica carinta*, *Camelina sativa*, *Pogianus*.
- *Aceite de semillas oleaginosas modificadas genéticamente:* aceite de girasol de alto oleico.
- *Aceites reciclado e cocina.*

6. Grasa animales: sebo de distintas calidades

Además, la norma europea (EN 14214:2013 V2) determina que cualquier fuente de triglicéridos de origen animal o vegetal, incluyendo aceites de fritura usados, puede ser usada para la obtención de biodiesel.

2.4. Definición de términos

Transesterificación

Proceso al que se somete al aceite para reemplazar el glicerol por un alcohol simple, como el metanol o el etanol, de forma que se produzcan ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (Vértiz Díaz, 2009).

Éster

Resultado de la reacción entre los ácidos grasos y los alcoholes. Los ésteres más comúnmente encontrados en la naturaleza son las grasas, que son ésteres de glicerina y ácidos grasos, oleico (Zuleta, Bonet, Díaz, & Bastidas, 2008).

Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador (Vértiz Díaz, 2009).

Alcohol metílico o metanol

Es un líquido ligero, incoloro, inflamable y altamente tóxico. Su fórmula química es CH_3OH . Puede usarse como insumo alcohol, al 95 % de pureza, para la elaboración de biodiesel. La reacción química, que se da como parte del proceso de producción, es más rápida y fácil de desarrollar que, con el etanol, teniendo un menor precio de venta en el mercado peruano (Castillo, 2007). El punto de ebullición del metanol es de $65,5\text{ }^\circ\text{C}$ (Darnoko & Cheryan, 2000).

Glicerina

Es un líquido orgánico, de sabor dulce, incoloro, espeso y viscoso, también denominado 1, 2,3 propanotriol o glicerol, Su punto de ebullición lo alcanza a una temperatura de $290\text{ }^\circ\text{C}$, momento en que se descompone (NTP 321.125:2008, 2008).

Ácidos grasos libres

Los ácidos grasos libres (AGL) son los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que están presentes en las grasas o aceites, pero no están conectados a la estructura de la glicerina. Mayor cantidad de ácidos grasos libres conduce a mayor índice de acidez (Vértiz Díaz, 2009).

2.5. Hipótesis

Se planteó la siguiente hipótesis:

Existe influencia en el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).

2.6. Variables

2.6.1. Variables independientes

- Temperatura de transesterificación
- Concentración del catalizador de transesterificación
- Relación molar de alcohol : aceite de transesterificación
- Tiempo de transesterificación

2.6.2. Variables dependientes

- Rendimiento del biodiesel
- Poder calórico
- Características fisicoquímicas:
 - Viscosidad cinemática a 40 °C
 - Residuo de Carbón Conradson
 - Cenizas sulfatadas

2.7. Operacionalización de variables

Tabla 8

Definición operativa de variables e indicadores

Nominación	Definición operativa	indicadores
Independiente	Temperatura de transesterificación	°C
	Concentración del catalizador de transesterificación	% de concentración
	Relación molar de alcohol : aceite de transesterificación	mol
	Tiempo de transesterificación	min
Dependiente	Rendimiento del Biodiesel	% de rendimiento
	Poder calórico	cal/g
	Características fisicoquímicas	
	- Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s
	- Residuo de Carbón Conradson	%
- Cenizas sulfatadas	%	

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

3.1. Ámbito temporal y espacial

Las etapas de la investigación se realizaron en diferentes lugares: la etapa de recolección de las pepas de chirimoya se realizó en la ciudad de Acobamba, región Huancavelica, la etapa de extracción de aceite y obtención de biodiesel se desarrolló en el instituto nacional de innovación agraria (INIA) en la estación experimental el porvenir, del distrito de Juan Guerra de la Región San Martín, la etapa de caracterización fisicoquímica se realizó su análisis en el Laboratorio de Energías Renovables (LER) de la Universidad Nacional Agraria la Molina (UNALM) de la ciudad de Lima.

Ubicación política

Distrito : Acobamba
Provincia : Acobamba
Región : Huancavelica

Ubicación geográfica

Latitud Sur : 12° 50' 30"
Longitud Oeste : 74° 33' 42,2"
Altitud : 3417 m.s.n.m.

3.2. Tipo de Investigación

La investigación es de tipo aplicada (Hernández Sampieri, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2013).

3.3. Nivel de Investigación

El nivel es experimental (Hernández Sampieri, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2013).

3.4. Población, muestra y muestreo

La población utilizada para la presente investigación fue de 50 kg de semillas de chirimoya. La muestra es la cantidad de 30 litros de aceite extraídos de las pepas de chirimoya. Se realizó un muestreo al azar.

3.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

3.5.1. Método de investigación

Método científico - experimental cuyo procedimiento consiste en la investigación experimental y práctica evaluando el efecto de las variables en el proceso de transesterificación que mejoren el rendimiento del biodiesel.

3.5.2. Diseño de investigación

El diseño de investigación es experimental, para lo cual se utilizó el Diseño Compuesto Central Rotacional (DCCR) para lograr optimizar el rendimiento de biodiesel; del siguiente tipo DCCR $2^n + 2*n + pc$; de la Metodología Superficie Respuesta (MRS) para determinar los niveles óptimos de las variables en la operación de transesterificación, la codificación de es la siguiente:

Tabla 9

Niveles de factores a evaluar

Variables	-2	-1	0	1	2
Concentración de catalizador	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Temperatura	50	54	58	62	65
Relación molar alcohol : aceite (RMAA)	16	17	18	19	20
Tiempo	40	52	65	78	90

Las corridas obtenidas con el software Minitab versión 16, es la siguiente:

Los datos se recolectaron principalmente para controlar las variables independientes, y tomar datos de la reacción de transesterificación cuyo resultado se midió en términos de rendimiento.

Tabla 10

Valores codificados del diseño compuesto central rotatorio (CCRD) con cuatro variables independientes y una variable respuesta

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₂
	Concentración de Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Relación Molar (mol/mol)	Tiempo (min)	Rendimiento de biodiesel (%)	Poder calórico (MJ/kg)
1	-1	-1	-1	-1	Y _{1.1}	Y _{2.1}
2	1	-1	-1	-1	Y _{1.2}	Y _{2.2}
3	-1	1	-1	-1	Y _{1.3}	Y _{2.3}
4	1	1	-1	-1	Y _{1.4}	Y _{2.4}
5	-1	-1	1	-1	Y _{1.5}	Y _{2.5}
6	1	-1	1	-1	Y _{1.6}	Y _{2.6}
7	-1	1	1	-1	Y _{1.7}	Y _{2.7}
8	1	1	1	-1	Y _{1.8}	Y _{2.8}
9	-1	-1	-1	1	Y _{1.9}	Y _{2.9}
10	1	-1	-1	1	Y _{1.10}	Y _{2.10}
11	-1	1	-1	1	Y _{1.11}	Y _{2.11}
12	1	1	-1	1	Y _{1.12}	Y _{2.12}
13	-1	-1	1	1	Y _{1.13}	Y _{2.13}
14	1	-1	1	1	Y _{1.14}	Y _{2.14}
15	-1	1	1	1	Y _{1.15}	Y _{2.15}
16	1	1	1	1	Y _{1.16}	Y _{2.16}
17	-2	0	0	0	Y _{1.17}	Y _{2.17}
18	2	0	0	0	Y _{1.18}	Y _{2.18}
19	0	-2	0	0	Y _{1.19}	Y _{2.19}
20	0	2	0	0	Y _{1.20}	Y _{2.20}
21	0	0	-2	0	Y _{1.21}	Y _{2.21}
22	0	0	2	0	Y _{1.22}	Y _{2.22}
23	0	0	0	-2	Y _{1.23}	Y _{2.23}
24	0	0	0	2	Y _{1.24}	Y _{2.24}
25	0	0	0	0	Y _{1.25}	Y _{2.25}
26	0	0	0	0	Y _{1.26}	Y _{2.26}
27	0	0	0	0	Y _{1.27}	Y _{2.27}
28	0	0	0	0	Y _{1.28}	Y _{2.28}
29	0	0	0	0	Y _{1.29}	Y _{2.29}
30	0	0	0	0	Y _{1.30}	Y _{2.30}

Tabla 11*Técnicas e instrumentos de recolección de datos*

Técnicas	Instrumentos	Recolección de datos
Recolección de información	Libros, tesis y revistas	- Características del aceite de chirimoya.
Control de variables del proceso.	Instrumentos y equipos de laboratorio	- Tiempo - Temperatura - Relación molar alcohol : aceite
Análisis fisicoquímico del biodiesel	Equipos de laboratorio	- Viscosidad cinemática - Residuos de carbón conradson - Cenizas sulfatadas
Determinación del rendimiento de biodiesel	Balance de materia	- % de rendimiento.
Análisis del poder calórico	Calorímetro.	- Cantidad de poder calórico

3.5.3. Procedimiento de obtención del biodiesel

La recolección de datos se realizó durante el proceso de transesterificación y al final se procederá al registro de información, después del proceso de la obtención del biodiesel se determinó las características de calidad, del proceso donde se obtuvo un mayor rendimiento. En la primera etapa se procedió a la extracción del aceite de semillas de chirimoya mediante el siguiente diagrama de flujo.

Descripción del diagrama de flujo de obtención de aceite

Secado: Las semillas de chirimoya se sometieron a la operación de deshidratado en estufa hasta un porcentaje de humedad de < 7 %.

Prensado: el aceite se extrae mecánicamente con un tornillo sin fin graduada a la velocidad de 24 revoluciones por minuto, la maquinaria que se utilizó es la (prensa KEK – Poo20).

Decantación: se dejó sedimentar por 1 día, hasta observar la separación de fases.

Filtrado: se filtró en una prensa filtro.

Secado: se secó mediante una estufa a temperatura de 70 °C. Se realizó un análisis fisicoquímico al aceite extraído, enfocado al uso como materia prima para la obtención del biodiesel y su balance de materia. En la segunda etapa se procedió a la obtención de biodiesel a partir del aceite extraído de las semillas de chirimoya.

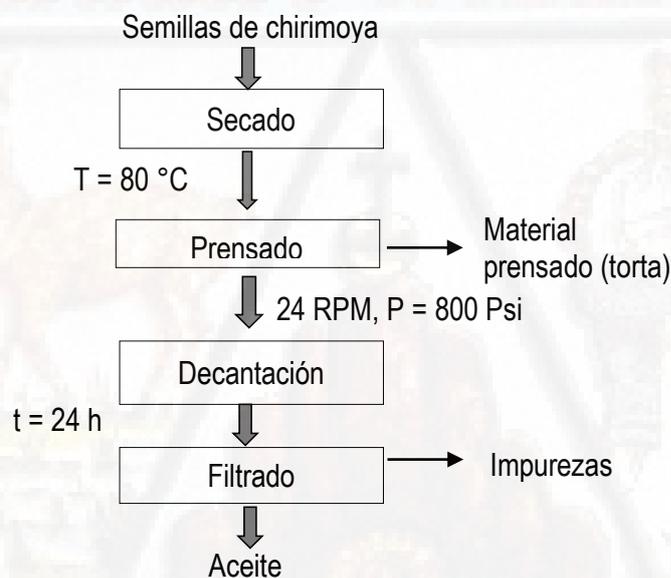


Figura 4. Diagrama de flujo de obtención de aceite de semillas de chirimoya (*Annona cherimola*).

Descripción del diagrama de flujo de obtención de biodiesel

En el proceso de transesterificación se trabaja con los datos de las variables codificadas en el software Minitab v.16. Al finalizar en proceso se determinó las variables con las que se obtuvieron un mayor rendimiento del biodiesel para ser evaluadas por la metodología superficie respuesta.

Transesterificación: En esta operación se procede al mezclado en un reactor, mezcla de hidróxido de sodio con metanol la cual se adiciona al aceite, esta mezcla es en agitación constantes controlan las variables de estudio de la operación (tiempo, temperatura y relación molar alcohol : aceite).

Decantación: Se separan las fases en un tanque, en la cual se observa en la parte inferior la glicerina y la parte superior el biodiesel, por un tiempo de 24 h.

Lavado: Se lava con agua, para remover partículas groseras (ceras).

Secado: Se seca en una estufa a temperatura de 90 °C, en un tiempo de 1 hora aproximadamente.

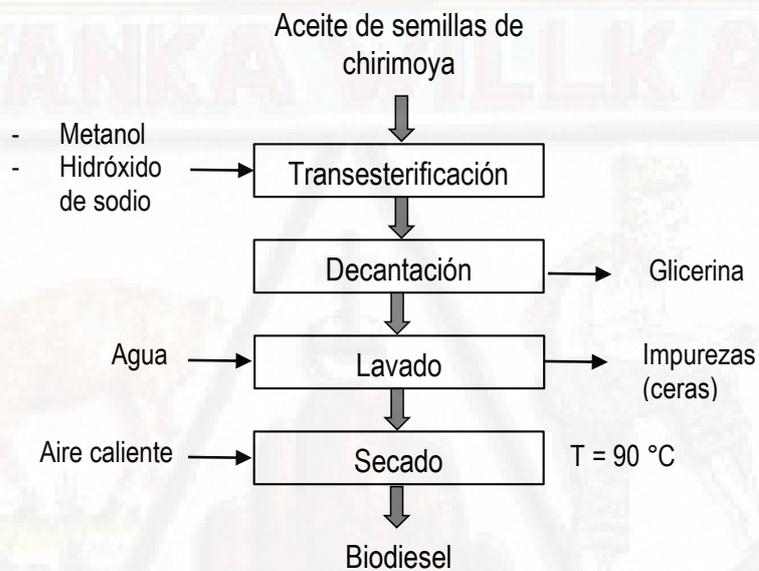


Figura 5. Diagrama de flujo de obtención de biodiesel a partir de aceite de semillas de chirimoya (*Annona cherimola*).

3.5.4. Rendimiento

El rendimiento de proteína aislada se calculó con la siguiente fórmula:

$$\eta = \frac{\text{peso de biodiesel}}{\text{peso de aceite de chirimoya}} \times 100$$

3.5.5. Poder calorífico medio

Se determinó mediante el método establecido por la norma ASTM-D240:

- a) Se toma con una pinza para crisol una cápsula tarada.
- b) Se coloca en la cápsula de 0,9 a 1 g de muestra.
- c) Se coloca la cápsula en la canasta de la tapa de la bomba y poner 10 cm de alambre de platino en los agujeros de la canasta, de modo que un poco de alambre quede dentro de la muestra, pero sin tocar las paredes de la cápsula.
- d) Se añadió 2 mL de agua destilada en la bomba.
- e) Se cierra la bomba herméticamente.
- f) Se verifica que la válvula de purga esté cerrada.
- g) Se coloca la bomba en el soporte y conectar en el cilindro de oxígeno.
- h) Se abre la válvula de paso de oxígeno y cerrarla cuando la presión se encuentre en 30 PSI.
- i) Se coloca la bomba en un recipiente metálico con agua.
- j) El recipiente metálico con la bomba, introducirlo en el calorímetro adiabático.
- k) Se nivela la temperatura del calorímetro y del baño del recipiente metálico hasta una temperatura de 24,1 a 24,2 °C. Nivelar la temperatura del calorímetro usando el control que posee este equipo. Haciendo pasar agua caliente o fría según los requerimientos. la temperatura del recipiente metálico se nivela con la adición manual de agua caliente o fría.
- l) Una vez nivelada la temperatura, se conecta el circuito de ignición y observar que se prenda la luz del equipo cuando se produzca ignición.
- m) Se observa el ascenso progresivo de la temperatura producida por la ignición, tomando la precaución de que este ascenso de temperatura se nivele con la temperatura del calorímetro. Se registra como dato la temperatura más alta que se ha alcanzado.
- n) Se saca la bomba del recipiente metálico y del calorímetro. Se enfría con agua, abrir la válvula de la bomba de purga de CO₂.
- o) Se abre la bomba y retirar la cápsula y ésta colocarla en un vaso de precipitación.

- p) Se mide la longitud final del alambre.
- q) Se lava la bomba con agua destilada. El lavado se realiza en un vaso de precipitación hasta que alcance los 400 mL de líquido.
- r) Se toma 40 mL de agua de lavado y adicionar media gota de anaranjado de metilo y titular con carbonato de sodio (0,0725 M) hasta el cambio de coloración. Se registra el volumen de titulación.

Cálculos:

$$PCB = \frac{W\Delta T - C_1 - C_2 - C_3}{\text{Peso de muestra (g)}}$$

Donde:

W: constante del calorímetro (2432 kcal/ °C)

ΔT : diferencia de temperatura

C₁: volumen de titulación (mL)

C₂: longitud alambre consumido (mm).

C₃: porcentaje de sólidos en la muestra.

3.5.6. Análisis físico del biodiesel

Los análisis que se realizarán en el desarrollo del presente proyecto de investigación referente al biodiesel de mayor rendimiento (NTP 321.125:2008, 2008).

Viscosidad cinemática

El procedimiento de determinación según ASTM D-445 es el siguiente:

- Caliente el recipiente original, en un Baño María, a 60 ± 2 °C durante una hora.
- Se agita completamente la muestra con una varilla apropiada de longitud suficiente como para que llegue al fondo del recipiente. Continúe agitando hasta que no que nada de suciedad o cera pegada a la varilla.
- Se tapa herméticamente el recipiente, y agitar vigorosamente durante 1 minuto para completar la mezcla.

- d. La muestra debe ser lo suficientemente fluida como para facilitar su agitación y movimiento.
- e. Se vierte una cantidad suficiente de muestra para llenar los dos viscosímetros en un recipiente de vidrio de 100 mL con la tapa retirada.
- f. Se sumerge durante 30 minutos el matraz en el baño de agua hirviendo.
- g. Se retire el recipiente del baño, con la tapa cerrada herméticamente, y se agita durante 60 s.
- h. Se carga el viscosímetro de la manera establecida en el diseño del equipo, la misma que deberá estar de conformidad con la empleada en el momento en que se calibra el equipo. Si la muestra contiene partículas sólidas, realice el filtrado durante la carga a través de un filtro (75- μm).
- i. Se deja que el viscosímetro cargado siga en el baño por un tiempo suficiente para que alcance la temperatura de ensayo.
- j. Treinta minutos deben ser suficientes excepto para los productos con elevadas viscosidades cinemáticas.
- k. Luego, con la muestra fluyendo libremente, mida, en segundos, dentro de 0,1 s, el tiempo requerido para que el menisco pase cronométricamente desde la primera marca a la segunda.
- l. De las dos medidas de tiempo de flujo, se calcula dos valores determinados de la viscosidad cinemática.

Se calcula cada determinación del valor de la viscosidad cinemática, ν , a partir del tiempo de flujo medido, t , y la constante del viscosímetro, C , con la siguiente ecuación:

$$\nu_{12} = C \cdot t_{12}$$

Donde:

ν_{12} = determinación del valor de la viscosidad cinemática para ν_1 y ν_2 , respectivamente, mm^2/s ,

C = constante de calibración del viscosímetro, (mm^2/s), y

t = medida del tiempo de flujo para t_1 y t_2 , respectivamente, s.

Residuo de Carbón Conradson

El procedimiento es el siguiente, según la norma ASTM D-189:

- a) Se agita bien la muestra a probar, primero calentando a $50 \pm 6 \pm 10$ ° C durante 0,5 h cuando sea necesario para reducir su viscosidad.
- b) Inmediatamente después de la calefacción y el temblor, prueba de filtro porción a través de una malla de 100 pantalla.
- c) Se pesa a los 5 mg más cercanos una muestra de 10 g del aceite a analizar, libre de humedad y otros, como materia en suspensión, en un crisol de porcelana tarado o sílice que contiene dos perlas de vidrio de aproximadamente 2,5 mm de diámetro.
- d) Se colocar este crisol en el centro del crisol Skidmore. Se nivela la arena en el gran crisol de plancha y establecer el Skidmore crisol en el centro exacto del crisol de hierro.
- e) Se aplica cubre tanto el Skidmore como el crisol de hierro, el de este último se ajusta libremente para permitir la salida libre a los vapores como formado.
- f) En un soporte o anillo adecuado, coloque el Nichrome desnudo triángulo de alambre y en él el aislador. Siguiendo centro de la hoja de hierro crisol en el aislador con su parte inferior apoyada en la parte superior del triángulo, y cubrir todo con la capucha de plancha en orden para distribuir el calor uniformemente durante el proceso.
- g) Se aplica calor con una llama alta y fuerte del Meker-mecanography el mechero de gas, de modo que el período de la pre-ignición sea 10, 6, 1.5 min (un tiempo más corto puede comenzar la destilación tan rápido que causa espuma o una llama demasiado alta). Cuando aparece humo encima de la chimenea, mueva o incline inmediatamente el quemador para que la llama de gas juega en los lados del crisol para el propósito de encender los vapores. Luego retire el calor temporalmente, y antes de reemplazar el ajuste atornillando el menisco el tubo de gas para que los vapores encendidos se quemen uniformemente la llama sobre la chimenea, pero no sobre el puente de alambre. El calor puede aumentarse, si es necesario, cuando la llama no muestra arriba de la chimenea. El período de quemar los vapores será 13 6 1 min. Si se encuentra

imposible cumplir con los requisitos para la llama y el tiempo de combustión, el requisito para quemar el tiempo es lo más importante.

- h) Cuando los vapores dejan de arder y no hay más azul se puede observar humo, reajuste el quemador y mantenga el calor como al principio a fin de hacer que la parte inferior y, inferior del crisol de plancha de un rojo cereza, y mantener para exactamente 7 min. El período total de calentamiento será 30 6 2 minutos, que constituye una limitación adicional en las tolerancias para el preencendido y períodos de combustión. No debería haber dificultad en la realización de la prueba exactamente como se indica con el quemador de gas del tipo nombrado, usando gas ciudad (20 a 40 MJ / m³), con el la parte superior del quemador a unos 50 mm por debajo de la parte inferior del crisol. Los períodos de tiempo se observarán con lo que sea quemador y gas se usa.
- i) Se retira el quemador y permita que el aparato se enfríe hasta no aparece humo, y luego retire la tapa del Skidmore crisol (aproximadamente 15 min). Retire la porcelana o sílice crisol con pinzas calentadas, coloque en el desecador, frío y pesar. Calcule el porcentaje de residuo de carbono en la muestra original.

Cenizas sulfatadas

La prueba de cenizas sulfatadas (ASTM D-874) está diseñada para determinar cenizas sulfatadas de los aceites lubricantes que contengan diversos aditivos que contienen metales. Los metales que se cubren incluyen Ba, Ca, Mg, Na, K y Sn, aunque S, P y Cl pueden presentarse en forma combinada. Para llevar a cabo esta prueba, la muestra se quema totalmente con sólo cenizas y carbono restante. Este residuo se trata con ácido sulfúrico y se calienta hasta que está completa la oxidación del carbono. La ceniza se enfría, se trata de nuevo con ácido sulfúrico y se calienta a peso constante. Una aplicación para biodiésel es, obviamente, Na o K residual del catalizador (Martínez Portillo & Menjivar Gonzáles, 2013).

3.6. Técnicas de Procesamiento y Análisis de Datos

La técnica de procesamiento y análisis de datos se hizo a través de la metodología superficie respuesta usando el software Minitab versión 16.

CAPÍTULO IV RESULTADOS

4.1. Análisis de información

4.1.1. Poder calórico de biodiesel y otras propiedades fisicoquímicas

Tabla 14

Poder calórico de biodiesel y otras características fisicoquímicas

Tipo de análisis	Norma método	Resultados	Unidades
Poder calórico medio	ASTM D-240	9477,167	cal/g
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D-445	7,5250	mm ² /s
Residuo de Carbón Conradson	ASTM D-189	0,0817	%
Cenizas sulfatadas	ASTM D-874	0,0050	%

4.2. Prueba de hipótesis

4.2.1. Análisis de varianza del rendimiento de biodiesel

Tabla 12

Análisis de varianza del rendimiento de biodiesel

Fuente	Grado de Libertad	Valor F	Valor p
Catalizador	1	4,84	0,046
Temperatura	1	0,02	0,898
RMAA	1	20,58	0,001
Tiempo	1	1,42	0,255
Catalizador*Catalizador	1	0,29	0,597
Temperatura*Temperatura	1	0,57	0,463
RMAA*RMAA	1	1,18	0,298
Tiempo*Tiempo	1	2,68	0,125
Catalizador*Temperatura	1	0,13	0,729
Catalizador*RMAA	1	11,07	0,005
Catalizador*Tiempo	1	0,57	0,466
Temperatura*RMAA	1	0,10	0,755

Tabla 13*Coefficientes estimados del modelo de regresión del rendimiento de biodiesel*

Término	Coefficiente
Constante	44,2140
Bloque 1	-1,27767
Bloque 2	0,977333
Catalizador	-94,0281
Temperatura	2,62549
RMAA	-2,83729
Tiempo	0,143806
Catalizador*Catalizador	20,8229
Temperatura*Temperatura	-0,0181576
RMAA*RMAA	-0,185231
Tiempo*Tiempo	0,00372473
Catalizador*Temperatura	-0,445312
Catalizador*RMAA	11,1542
Catalizador*Tiempo	0,290865
Temperatura*RMAA	0,0267708
Temperatura*Tiempo	-0,00614183
RMAA*Tiempo	-0,0681090

4.2.2. Análisis del rendimiento de biodiesel en función de valores máximos, mediante gráficos

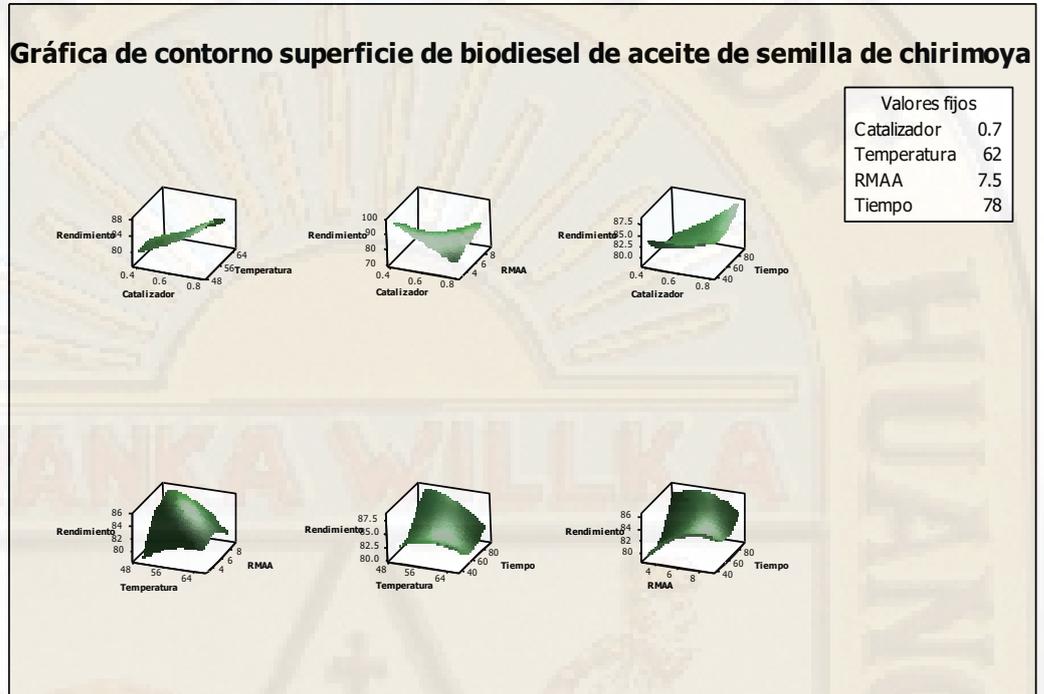


Figura 6. Superficie de respuesta con valores altos

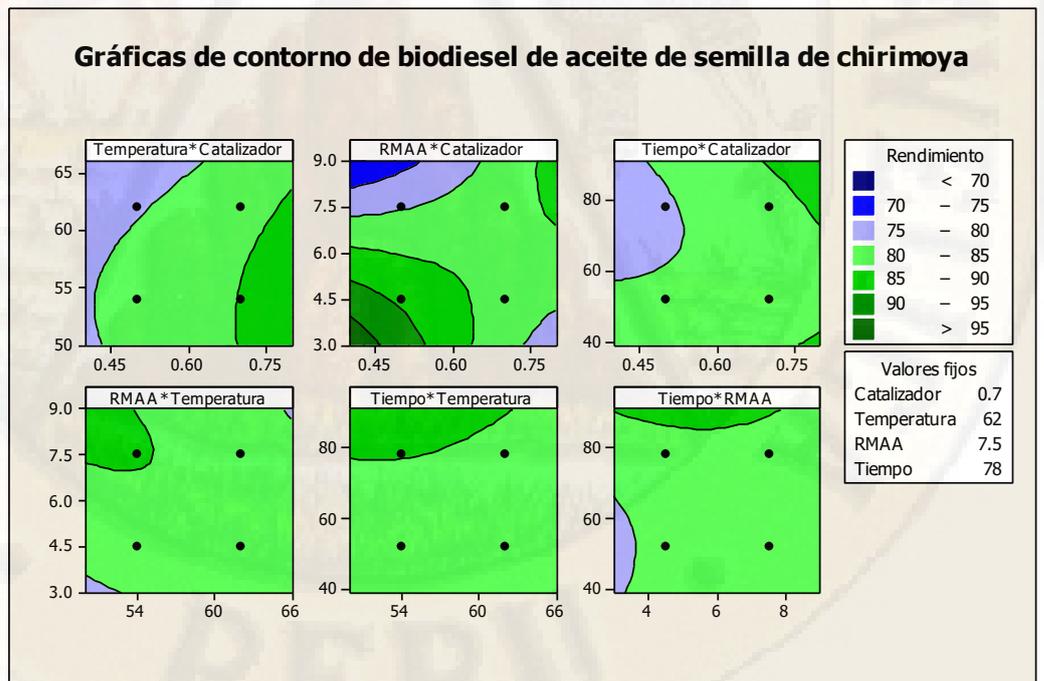


Figura 7. Gráfica de contorno con valores altos

Gráfica de contorno superficie de biodiesel de aceite de semilla de chirimoya

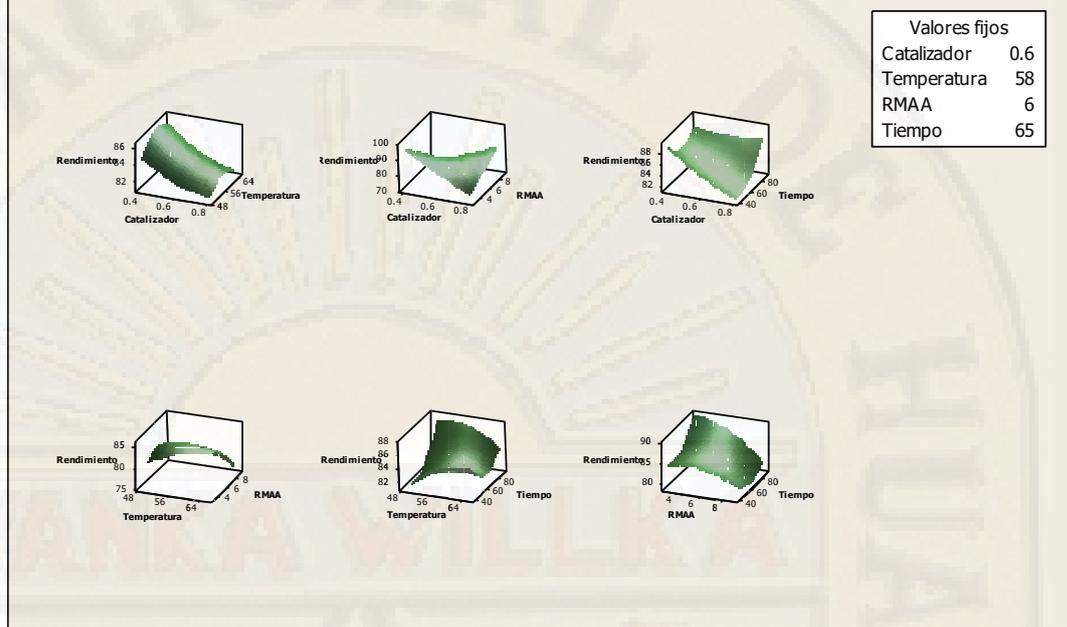


Figura 8. Superficie de respuesta con valores intermedios

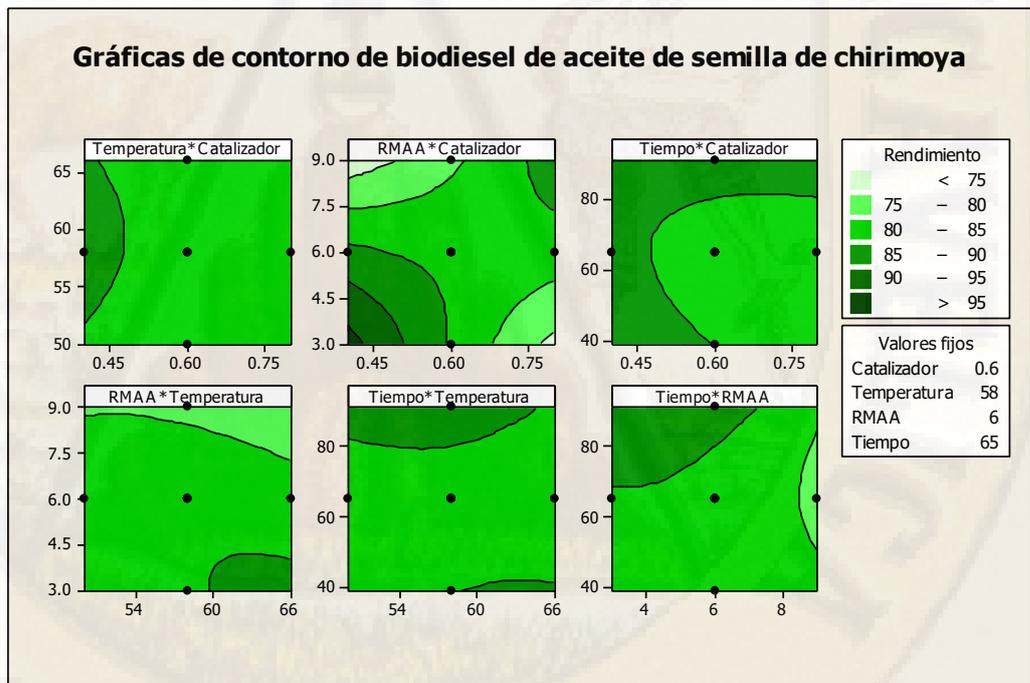


Figura 9. Gráfica de contorno con valores intermedios

Gráfica de contorno superficie de biodiesel de aceite de semilla de chirimoya

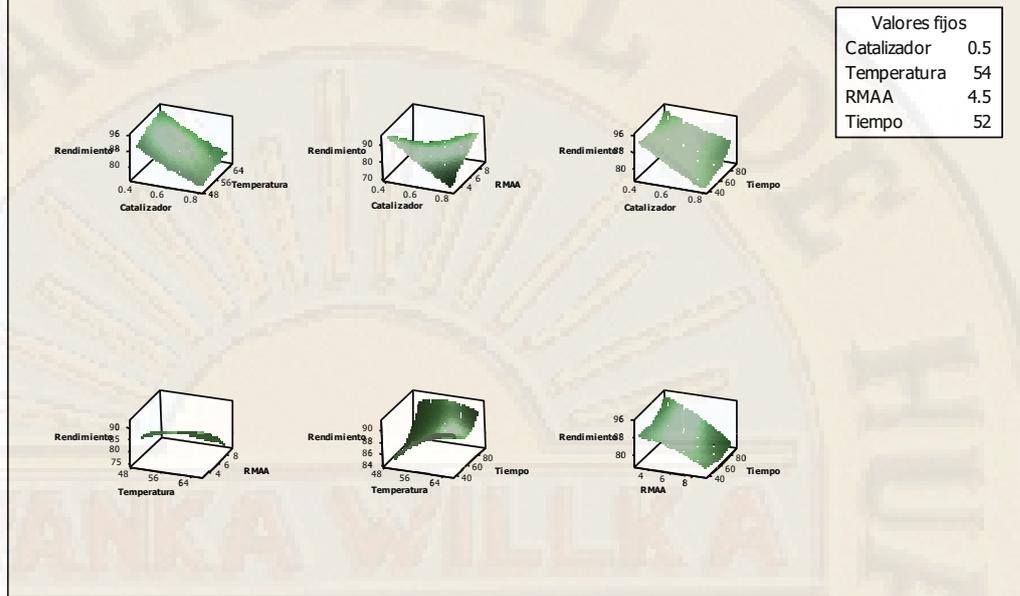


Figura 10. Superficie de respuesta con valores bajos

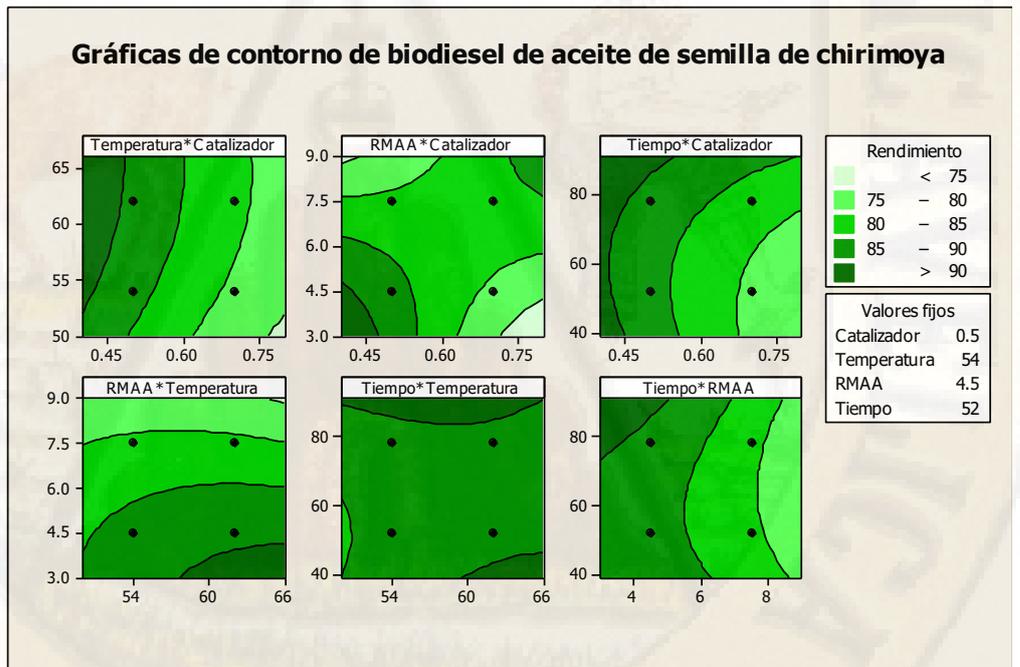


Figura 11. Gráfica de contorno con valores bajos.

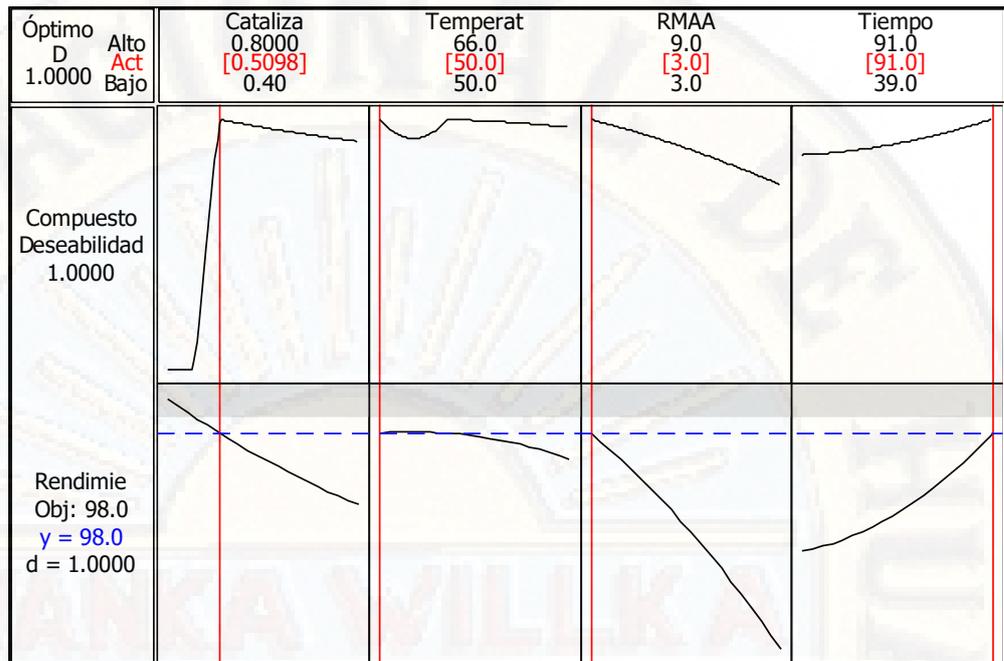


Figura 12. Gráfico optimizador con rendimiento teórico objetivo de 98%

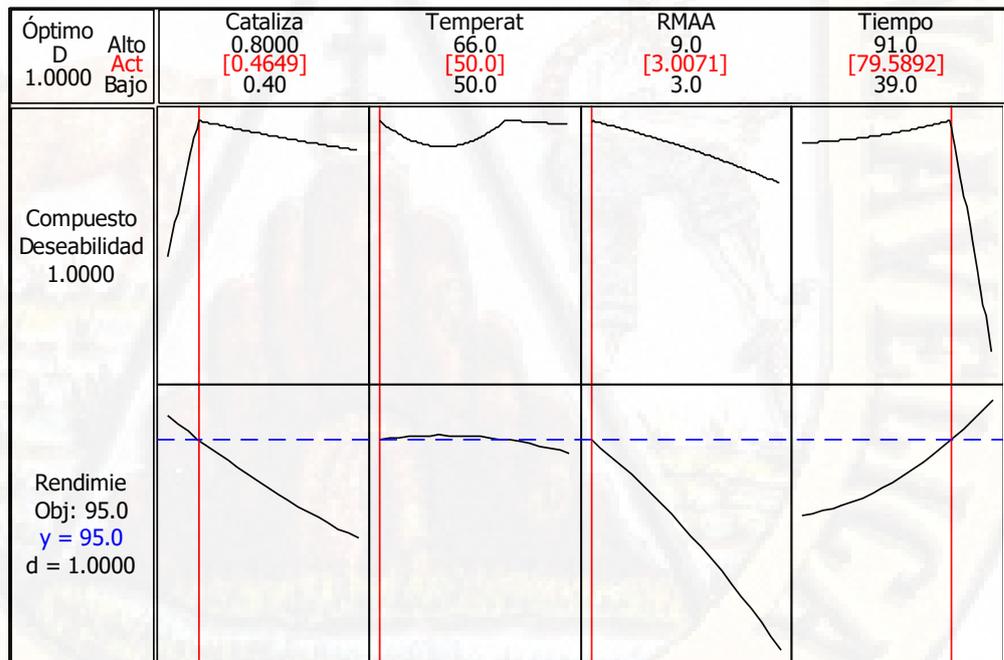


Figura 13. Gráfico optimizador con rendimiento teórico objetivo de 95%

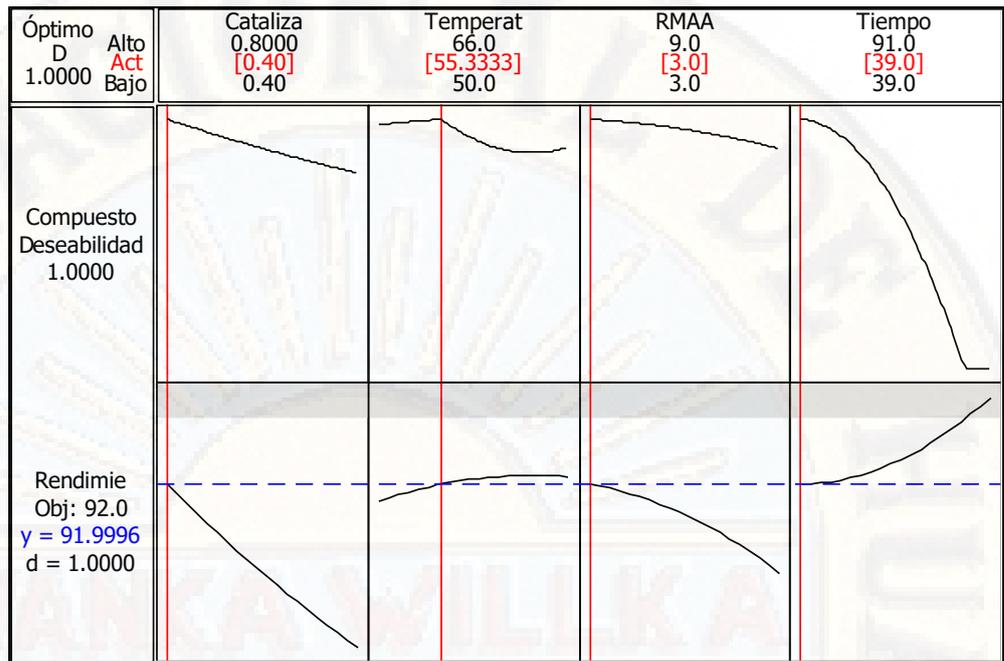


Figura 14. Gráfico optimizador con rendimiento teórico objetivo de 92%

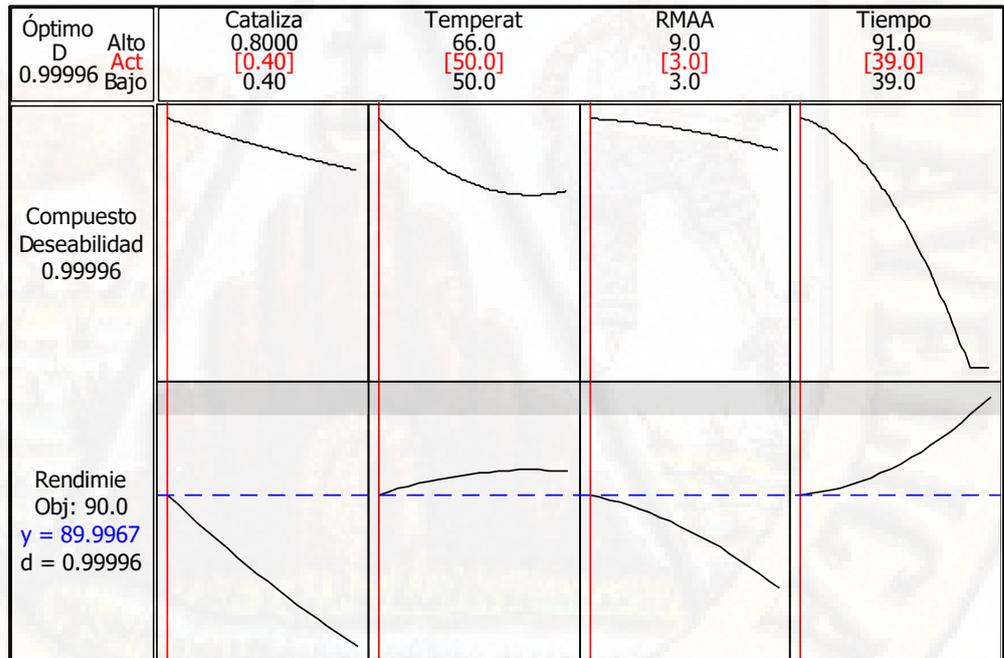


Figura 15. Gráfico optimizador con rendimiento teórico objetivo de 90%

4.3. Discusión de resultados

Se ha encontrado en el análisis de varianza (Tabla 12) que, las variables independientes influyen significativamente en el rendimiento ($p < 0,05$) y son: concentración de catalizador, relación molar aceite: alcohol, la interacción de ambos y la interacción del tiempo con la relación molar aceite: alcohol. Es resaltable que, la temperatura y el tiempo de catálisis no tengan un efecto significativo, ya que, podrían mantenerse constantes y a valores bajos, lo que permitiría un ahorro significativo en los costes de producción de biodiesel de semilla de chirimoya. La falta de ajuste resultó no significativa ($p > 0,05$), y representa el 15,50 % del error residual. El error puro es 2,76 % es bajo, lo que significa que, el experimento es replicable sin afectar el resultado final. Los bloques muestran que no son significativos ($p > 0,05$) y por lo tanto, se deduce que el experimento no fue influenciado por la técnica de determinación.

En la tabla 13, se muestran los coeficientes de la ecuación que optimiza el rendimiento de biodiesel, siendo aquellos que tienen signo negativo, los que reducen el rendimiento y viceversa.

La variable concentración de catalizador influye sobre manera en el rendimiento, actualmente, mucho del biodiesel es producido por un proceso álcali-catalizado. Aunque una materia prima rica en ácidos grasos libres (AGL) reaccionará en forma indeseable formando jabón. La cantidad máxima de ácidos grasos libres aceptable en un sistema catalizado con álcali está por debajo de 2,5 % en peso de AGL. Si la materia prima de aceite o grasa tiene un contenido de AGL superior a 2,5 % en peso, es necesario un paso de pretratamiento antes del proceso de transesterificación (WMRC, 2019).

Debido al bajo costo de la materia prima, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio son usualmente usados como los catalizadores alcalinos homogéneos y la transesterificación catalizada por álcalis se usan con mayor frecuencia comercialmente (Rashid, Anwar, Moserb, & Ashraf, 2008; Rashid & Anwar, 2008).

La temperatura y el tiempo de reacción de transesterificación no han presentado un efecto significativo en el rendimiento; sin embargo, se observa que, por los valores de sus coeficientes en la ecuación tienen un efecto positivo. Leung y Guo estudiaron el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento del producto y señalaron que

calentar el aceite antes de la mezcla puede aumentar la velocidad de reacción y, por lo tanto, acortar el tiempo de reacción. Durante esta etapa, con el fin de acelerar la reacción, el mezclado pone el aceite, el catalizador y el alcohol en contacto íntimo mientras la temperatura se mantiene justo por debajo del punto de ebullición del alcohol (es decir, 64,5 °C para el metanol) (Leung & Guo, 2006). Normalmente, la presión de reacción es cercana a la presión atmosférica para evitar la pérdida de alcohol, y el exceso de alcohol se utiliza para garantizar la conversión total del aceite a sus ésteres. Como se mencionó anteriormente, si el nivel de ácido graso libre o el nivel de agua es demasiado alto, puede causar problemas aguas abajo con la saponificación y la separación del subproducto de glicerol. Por lo tanto, la cantidad de agua y de ácidos grasos libres en el aceite de alimentación se debe controlar durante la reacción.

Una vez que se completa la reacción de transesterificación, existen dos productos principales: ésteres (biodiesel) y glicerol. La fase de glicerol es mucho más densa que la fase de biodiesel y se deposita en el fondo del recipiente de reacción, lo que permite que se separe de la fase de biodiesel. La separación de fases se puede observar en 10 minutos y se puede completar dentro de varias horas de la sedimentación. La mezcla de reacción se deja sedimentar en el recipiente de reacción para permitir la separación inicial de biodiésel y glicerol, o la mezcla se bombea a un recipiente de sedimentación. En algunos casos, se puede usar una centrifuga para separar las dos fases (Van Gerpen, Shanks, & Pruszko, 2004).

Una de las variables más importantes que afectan el rendimiento del éster es la relación molar de alcohol a aceite vegetal empleado. La estequiometría de esta reacción requiere 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicérido para producir 3 moles de éster graso y 1 mol de glicerol. Bradshaw declaró que, una relación molar de 4,8 : 1 de metanol a aceite vegetal condujo a una conversión del 98 %, y si el alcohol se añadió en 3 o 4 porciones, esta relación podría reducirse de 4,8 : 1 a 3,3 : 1, esto coincide con lo hallado en esta investigación ya que fue de 3 : 1 (Bradshaw, Soap Sanit, 1942; Bradshaw & Meuly, 1944). El mismo autor, señaló que, las relaciones superiores a 5,25 : 1 interferían con la separación por gravedad del glicerol y agregaban un gasto inútil a la separación. Por el contrario, otros investigadores (Feuge & Gros, 1949; Gauglitz & Lehman, 1963; Lehman & Gauglitz, 1966) obtuvieron altas conversiones de éster con

una relación molar de 6 : 1. En la etanolisis del aceite de cacahuete, una relación molar de 6 : 1 liberó significativamente más glicerol que una proporción molar de 3 : 1 (Cortes, Myint, Dupont, & Davousta, 1993). Estos investigadores también encontraron que, el rendimiento de glicerol aumentó de 77 % a 95 % a medida que el catalizador de hidróxido de sodio aumentó de 0,2 % a 0,8 % en la relación molar de 6 : 1. Otros investigadores han usado relaciones molares más altas, hasta 45 : 1, particularmente cuando el triglicérido contenía grandes cantidades de ácidos grasos libres (Sprules & Price, 1950).

Se ha realizado un análisis del rendimiento de biodiesel usando gráficos en función de valores máximos, intermedios y mínimos. A continuación, se discute sobre estos resultados:

Para valores altos de rendimiento se obtuvo la Figura 6 y 7, se observa que la superficie respuesta (Figura 6), muestra que a niveles: catalizador (0,7), temperatura (62 °C), RMMA (7,5) y tiempo (78 min), se obtiene, un rendimiento de 95%. La gráfica de contornos (Figura 7) es más explícita e indica que la RMMA y Catalizador, son los que maximizan el rendimiento ya que la zona verde oscuro señala que, el rendimiento teóricamente puede ser mayor a 95 %.

Para valores intermedios de rendimiento se obtuvo la Figura 8 y 9, se observa que la superficie respuesta (Figura 8), muestra que a niveles: catalizador (0,6), temperatura (58 °C), RMMA (6) y tiempo (65 min), se obtiene, un rendimiento de 95%. La gráfica de contornos (Figura 9) es más explícita e indica que la RMMA y Catalizador, son los que maximizan el rendimiento ya que la zona verde oscuro señala que, el rendimiento teóricamente puede ser de 92 – 95 %.

Para valores bajos de rendimiento se obtuvo la Figura 10 y 11, se observa que la superficie respuesta (Figura 10), muestra que a niveles: catalizador (0,5), temperatura (54 °C), RMMA (4,5) y tiempo (52 min), se obtiene, un rendimiento de 90 %. La gráfica de contornos (Figura 11) es más explícita e indica que la RMMA y Catalizador, son los que maximizan el rendimiento ya que la zona verde oscuro señala que, el rendimiento teóricamente puede ser 90 %.

El gráfico optimizador de respuesta (Figura 12 – 15) respalda finalmente lo especificado en la superficie respuesta y gráfica de contornos donde se aprecian los niveles óptimos de las variables de estudio, se observa que la deseabilidad es constante, a pesar de bajar el valor esperado del rendimiento de biodiesel.

Toda la información, se ha consolidado en una tabla toda esta información recabada (tabla 15).

Tabla 15

Resumen de valores teóricos para las variables de estudio en función al rendimiento teórico de biodiesel

Variables de estudio	Rendimiento de biodiesel			
	90 %*	92 %	95 %	98 %
Catalizador	0,4	0,4	0,46	0,51
Temperatura	50	55,33	50	50
RMAA	3	3	3	3
Tiempo	39	39	79,6	91

*Valores de variables elegidas.

Se puede observar que, teóricamente se logra un rendimiento de biodiesel de hasta 98 %; sin embargo, amerita un tiempo de 91 min, que supone 14 % más de tiempo para lograr 95 % de rendimiento, y 133 % más de tiempo con respecto a un rendimiento de 92 %. Debido a ello, queda descartado lograr un rendimiento de 98 %.

Por otro lado, se ha visto en el análisis de varianza que las variables independientes que influyen en el rendimiento ($p < 0,05$) son: catalizador, relación molar alcohol : aceite, la interacción de ambos y la interacción del tiempo con la relación molar alcohol : aceite.

A partir del párrafo anterior expuesto, debemos conservar mucho énfasis en estas variables e interacciones, y la tabla muestra que los niveles bajos de catalizador (0,4), temperatura (50), RMAA (3) y tiempo (39), proporcionan un rendimiento de 90 %. Comparado con un rendimiento de 92 %, se debería incrementar la temperatura en 10 % para lograr un aumento de 2 % en el rendimiento, y comparado con un rendimiento

de 95 %, se debe incrementar el tiempo en 104 % y el catalizador en 15 %, para que el rendimiento aumente sólo 5 %.

A partir de este análisis, se puede concluir que, en pos de un ahorro de energía calórica, la temperatura, aunque no influya significativamente en el rendimiento de biodiesel ($p > 0,05$), debe mantenerse baja en la medida de lo posible, así mismo el tiempo de reacción que sí tiene un efecto significativo sobre el rendimiento ($p < 0,05$). Esto permite afirmar que, es posible lograr un rendimiento de 90 % aunque no es el máximo, pero sí el más amigable con el medioambiente.

Finalmente, el poder calórico y algunas propiedades fisicoquímicas importantes, se presentan en la tabla 14, los cuales son comparables con biodiesel de otras materias primas. Para ello, se ha confeccionado la siguiente tabla:

Tabla 16

Comparación de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel de semilla de chirimoya (SCh) (Quezada Rivera, 2007)

Tipo de análisis	SCh	Palma	Soya	Maíz	Piñón	Higuerilla	Diésel
Poder calórico medio (cal/g)	9477	9460	10562	10646	9760	9079	11231
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	7.53	19.30	18.84	18.74	18.37	25.77	17.65

El biodiesel de semilla de chirimoya tiene un poder calórico muy similar al obtenido del aceite de Palma, Piñón e Higuerilla. De acuerdo con el National Renewable Energy Laboratory (Quezada Rivera, 2007), la energía contenida en un combustible es caracterizada por la cantidad de calor que se genera cuando el combustible se quema bajo condiciones ambientales y los productos se enfrían también bajo condiciones iniciales. Esto lo definen como poder calorífico. Así han determinado que, el biodiesel de semilla de chirimoya tiene un poder calorífico de 9477 cal/g y el diésel de petróleo 10166 cal/g, teniendo de esta manera que, el diésel convencional es superior en poder calorífico al biodiesel de semilla de chirimoya en un 18,51 %.

La viscosidad cinemática es mucho menor al biodiesel de todas las materias primas comparadas. La viscosidad está influenciada por el nivel de saturación e insaturación que presentan los aceites, siendo menos viscosos a mayor insaturación, como fue el caso de la semilla de chirimoya. Para el caso del aceite de higuera (25,77 mm²/s) este presentó tan elevada viscosidad por la presencia de un grupo hidroxilo en el carbono 12 de la cadena de 18 carbonos que constituye el ácido ricinoléico, que a su vez forma entre 85 y 90 % de la composición del aceite (Quezada Rivera, 2007). El proceso de transesterificación disminuye la viscosidad de los aceites vegetales. De esta manera, estos pueden ser utilizados como combustibles en forma de metil ésteres (biodiesel), al reemplazar la glicerina de los triglicéridos por los radicales de alcoholes de cadena corta como el metanol. La mejor viscosidad por ser la más baja la mostró el biodiesel de semilla de chirimoya (7,53 mm²/s), seguido por el aceite de piñón, maíz, soya y palma, en orden ascendente.

Conclusiones

- La temperatura y tiempo de transesterificación no tuvieron efecto significativo ($p > 0,05$) en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- La concentración del catalizador de transesterificación presentó un efecto significativo ($p < 0,05$) en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- La relación molar alcohol : aceite de transesterificación tuvo un efecto significativo ($p < 0,05$) en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- El biodiesel de aceite de semilla de chirimoya de mayor rendimiento (90 %) se obtuvo con una concentración de catalizador de 0,4, temperatura de 50 °C, relación molar alcohol : aceite de 3 y tiempo de 39 minutos de proceso de transesterificación.
- El biodiesel obtenido presentó las siguientes características fisicoquímicas: poder calórico (9477 cal/g), viscosidad cinemática (7,53 mm²/s), un residuo de carbón de (0,0817 %) y un contenido de cenizas sulfatadas (0,005 %).

Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos se recomienda trabajar en la obtención de biodiesel tomando en cuenta la concentración de catalizador y la relación molar alcohol : aceite, pues la temperatura y tiempo no tiene mucha relevancia, lo que puede reducir los costos de producción.

- Estudiar la obtención de biodiesel de semilla de chirimoya a nivel piloto, con fines de escalar a nivel industrial, sobre todo en zonas de producción de chirimoya en el Perú, así como es la región San Martín.
- Los catalizadores más recomendados y de bajo costo es el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

Referencias bibliográficas

- Acosta, L. (2007). *Uso de biodiesel en motores diésel*. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in Biodiesel Processing. *Applied Energy*, 87, 1815-1835. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 542-552. doi:10.1016/j.rser.2005.06.001
- Bradshaw, G. (1942). Soap Sanit. *Chem*, 18, 23-69.
- Bradshaw, G., & Meuly, W. (1944). Preparation of Detergents. *US Patent 2,360,844*.
- Castillo, L. (2007). *Producción de biodiesel a pequeña escala*. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Castro, M., Sevilla, S., & Coello, J. (2007). *Estudio sobre la situación de los biocombustibles en el Perú*. Lima: Soluciones Prácticas – ITDG .
- Chen, C., Chang, F., Pan, W., & Wu, Y. (2001). Four alkaloids from *Annona cherimola*. *Phytochemistry*, 56(7), 753-757. doi:10.1016/S0031-9422(00)00486-6
- CORPODIB. (2003). *Programa estratégico para la producción de biodiesel – combustible auto motriz a partir de aceites vegetales*. Bogotá: Corporación para el desarrollo industrial de la biotecnología y producción limpia.
- Cortés, D., Myint, S., & Hocquemiller, R. (1991). Molvizarin and motrilin: Two novel cytotoxic bis-tetrahydro-furanic γ -lactone acetogenins from *Annona cherimola*. *Tetrahedron*, 47(38), 8195-8202. doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91014-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91014-2)
- Cortes, D., Myint, S., Dupont, B., & Davousta, D. (1993). Bioactive acetogenins from seeds of *Annona cherimolia*. *Phytochemistry*, 32(6), 1475-1482. doi:[https://doi.org/10.1016/0031-9422\(93\)85162-K](https://doi.org/10.1016/0031-9422(93)85162-K)
- Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(12), 1263-1267. doi:<https://doi.org/10.1007/s11746-000-0198-y>
- Del Águila, N., Mendoncilla, A., & Vásquez, V. (2011). Evaluación por el método superficie respuesta del efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir de aceite de piñon (*Jatropha curcas*). (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo.
- Demirbas, A. (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(1), 1-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.06.001>

- Deza, R., & Saife, Y. (2013). *Optimización de la síntesis de biodiesel a través de nanotecnología*. Tucumán: Instituto Ntra. Sra. de la Consolación.
- Dorado, P., Ballesteros, E., López, F., & Mittelbach, M. (2004). Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production. *Energy Fuels*, 18(1), 77-83. doi:<https://doi.org/10.1021/ef0340110>
- Echeverría Trujillo, R., Rengifo Gonzales, L., & Valles Ramírez, A. (2013). *Manual de Producción de Biodiesel de Piñón Blanco*. Tarapoto: Instituto Nacional de Innovación Agraria.
- FAO. (2014). *El estado mundial de la agricultura y alimentación: biocombustibles y Agricultura. Panorama Técnico. Informe de la FAO*. Roma: Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación.
- Feuge, R., & Gros, A. (1949). Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *AOCS*. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02665167>
- Freedman, B., Pryde, E., & Mounts, T. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAACS*, 61(10), 1638-1643. Obtenido de <https://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=19247&content=PDF>
- Gauglitz, E., & Lehman, L. (1963). *Ibid*, 40(197).
- González, M. (2013). Chirimoya (*Annona cherimola* Miller), frutal tropical y sub-tropical de valores promisorios. *Cultivos Tropicales*, 34(3), 52-63.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2013). *Metodología de la Investigación* (Sexta ed.). México: Mc Graw Hill.
- Jaramillo Arango, R. (1990). *Monografías Botánicas y Zoológicas*. Bogotá. Obtenido de <http://bibliotecadigital.udea.edu.co/dspace/bitstream/10495/426/1/MonografiasBotanicasZoolologicas.pdf>
- Karmakar, A., Karmakar, S., & Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 101(19), 7201-7210. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.079
- Larosa, R. (2001). *Proceso para la producción de Biodiesel (metilester o esteres metílicos de ácidos grasos)*. Milán: CEDECAP. Obtenido de http://cedecap.org.pe/uploads/biblioteca/46bib_arch.pdf
- Lehman, L., & Gauglitz, E. (1966). *Ibid*, 43(383).
- Leung, D., & Guo, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 883-890. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.003

- Leung, D., Wu, X., & Leung, M. (2010). A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083-1095. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- López, G. (2007). *Biodiesel: Perfiles de negocio*. Santa Fé: SECYT. Obtenido de http://www.secyt.gov.ar/coopinter_archivos/empresas/03.ppt
- Ma, F., & Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15. doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- Mangold, H. (1994). *The Lipid Handbook*. London: F. D. Gunstone, J. L. Harwood and F. B. Padley, Chapman & Hall. doi:<https://doi.org/10.1002/lipi.19950970720>
- Marchetti, J., Miguel, V., & Errazu, A. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1300-1311. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>
- Meher, L., Vidya, S., & Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248-268. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- NTP 321.125-2008. (2008). *Norma Técnica Peruana de Biocombustibles. Biodiesel. Especificaciones*. Lima : INDECOPI.
- Ocampo, S., Betancur, J., Ortiz, A., & Ocampo, C. (2007). Estudio cromatográfico comparativo de los ácidos grasos presentes en semilla de *Annona cherimolioides* y *Annona muricata* L. *Vector*, 40(2), 103-112.
- Quezada Rivera, J. C. (2007). Evaluación de la energía de combustión y otros parámetros físico-químicos del biodiesel obtenido a partir de cinco aceites vegetales. (*Tesis de pregrado*). Universidad de Zamorano, Zamorano. Obtenido de <https://pdfs.semanticscholar.org/0123/9c7e9fa55553db1882919aa7a427e2bb6148.pdf>.
- Quispe-Mauricio, A., Callacondo Riva, D., Rojas-Camayo, J., Zavala Curzo, D., Posso Rivera, M., & Vaisberg Wolach, A. (2009). Efecto citotóxico de las semillas de *Annona cherimola* en cultivos de cáncer de cérvix, mama y leucemia mieloide crónica. *Acta Médica Peruana*, 26(3), 11-16.
- Rashid, U., & Anwar, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87(3), 265-273. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.003>
- Rashid, U., Anwar, F., Moserb, B., & Ashraf, S. (2008). Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass Bioenergy*, 32, 1202-1205. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.001>

- Restrepo, J., & Vinasco, L. (2010). Evaluación fisicoquímica de la fracción lipídica de las semillas de guanábana (*Annona muricata*) y la chirimoya (*Annona cherimolia*). *Ciencia*, 14, 117-124.
- Romero, J., Reyes, B., Reyes, I., Reyes, A., Guerra, D., & Espindola, M. (2013). Obtención y caracterización del aceite de semillas de chirimoya (*Annona cherimolla*) y su transformación a biodiesel. (*Tesis de pregrado*). Universidad Autónoma Chapingo, Texcoco.
- Sánchez Sánchez, N. (2015). Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceite de ricino y grasas animales. Aprovechamiento energético de la glicerina como subproducto del proceso. (*Tesis Doctoral*). Universidad de Extremadura, Extremadura. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10662/3085>
- Saraf, S., & Bruno, T. (2007). Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 360-364. doi:10.1205/psep07025
- Singh, S., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200-216. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (1997). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química* (Cuarta ed.). México DF: McGraw-Hill/ Interamericana editores, S.A.
- Sprules, F., & Price, D. (1950). *US Patent 2,494,366*.
- Stratta, J. (2000). *Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes*. Buenos Aires: Investigación y Desarrollo – Departamento de Capacitación y Desarrollo de Mercado. Obtenido de bcr.com.ar/sites/default/files/2018-10/biocombustibles.pdf
- Tomasevic, A., & Siler-Marinkovic, S. (2001). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 1-6. doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00096-6)
- Van Gerpen, J., Shanks, B., & Pruszko, R. (2004). *Biodiesel Production Technology*. Colorado: NREL. Obtenido de <http://www.osti.gov/bridge>
- Vértiz Díaz, L. E. (2009). *Análisis técnico y económico sobre producción, almacenamiento y transporte de biodiesel en Perú*. Piura: Universidad de Piura.
- WMRC. (2 de setiembre de 2019). *Small Scale Biodiesel*. Obtenido de https://www.istc.illinois.edu/UserFiles/Servers/Server_427403/File/small-scale-biodiesel.pdf
- Yuan, X., Liu, J., Zeng, G., Shi, J., Tong, J., & Huang, G. (2008). Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, 33(7), 1678-1684. Obtenido de https://econpapers.repec.org/article/eeerenene/v_3a33_3ay_3a2008_3ai_3a7_3ap_3a1678-1684.htm

Zhang, Y., Dubé, M., McLean, D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil:

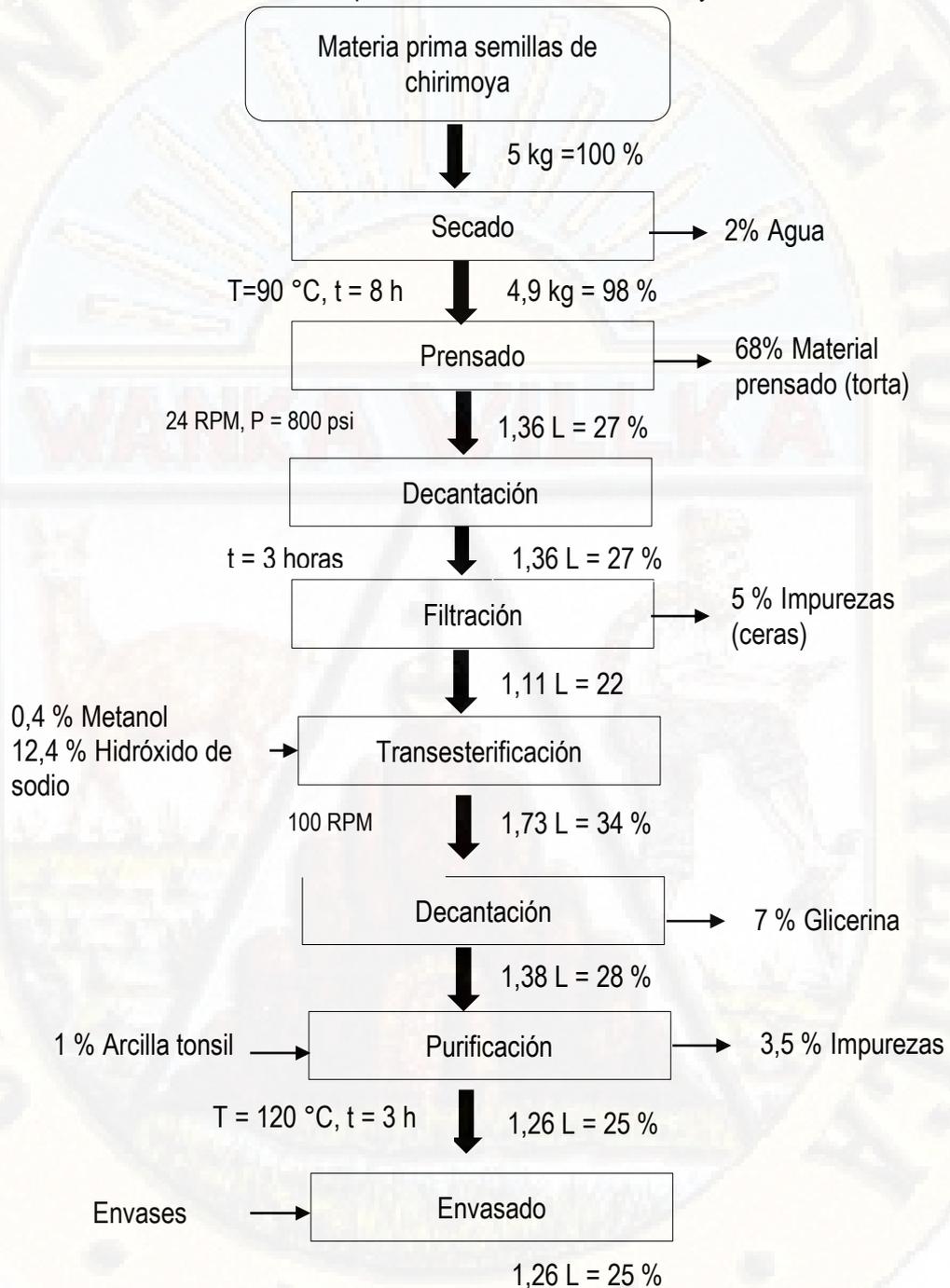
1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16.

doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)

Zuleta, E., Bonet, J., Díaz, L., & Bastidas, M. (2008). *Optimización del proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite de palma y etanol, mediante el método de superficie de respuesta*. Valledupar: Universidad Popular del César.

Apéndice

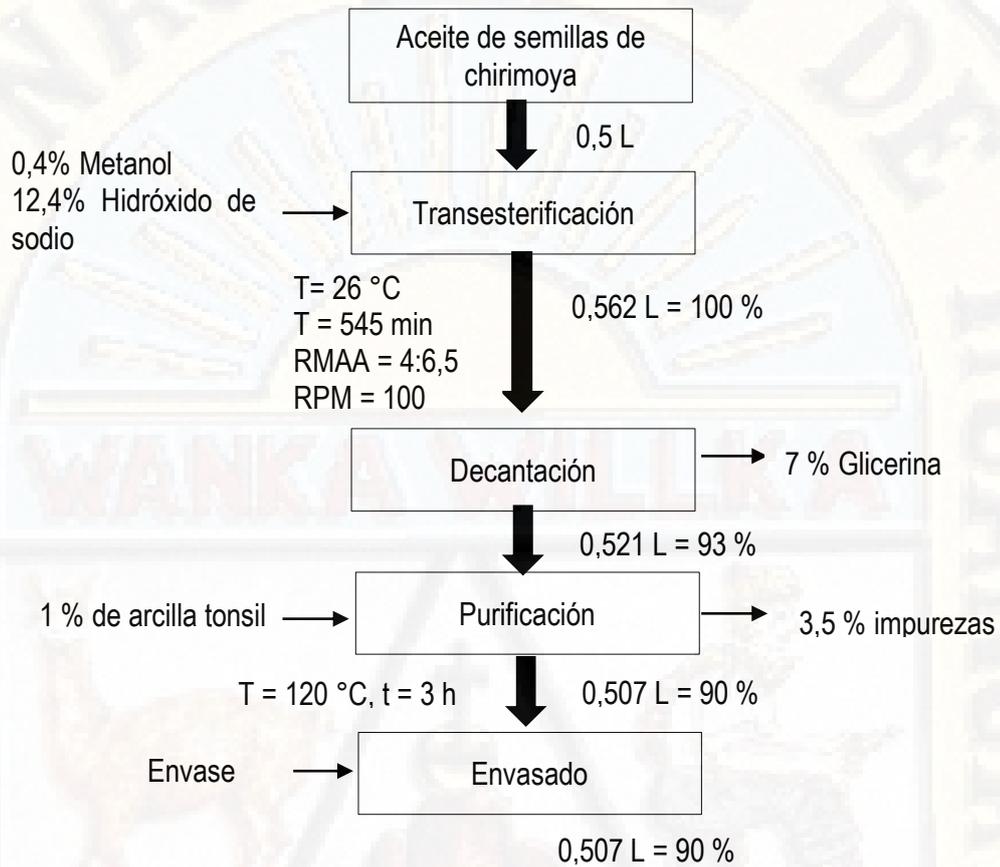
Apéndice 01. Diagrama de flujo de balance de materia del proceso de obtención de biodiesel a partir de las semillas de chirimoya



Dato:

- Densidad del aceite de chirimoya = 0,9094 g/mL
- Densidad del biodiesel = 0,8671 g/mL

Apéndice 02. Diagrama de flujo de balance de materia del proceso de obtención de biodiesel a partir del aceite de las semillas de chirimoya



Apéndice 03. Resultados de rendimiento de biodiesel

N°	CC (cod)	T° (cod)	RM (cod)	t (cod)	η (%)
1	-1	-1	-1	-1	88
2	1	-1	-1	-1	79
3	-1	1	-1	-1	85
4	1	1	-1	-1	81
5	-1	-1	1	-1	78
6	1	-1	1	-1	79
7	-1	1	1	-1	84
8	1	1	1	-1	82
9	-1	-1	-1	1	88
10	1	-1	-1	1	87
11	-1	1	-1	1	92
12	1	1	-1	1	84
13	-1	-1	1	1	82
14	1	-1	1	1	80
15	-1	1	1	1	84
16	1	1	1	1	83
17	-2	0	0	0	86
18	2	0	0	0	84
19	0	-2	0	0	84
20	0	2	0	0	82
21	0	0	-2	0	85
22	0	0	2	0	80
23	0	0	0	-2	87
24	0	0	0	2	85
25	0	0	0	0	84
26	0	0	0	0	85
27	0	0	0	0	84
28	0	0	0	0	82
29	0	0	0	0	82
30	0	0	0	0	85

CC: concentración de catalizador, T°: temperatura, RM: relación molar, t: tiempo

Apéndice 04. Valores de las variables de cada experimento en porcentaje a 500 ml de aceite de chirimoya

N°	X ₁ Concentración de catalizador			X ₂ Temperatura		X ₃ Relación molar alcohol : aceitè			X ₄ Tiempo		Y ₁ Rendimiento	
	(código)	%W/W	(g)	(código)	°C	(código)	(mol/mol)	mililitros de metanol	(código)	min	(código)	η %
1	-1	0,5	2,5	-1	54	-1	4,5:1	93,5	-1	52	Y _{1.1}	88
2	1	0,7	3,5	-1	54	-1	4,5:1	93,5	-1	52	Y _{1.2}	79
3	-1	0,5	2,5	1	62	-1	4,5:1	93,5	-1	52	Y _{1.3}	85
4	1	0,7	3,5	1	62	-1	4,5:1	93,5	-1	52	Y _{1.4}	81
5	-1	0,5	2,5	-1	54	1	7,5:1	155,42	-1	52	Y _{1.5}	78
6	1	0,7	3,5	-1	54	1	7,5:1	155,42	-1	52	Y _{1.6}	79
7	-1	0,5	2,5	1	62	1	7,5:1	155,42	-1	52	Y _{1.7}	84
8	1	0,7	3,5	1	62	1	7,5:1	155,42	-1	52	Y _{1.8}	82
9	-1	0,5	2,5	-1	54	-1	4,5:1	93,5	1	78	Y _{1.9}	88
10	1	0,7	3,5	-1	54	-1	4,5:1	93,5	1	78	Y _{1.10}	87
11	-1	0,5	2,5	1	62	-1	4,5:1	93,5	1	78	Y _{1.11}	92
12	1	0,7	3,5	1	62	-1	4,5:1	93,5	1	78	Y _{1.12}	84
13	-1	0,5	2,5	-1	54	1	7,5:1	155,42	1	78	Y _{1.13}	82
14	1	0,7	3,5	-1	54	1	7,5:1	155,42	1	78	Y _{1.14}	80
15	-1	0,5	2,5	1	62	1	7,5:1	155,42	1	78	Y _{1.15}	84
16	1	0,7	3,5	1	62	1	7,5:1	155,42	1	78	Y _{1.16}	83

N°	X ₁ Concentración de catalizador			X ₂ Temperatura		X ₃ Relación molar alcohol : aceité			X ₄ Tiempo		Y ₁ Rendimiento	
	(código)	%W/W	(g)	(código)	°C	(código)	(mol/mol)	mililitros de metanol	(código)	min	(código)	η %
17	-2	0,4	2	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.17}	86
18	2	0,8	4	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.18}	84
19	0	0,6	3	-2	50	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.19}	84
20	0	0,6	3	2	65	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.20}	82
21	0	0,6	3	0	58	-2	3:1	61,94	0	65	Y _{1.21}	85
22	0	0,6	3	0	58	2	9:1	185,75	0	65	Y _{1.22}	80
23	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	-2	40	Y _{1.23}	87
24	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	2	90	Y _{1.24}	85
25	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.25}	84
26	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.26}	85
27	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.27}	84
28	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.28}	82
29	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.29}	82
30	0	0,6	3	0	58	0	6:1	123,83	0	65	Y _{1.30}	85

Apéndice 05. Testimonio fotográfico



Fotografía 01. Semillas de chirimoya



Fotografía 02. Prensado de semillas de chirimoya



Fotografía 03. producto resultante del prensado de las semillas de chirimoya, torta y aceite en bruto.



Fotografía 04. Filtración del aceite de chirimoya



Fotografía 05. Decantación de biodiesel una fase biodiesel y la parte inferior glicerina



Fotografía 06. Análisis de acidez de biodiesel.

Apéndice 06: Resultados del poder calórico del biodiesel de semilla de chirimoya



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA
LABORATORIO DE ENERGÍAS RENOVABLES
Planta de Investigación Biodiesel

REPORTE DE ANÁLISIS DE BIODIESEL
LER - BIODIESEL 042-2017

I. INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Nombre : Sr. Pedro Cuicapusa Quispe
Dirección : Calle Choquehuanca S/N
Fecha de Recepción : 10 / 11 / 2017
Fecha de Entrega : 21 / 11 / 2017

II. DATOS DE LAS MUESTRAS

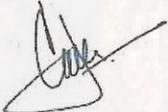
Producto (Nombre genérico) : Biodiesel de aceite de semilla de chirimoya
Identificación : UBE-(11/2017)- 0102
Número de muestras : 01
Presentación : Botella de vidrio ámbar
Cantidad (peso/ volumen) : 0.250 L.

III. RESULTADOS

N°	TIPO DE ANÁLISIS	NORMA / MÉTODO	RESULTADOS	UNIDADES
1	Poder Calórico Medio (PCM)	ASTM D-240	9477.167	(Cal/g)

Observaciones: El Poder Calórico Superior (PCS) y Poder Calórico Inferior (PCI) se determinan con el Contenido de Humedad de la muestra, el Poder Calórico Medio (PCM) viene a ser el promedio del PCS y PCI.





José Calle Maraví, Ph. D.
Jefe del Laboratorio de Energías
Renovables



Apéndice 07. Resultados de características fisicoquímicas



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA LABORATORIO DE ENERGÍAS RENOVABLES Planta de Investigación Biodiesel

REPORTE DE ANÁLISIS DE BODIESEL LER - BODIESEL 033-2017

I. INFORMACIÓN DEL SOLICITANTE

Nombre : Sr. Pedro Cuicapusa Quispe
Dirección : Calle Choquehuanca S/N
Fecha de Recepción : 23 / 10 / 2017
Fecha de Entrega : 07 / 11 / 2017
/ 2017

II. DATOS DE LAS MUESTRAS

Producto (Nombre genérico) : Biodiesel de aceite de semilla de chirimoya
Identificación : LER 003/17
Número de muestras : 01
Presentación : Botella de vidrio ámbar
Cantidad (peso/ volumen) : 1.0 L.

III. RESULTADOS

N°	TIPO DE ANÁLISIS	NORMA / MÉTODO	RESULTADOS	UNIDADES
1	Viscosidad Cinemática a 40°C	ASTM D-445	7.5250	mm ² /s
2	Residuo de Carbón Conradson	ASTM D-189	0.0817	% (m/m)
3	Cenizas Sulfatadas	ASTM D-874	0.0050	% (m/m)

Observaciones: Ninguno



Laboratorio de
Energías Renovables

Ph. D. José Calle Maraví,
Jefe del Laboratorio de Energías
Renovables



Apéndice 08. Matriz de consistencia

Título: “Efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*)”.

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES
<p>¿Cuál será el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (<i>Annona cherimola</i>)?</p>	<p>Objetivo General Evaluar el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol: aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (<i>Annona cherimola</i>).</p> <p>Objetivos Específicos Evaluar el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol: aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (<i>Annona cherimola</i>).</p> <p>Determinar las características fisicoquímicas y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (<i>Annona cherimola</i>).</p>	<p>Existe influencia en el efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol : aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (<i>Annona cherimola</i>).</p>	<p>Variables independientes Temperatura de transesterificación Concentración del catalizador de transesterificación Relación molar de alcohol : aceite de transesterificación Tiempo de transesterificación</p> <p>Variables dependientes Rendimiento del biodiesel Poder calórico Características fisicoquímicas: Viscosidad cinemática a 40 °C Residuo de Carbón Conradson Cenizas sulfatadas</p>