

Producción de biodiesel por esterificación y transesterificación de aceites vegetales de cocina usados

Production of biodiesel by esterification and transesterification from waste cooking oils

Produção de biodiesel por esterificação e transesterificação de óleos vegetais de cozinha usado

Elsy Arenas Dávila¹, Aidin Urribarrí¹, John Sánchez¹,
Marisela Rincón¹, Karina Martínez¹, Eduardo González² y
Cateryna Aiello Mazzarri^{1*}

Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia. Venezuela. ¹Departamento de Ingeniería Bioquímica. Escuela de Ingeniería Química. ²Instituto de Superficies y Catálisis. Correos electrónicos: (EA) elsy.arenas@gmail.com, ; (AU) aidinum03@gmail.com, ; (JS) piter138@gmail.com, ; (MR) mariselarincon@gmail.com ; (KM) kmartinez@gmail.com, ; (EG) egonzalez@fing.luz.edu.ve, ; (CA) caiello@fing.luz.edu.ve, .

Resumen

Anualmente se generan grandes cantidades de aceites vegetales usados (AVU), producto de la preparación de alimentos, los cuales pueden causar contaminación de aguas y suelos, si no son dispuestos adecuadamente, pero a su vez tienen gran potencial en la producción de biodiesel. En este trabajo, los AVU recolectados de establecimientos de comida rápida se sometieron a un pretratamiento de esterificación, variando las condiciones de reacción, relación molar, concentración de catalizador y tiempo, con la finalidad de disminuir el contenido de ácidos grasos libres generados en los procesos de fritura, antes de la transesterificación. Se encontró que la acidez inicial de los AVU ($10,08 \pm 0,22$ %) disminuyó por debajo de 1 % durante la esterificación a 60 °C y 100 rpm, con RMAVU:MeOH de 1:7 y concentración de HCl de 0,3 % v/v, con una conversión de ácidos grasos libres (AGL) a ésteres metílicos del 94,48 y 98,61 % para tiempos de reacción de cuatro (4) y seis (6) horas, respectivamente. Los AVU previamente esterificados se sometieron a un proceso de transesterificación con KOH como catalizador en presencia de

Recibido el 05-12-2019 • Aceptado el 14-07-2020.

*Autor de correspondencia. Correo electrónico: caiello@fing.luz.edu.ve

metanol, a 60 °C y 100 rpm, encontrando que el biodiesel producido es una mezcla compuesta por los ésteres metílicos de los ácidos linoleico (57 %), palmítico (14 %), oleico (22 %), esteárico (4 %) y elaídico (3 %). La mayor concentración de ésteres metílicos ($93,797 \pm 0,685 \text{ g.L}^{-1}$) se obtuvo al usar los AVU esterificados durante seis (6) h de reacción. Los espectros FTIR confirmaron la conversión de los ácidos grasos a ésteres metílicos, por lo que este biocombustible podría ser utilizado en motores diésel.

Palabras clave: Biodiesel, esterificación, transesterificación, aceites vegetales usados.

Abstract

Large quantities of waste cooking oils (WCO) are generated annually, as a result of food preparation, which can cause contamination of waters and soils, if they are not disposed of properly, but in turn have great potential in the production of biodiesel. In this work, the WCO collected from fast food establishments were subjected to an esterification pretreatment, varying the reaction conditions, molar ratio, catalyst concentration and time, to decrease the content of free fatty acids generated in the frying processes; after an alkaline transesterification. The initial acidity of the WCO ($10,08 \pm 0,22 \%$) was found to drop below 1 % during esterification at 60 °C and 100 rpm, with RMAVU:MeOH of 1: 7 and HCl concentration of 0.3 % v/v , with a conversion of free fatty acids (FFA) to methyl esters of 94.48 and 98.61 % for reaction times of 4 and 6 hours, respectively. The previously esterified WCO were subjected to a transesterification process with KOH as a catalyst in the presence of methanol, at 60 °C and 100 rpm, finding that the biodiesel produced was a mixture composed of the methyl esters of linoleic acids (57 %), palmitic (14 %), oleic (22 %), stearic (4 %) and elaidic (3 %). The highest concentration of methyl esters ($93,797 \pm 0.685 \text{ g.L}^{-1}$) was obtained when using the esterified AVU during 6 hours of reaction. FTIR spectra confirmed the conversion of fatty acids to methyl esters, so this product could be used as a biofuel.

Keywords: Biodiesel, esterification, transesterification, waste cooking oils.

Resumo

Grandes quantidades de óleos vegetais usados (AVU) são geradas anualmente, como resultado da preparação de alimentos, que podem causar contaminação das águas e do solo, se não forem descartados adequadamente, mas, por sua vez, têm grande potencial na produção de biodiesel. Neste trabalho, as AVU coletadas em estabelecimentos de fast food foram submetidas a um pré-tratamento de esterificação, variando as condições de reação, razão molar, concentração do catalisador e tempo, para diminuir o teor de ácidos graxos livres gerados nos processos de fritura; após uma transesterificação alcalina. A acidez inicial das AVUs ($10,08 \pm 0,22 \%$) caiu abaixo de 1 % durante a esterificação a 60 °C e 100

rpm, com RMAVU: MeOH de 1: 7 e concentração de HCl de 0,3 % v/v , com uma conversão de ácidos graxos livres (AGL) em ésteres metílicos de 94,48 e 98,61 % para tempos de reação de 4 e 6 horas, respectivamente. As AVU previamente esterificadas foram submetidas a um processo de transesterificação com KOH como catalisador na presença de metanol, a 60 ° C e 100 rpm, constatando que o biodiesel produzido era uma mistura composta pelos ésteres metílicos de ácidos linoléicos (57 %), palmítico (14 %), oleico (22 %), esteárico (4 %) e eláidico (3 %). A maior concentração de ésteres metílicos ($93.797 \pm 0,685 \text{ g.L}^{-1}$) foi obtida com o uso da UVA esterificada durante 6 horas de reação. Os espectros de FTIR confirmaram a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos, para que este produto pudesse ser usado como biocombustível.

Palavras-chave: O biodiesel, esterificação, transesterificação, óleos vegetais.

Introducción

La alta demanda de energía en el mundo, así como la distribución no uniforme de reservas de petróleo, provoca que muchas regiones dependan de otras para satisfacer sus necesidades de combustible. Esto aunado a los problemas de contaminación causados por el uso generalizado de combustibles fósiles hacen cada vez más necesario el desarrollo de fuentes de energía renovables económicas y de bajo impacto ambiental (Meher *et al.*, 2006; Sinha *et al.*, 2008; Shalaby y El-Gendy, 2012; Dutí *et al.*, 2016). Los recursos agrícolas como maíz, caña de azúcar y aceites vegetales se han convertido en materia prima para la obtención de biocombustibles, sin embargo, existe una marcada controversia por el uso de fuentes que están destinadas a la producción de alimentos para humanos y animales.

Los aceites vegetales de cocina usados (AVU) son un desecho

Introduction

The high demand for energy in the world, as well as the uneven distribution of oil reserves, causes many regions to depend on others to meet their fuel needs. This, together with the pollution problems caused by the widespread use of fossil fuels, make it necessary to develop inexpensive renewable energy sources with low environmental impact (Meher *et al.*, 2006; Sinha *et al.*, 2008; Shalaby and El-Gendy, 2012; Dutí *et al.*, 2016). Agricultural resources such as corn, sugar cane and vegetable oils have become raw material for obtaining biofuels, however, there is a marked controversy over the use of sources that are destined to feed humans and animals.

Used waste cooking oils (AVU, in spanish) are a liquid waste from homes, restaurants, and food industry. It has been estimated that more than 15 million tons of used vegetable oils of domestic origin are generated

líquido que se genera en los hogares, restaurantes e industrias de procesamiento de alimentos. Se ha estimado que mundialmente se generan más de 15 millones de toneladas de aceites vegetales usados de origen doméstico (Kalam *et al.*, 2011). En Estados Unidos (EE.UU) se generan más de 350 millones de litros por día, mientras que en Europa la cifra es cercana a los 4 millones de litros recolectados por día (Patil *et al.*, 2012), la diferencia entre los registros presentados posiblemente se debe a los hábitos alimenticios característicos de cada región.

En Maracaibo, Venezuela, se ha estimado que existen más de 8500 establecimientos dedicados a la venta de comida rápida, principalmente frituras. En promedio, cada establecimiento genera cerca de 18 L de AVU diarios, por lo que anualmente, se estarían generando cerca de 6 millones de litros de este residuo, solo producto de este tipo de actividad. Generalmente, en estos establecimientos usan un mismo lote de aceite comestible para freír la mayor cantidad de veces posible, con el fin de abaratar los costos de producción (Bonacia y Maldonado, 2012). El uso de estos AVU puede tener efectos directos sobre la salud, ya que el aceite después de ser reutilizado tres o más veces se torna potencialmente cancerígeno (Restrepo, 2012).

Cuando los residuos no son dispuestos correctamente, pueden traer graves consecuencias ambientales. La disposición de un litro de AVU por el alcantarillado doméstico o industrial, puede

worldwide (Kalam *et al.*, 2011). In the United States (USA) more than 350 million liters are generated per day, while in Europe this number is close to 4 million liters collected per day (Patil *et al.*, 2012), the difference between records presented is possibly due to the eating habits characteristic of each region.

In Maracaibo, Venezuela, it has been estimated more than 8,500 establishments dedicated to fast food marketing, mainly fried foods. On average, each establishment generates about 18 L of AVU per day, so that annually, it would be generating about 6 million liters of this waste, the only product of this type of activity. Generally, in these establishments they use the same batch of edible oil to fry as many times as possible, in order to lower production costs (Bonacia and Maldonado, 2012). The use of these AVU can have direct effects on health, since the oil after being reused three or more times becomes potentially carcinogenic (Restrepo, 2012).

When wastes are not correctly disposed, it can have serious environmental consequences. The disposal of a liter of AVU through the domestic or industrial sewerage can contaminate a volume higher than 50,000 liters of water (Guerrero *et al.*, 2011), also producing energy losses and low yields in wastewater treatment plants. This makes it necessary to implement policies for AVU collection, which can be treated or used as raw material in the production of alternative energies, such as biodiesel.

contaminar un volumen superior a 50.000 litros de agua (Guerrero *et al.*, 2011), produciendo además pérdidas de energía y bajos rendimientos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Esto hace necesaria la implantación de políticas de recolección de los AVU, los cuales pueden ser tratados o utilizados como materia prima en la producción de energías alternativas, como el biodiesel.

El biodiesel obtenido de AVU es un biocombustible de segunda generación, con el atractivo de ser renovable y amigable con el ambiente, ya que no contiene azufre y no contribuye con la acumulación de CO₂ en la atmósfera. Además, su producción promueve el desarrollo sostenible a través de mecanismos de transformación de desechos a energía (Papageorgiou *et al.*, 2009, Montero *et al.*, 2016). La principal ventaja del biodiesel es su capacidad de funcionar en cualquier motor diésel convencional, sin ser necesaria ninguna modificación en ellos. Puede almacenarse y utilizarse tanto puro como en mezclas en diferentes proporciones con el diésel de petróleo (Atabani *et al.*, 2012).

La manera más común para producir biodiesel es mediante un proceso de transesterificación (Ecuación 1), el cual consiste en una reacción química catalizada entre los aceites vegetales o grasas y un alcohol para producir alquil ésteres y glicerina (Felizardo *et al.*, 2006; Mustafa *et al.*, 2016). El metanol es el alcohol comúnmente usado en esta reacción, debido a su bajo costo (Wang *et al.*, 2006) y los

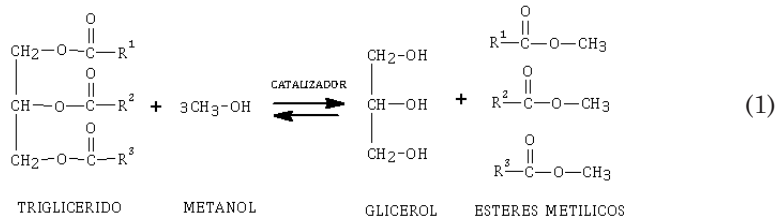
Biodiesel obtained from AVU is a second generation biofuel, with the advantage of being renewable and environmentally friendly, since it does not contain sulfur and does not contribute to atmospheric accumulation of CO₂. In addition, its production promotes sustainable development through mechanisms of transformation of waste to energy (Papageorgiou *et al.*, 2009, Montero *et al.*, 2016). The main advantage of biodiesel is its ability to work in any conventional diesel engine, without requiring any modification to them. It can be stored and used both pure and in mixtures in different proportions with petroleum diesel (Atabani *et al.*, 2012).

The most common way to produce biodiesel is through transesterification (Equation 1), which consists of a catalyzed chemical reaction between vegetable oils or fats and an alcohol to produce alkyl esters and glycerin (Felizardo *et al.*, 2006; Mustafa *et al.*, 2016). Methanol is the alcohol commonly used in this reaction, due to its low cost (Wang *et al.*, 2006) and the most widely used catalysts are bases, sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) (Atabani *et al.*, 2012).

The presence of free fatty acids (FFA) and water adversely affect the reaction, because they cause the emulsification of glycerin on the organic phase, as well as the formation of soap in the medium, making it difficult to separate the product (Meher *et al.*, 2006), requiring the addition of a pretreatment or prior stage to transesterification.

catalizadores más utilizados son las bases, hidróxido de sodio (NaOH) y de potasio (KOH) (Atabani *et al.*, 2012).

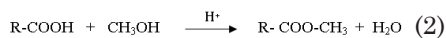
By means of esterification catalyzed by a mineral acid or Lewis acid Equation 2), the FFA react with a low molecular weight alcohol



La presencia de ácidos grasos libres (AGL) y agua afectan negativamente la reacción, debido a que originan la emulsificación de la glicerina sobre la fase orgánica, así como la formación de jabón en el medio, dificultando la separación del producto (Meher *et al.*, 2006), siendo necesaria la adición de un pretratamiento o etapa previa a la transesterificación.

Mediante la esterificación catalizada por un ácido mineral o ácido de Lewis (Ecuación 2), los AGL reaccionan con un alcohol de bajo peso molecular (metanol o etanol), para producir alquil ésteres y agua. Los catalizadores más utilizados son los ácidos minerales, siendo el de mayor relevancia el ácido sulfúrico (Wang *et al.*, 2006; Encinar *et al.*, 2011).

(methanol or ethanol), to produce alkyl esters and water. The most widely used catalysts are mineral acids, the most relevant being sulfuric acid (Wang *et al.*, 2006; Encinar *et al.*, 2011).

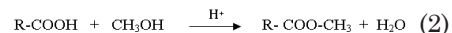


In this work, biodiesel production was evaluated through a process that includes pretreatment by acid esterification of used vegetable oils at different reaction conditions, and alkaline transesterification of previously esterified used vegetable oils.

Materials and methods

Used vegetable oils

The AVU were collected from different commercial fast food establishments in the city of Maracaibo, state of Zulia, Venezuela. Then, they were filtered to eliminate solid waste and stored in plastic containers with a lid, kept at room temperature in the laboratory



En este trabajo se evaluó la producción de biodiesel mediante un proceso que incluye el pretratamiento por esterificación ácida de los aceites vegetales usados a diferentes condiciones de reacción,

y la transesterificación alcalina de los aceites vegetales usados previamente esterificados.

Materiales y métodos

Aceites vegetales usados

Los AVU se recolectaron de diferentes establecimientos comerciales de comida rápida de la ciudad de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. Luego, se filtraron para eliminar los desechos sólidos y se almacenaron en envases plásticos con tapa, manteniéndose a temperatura ambiente del laboratorio (24 ± 2 °C) para su posterior caracterización y análisis.

Caracterización de los aceites vegetales usados

La caracterización de los AVU se realizó determinando el contenido de cenizas (ASTM D482, 2013), la viscosidad cinemática y dinámica (ASTM D445, 2015), la densidad y gravedad específica (ASTM D1298, 2012), la acidez y el índice ácido (COVENIN 325-01, 2001).

Esterificación de los aceites vegetales usados

Se aplicó un pretratamiento de esterificación de los AVU para disminuir el contenido de ácidos grasos libres. La reacción se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 mL utilizando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador en presencia de metanol. Se utilizó un diseño experimental univariable, para estudiar el comportamiento de las variables de forma individual, manteniendo fijas las otras variables en estudio. Para esto se variaron la

(24 ± 2 °C) for their subsequent characterization and analysis.

Characterization of used vegetable oils

The characterization of the AVU was carried out by determining the ash content (ASTM D482, 2013), the kinematic and dynamic viscosity (ASTM D445, 2015), the density and specific gravity (ASTM D1298, 2012), the acidity and the acid index (COVENIN 325-01, 2001).

Esterification of used vegetable oils

An esterification pretreatment of the AVU was applied to reduce the content of free fatty acids. The reaction was carried out in 250 mL Erlenmeyer flasks using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst in the presence of methanol. A univariate experimental design was used to study the behavior of the variables individually, keeping the other variables under study fixed. For this, the catalyst concentration (0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8 % v/v), the oil/methanol molar ratio (RMAVU: MeOH) (1:3, 1:5, 1:7, 1:9) and the reaction time (0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 h) evaluating the effect on the acidity of the AVU and the conversion of AGL to methyl esters. The mixture was allowed to stand for 12 h at 40 °C, separating the phases formed by decantation. The lower phase with the methyl esters and the unreacted fats was passed to the transesterification process, while the upper phase with the water obtained in the esterification process, the remaining catalyst and the excess methanol, were heated to 65 °C on a rotary evaporator to recover methanol. All tests were carried out in triplicate.

concentración de catalizador (0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 % v/v), la relación molar aceite/metanol (RMAVU:MeOH) (1:3, 1:5, 1:7, 1:9) y el tiempo de reacción (0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10) h, evaluando el efecto sobre la acidez de los AVU y la conversión de AGL a ésteres metílicos. La mezcla se dejó en reposo durante 12 h a 40 °C, separando las fases formadas por decantación. La fase inferior con los ésteres metílicos y las grasas sin reaccionar, se pasó al proceso de transesterificación, mientras que la fase superior con el agua obtenida en el proceso de esterificación, el catalizador remanente y el exceso de metanol, se calentaron a 65 °C en un rotavapor para recuperar el metanol. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Las mejores condiciones se seleccionaron con base al menor valor de la acidez (COVENIN 325-01) y la máxima conversión de AGL a ésteres metílicos, la cual se calculó mediante la Ecuación 3, donde A_{AVUE} es la acidez de las grasas esterificadas y A_{AVU} es la acidez de los AVU sin tratar.

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{A_{AVUE}}{A_{AVU}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Transesterificación de los aceites vegetales usados tratados

Los AVU previamente esterificados a las mejores condiciones seleccionadas, se sometieron a un proceso de transesterificación utilizando KOH como catalizador en presencia de metanol. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, en matraces Erlenmeyer de 250 mL, con

The best conditions were selected based on the lowest acidity value (COVENIN 325-01) and the maximum conversion of AGL to methyl esters, which was calculated by Equation 3, where A_{AVUE} is the acidity of the esterified fats and A_{AVU} is the acidity of the untreated AVU.

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{A_{AVUE}}{A_{AVU}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Transesterification of treated used vegetable oils

The AVU previously esterified under the best selected conditions were subjected to a transesterification process using KOH as a catalyst in the presence of methanol. All the tests were carried out in triplicate, in 250 mL Erlenmeyer flasks, with RMAVU:MeOH of 1:6, KOH concentration of 1 % m/m, at 60 °C for 1 hour (Wang *et al.*, 2006) in an orbital incubator (New Brunswick Scientific) at 100 rpm. The product obtained was left at rest for 24 hours, separating the biodiesel obtained (upper phase) from the glycerin (lower phase) by decantation. The biodiesel was washed with acidified water at 50 °C, to eliminate the traces of catalyst present (Uzun *et al.*, 2012) repeating the wash until the pH of the waste water was similar to that of distilled water (Sinha *et al.*, 2008).

The methyl esters present in the biodiesel were identified and quantified by gas chromatography using an Agilent 6890N equipment equipped with an automatic injection system, a flame ionization detector (FID) and an HP-5 Capillary column

RMAVU:MeOH de 1: 6, concentración de KOH de 1 % m/m , a 60 °C durante 1 hora (Wang *et al.*, 2006) en una incubadora orbital (New Brunswick Scientific) a 100 rpm. El producto obtenido se dejó en reposo por 24 horas, separando por decantación el biodiesel obtenido (fase superior) de la glicerina (fase inferior). El biodiesel se lavó con agua acidulada a 50 °C, para eliminar las trazas de catalizador presentes (Uzun *et al.*, 2012) repitiendo el lavado hasta que el pH del agua de desecho fuera similar al del agua destilada (Sinha *et al.*, 2008).

Los ésteres metílicos presentes en el biodiesel se identificaron y cuantificaron por cromatografía de gases usando un equipo Agilent 6890N provisto de sistema de inyección automático, detector de ionización a la llama (FID) y una columna Capilar HP-5 (30 m x 0,320 mm x 0,25 μm). Se utilizó helio como gas de arrastre y una mezcla de 37 ésteres metílicos (SUPELCO) como estándar. La temperatura inicial del horno fue de 150 °C aumentando hasta 260 °C a una velocidad de 4 °C.min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 220 y 250 °C, respectivamente.

Los espectros de infrarrojo se recolectaron con 10 scans desde 400 a 4000 cm^{-1} utilizando un espectrómetro FT-IR (Shimadzu Prestige 21) con ventanas de NaCl impregnadas con el líquido, analizando la información mediante el programa IR solution, versión 2.0.

Análisis estadístico

Se aplicó un estudio de comparación múltiple utilizando el método de pruebas de media HSD de Tukey para comparar el efecto las variables evaluadas sobre el grado de conversión

(30 m x 0.320 mm x 0.25 μm). Helium was used as the carrying gas and a mixture of 37 methyl esters (SUPELCO) as standard. The initial oven temperature was 150 °C increasing to 260 °C at a speed of 4 °C min⁻¹. The injector and detector temperatures were 220 and 250 °C, respectively.

Infrared spectra were collected with 10 scans from 400 to 4000 cm^{-1} using an FT-IR spectrometer (Shimadzu Prestige 21) with NaCl windows impregnated with the liquid, analyzing the information using the IR solution program, version 2.0.

Statistic analysis

A multiple comparison study was applied using Tukey's HSD mean test method to compare the effect of the variables evaluated on the degree of conversion of fats to esters, with a significance level $\alpha = 0.05$, using the SPSS Statistics program. 17.0.

Results and discussion

Table 1 shows the results obtained in the characterization of waste vegetable oils. It is observed that they have a low ash content, a parameter that is used as an indicator of the presence of impurities or contaminants that may affect the purity of the biodiesel obtained (ASTM D482-13).

The density, kinematic and dynamic viscosity were 920 $kg.m^{-3}$, 41.3 $mm.s^{-2}$ and 0.038 $kg.m^{-1}.s^{-1}$, respectively. The high viscosity values are due to the presence of dimeric and polymeric acids, dimeric acylglycerols and polyglycerols, product of the hydrogenation,

de grasas a ésteres, con un nivel de significancia $\alpha=0,05$, utilizando el programa SPSS Statistics 17.0.

Resultados y discusión

En el cuadro 1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los aceites vegetales usados (AVU). Se observa que presentan un bajo contenido de cenizas, parámetro este que se utiliza como indicador de la presencia de impurezas o contaminantes que pueda afectar la pureza del biodiesel obtenido (ASTM D482-13).

oxidation and cracking reactions of fats during frying (Cvengros and Cvengrosova, 2004; Issariyakul *et al.*, 2007; Chhetri *et al.*, 2008).

The AVU presented a high acidity value, 10.08 % (20.06 mg KOH.g⁻¹ AVU), attributable to the fact that in most cases, vegetable oils are used several times and even reused by several days, so they are subjected to heating processes at high temperatures for long periods of time, in addition to being exposed to light and air. Under these conditions, hydrolysis and oxidation reactions can occur in fats, generating high amounts

Cuadro 1. Caracterización de los aceites vegetales de cocina usados.

Table 1. Characterization of used vegetable cooking oils.

Parámetro	Contenido
Cenizas (%)	0,04 ± 0,01*
Acidez (%)	10,08 ± 0,22*
Índice ácido (mg KOH.g ⁻¹ grasa)	20,06 ± 0,44*
Densidad 40 °C (kg.m ⁻³)	920
Viscosidad cinemática (mm ² .s ⁻¹)	41,30
Viscosidad dinámica 40 °C (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	0,038

Nota: *Valores promedio de los resultados obtenidos de los análisis realizados por triplicado ± 1 desviación estándar.

Note: *Average values of the results obtained from the analyzes performed in triplicate ± 1 standard deviation.

La densidad, viscosidad cinemática y dinámica fue de 920 kg.m⁻³, 41,3 mm.s⁻² y 0,038 kg.m⁻¹.s⁻¹, respectivamente. Los altos valores de viscosidad se deben a la presencia de ácidos diméricos y poliméricos, acilglicerolos diméricos y poliglicerolos, producto de las reacciones de hidrogenación, oxidación

of free fatty acids, in addition to other products of the fat oxidation reaction (Cvengros and Cvengrosova, 2004; Diya'uddeen *et al.*, 2012).

A high acidity value indicates a high content of free fatty acids (FFA) in AVU. The presence of AGL (≥ 2 %) has a negative effect on the

y craqueo de las grasas durante la fritura (Cvengros y Cvengrosova, 2004; Issariyakul *et al.*, 2007; Chhetri *et al.*, 2008).

Los AVU presentaron un alto valor de acidez, 10,08 % (20,06 mg KOH.g⁻¹ AVU), atribuible al hecho de que, en la mayoría de los casos, los aceites vegetales son utilizados varias veces e incluso reusados por varios días, por lo que son sometidos a procesos de calentamiento a altas temperaturas por largos periodos de tiempo, además de estar expuestos a la luz y al aire. Bajo estas condiciones pueden darse las reacciones de hidrólisis y oxidación en las grasas, generando altas cantidades de ácidos grasos libres, además de otros productos de la reacción de oxidación de las grasas (Cvengros y Cvengrosova, 2004; Diya'uddeen *et al.*, 2012).

Un elevado valor de acidez indica un alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) en los AVU. La presencia de AGL ($\geq 2\%$) tiene un efecto negativo sobre la reacción de transesterificación alcalina debido a la pérdida de catalizador durante la neutralización de los ácidos libres, por lo que la reacción no se completa (metanólisis incompleta) (Demirbas, 2009; Mathiyazhagan y Ganapathi, 2011). Esto conduce a un aumento en los niveles de triglicéridos en la fase esterificada que resulta en un menor contenido de ésteres metílicos en el biodiesel y, por ende, un menor rendimiento del proceso (Bautista *et al.*, 2009).

Esterificación de los aceites vegetales usados

Para disminuir la acidez de los AVU se aplicó un tratamiento de esterificación de los ácidos grasos

alkaline transesterification reaction due to the loss of catalyst during the neutralization of free acids, so the reaction is not completed (incomplete methanolysis) (Demirbas, 2009; Mathiyazhagan and Ganapathi, 2011). This leads to an increase in triglyceride levels in the esterified phase that results in a lower content of methyl esters in the biodiesel and, therefore, a lower yield of the process (Bautista *et al.*, 2009).

Esterificación de usados vegetable oils

To reduce the acidity of the AVU, an esterification treatment of the free fatty acids was applied at 60 °C and 100 rpm, using HCl as a catalyst in the presence of methanol. Figure 1a shows the effect of the catalyst concentration on the acidity of the AVU, keeping the RMAVU:MeOH constant (1:5) and the reaction time (2 h).

In general, it is observed that for all the catalyst concentrations studied, the acid index of the AVU decreases, not finding statistically significant differences ($p \geq 0.05$) between the values obtained. For the HCl concentration of 0.3% v/v, the acid index decreases from the initial value of 20.02 to 1.85 mg KOH.g⁻¹, for a conversion of free fatty acids to methyl esters of 90.77%.

This conversion is similar to that obtained (90%) by Wang *et al.* (2006) in the esterification of AVU using H₂SO₄ as catalyst (4%), RMAVU:MeOH of 1:20 for 10 h, but lower than that reported by Chai *et al.* (2014) who achieved a conversion of 95% using a concentration of H₂SO₄ as catalyst (10%), RMAVU:MeOH of 1:40 for 2 h. Both studies use catalyst concentrations

libres a 60 °C y 100 rpm, utilizando HCl como catalizador en presencia de metanol. En la figura 1a se muestra el efecto de la concentración de catalizador sobre la acidez de los AVU, manteniendo constante la RMAVU:MeOH (1:5) y el tiempo de reacción (2 h).

higher than those reported in this study. Both H_2SO_4 and HCl are strong acids; in sulfuric acid (pK_{a_1} : -6.62 and pK_{a_2} : 1,9) the dissociation occurs in two (2) stages, while in hydrochloric acid the dissociation occurs in only one (pK_a : -7). In the esterification reaction, the catalyst

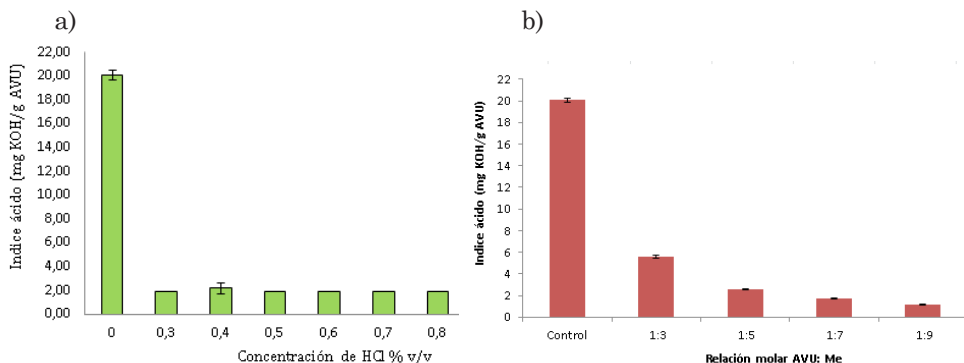


Figura 1. Efecto de la concentración del catalizador HCl (a) y la relación molar (RMAVU:MeOH) (b) sobre el índice ácido en la esterificación de los AVU a 60°C, 200 rpm, durante dos (2) horas.

Figure 1. Effect of the concentration of the catalyst HCl (a) and the molar ratio (RMAVU:MeOH) (b) on the acid number in the esterification of the AVU at 60 °C, 200 rpm, for two (2) hours.

En general, se observa que para todas las concentraciones de catalizador estudiadas, el índice ácido de los AVU disminuye, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas ($p \geq 0,05$) entre los valores obtenidos. Para la concentración de HCl de 0,3 % v/v, el índice ácido disminuye desde el valor inicial de 20,02 hasta 1,85 mg KOH.g⁻¹, para una conversión de ácidos grasos libres a ésteres metílicos del 90,77 %.

Esta conversión es similar a la obtenida (90 %) por Wang *et al.*

acts as an activator of the nucleophilic substitution reaction (Wade, 1993), electrophilicity and nucleophilicity are two ways of talking about the reactive rates of the reactions, that is, the lower the pKa it reacts more quickly with the nucleophiles (Solomons, 1985). From the foregoing, it can be deduced that HCl, having a lower pKa than H_2SO_4 , generates a higher reaction rate, making it a better catalyst, in addition to requiring lower concentrations for the reaction.

(2006) en la esterificación de AVU usando H_2SO_4 como catalizador (4 %), RMAVU:MeOH de 1:20 durante 10 h, pero inferior a la reportada por Chai *et al.* (2014) quienes alcanzaron una conversión del 95 % utilizando una concentración de H_2SO_4 como catalizador (10 %), RMAVU:MeOH de 1:40 durante 2h. Ambos estudios utilizan concentraciones de catalizador superiores a la reportada en este estudio. Tanto el H_2SO_4 como el HCl son ácidos fuertes; en el ácido sulfúrico (pK_{a1} : -6,62 y pK_{a2} : 1,9) la disociación ocurre en dos (2) etapas, mientras que en el ácido clorhídrico la disociación ocurre en una sola (pK_a : -7). En la reacción de esterificación el catalizador actúa como activador de la reacción de sustitución nucleofílica (Wade, 1993), la electrofilia y la nucleofilia son dos formas de hablar sobre las velocidades reactivas de las reacciones, es decir a menor pK_a reacciona más rápidamente con los nucleófilos (Solomons, 1985). Por lo anteriormente expuesto, se puede deducir que el HCl, al tener un pK_a inferior al del H_2SO_4 , genera una mayor velocidad de reacción, haciéndolo mejor catalizador, además de requerir menores concentraciones para la reacción.

En la figura 1b se muestra el efecto de la relación molar (RMAVU:MeOH) sobre la acidez de los AVU, utilizando la concentración del catalizador HCl de 0,3 % v/v seleccionada en la experiencia anterior, durante dos horas de reacción. Se observa que al aumentar el valor de la RMAVU:MeOH, disminuye el índice ácido, encontrándose diferencias significativas ($p \leq 0,05$)

Figure 1b shows the effect of the molar ratio (RMAVU: MeOH) on the acidity of the AVU, using the HCl catalyst concentration of 0.3 % v/v selected in the previous experience, during two hours of reaction. It is observed that when the value of the RMAVU:MeOH increases, the acid index decreases, finding significant differences ($p \leq 0.05$) between the acidity values obtained at the molar ratios studied. The excess of methanol is necessary for the esterification reaction of free fatty acids to occur, when the proportion of methanol increases, methanolysis increases (Wang *et al.*, 2006; Chai *et al.*, 2014). The lowest value obtained was 1.18 ± 0.03 mg KOH.g⁻¹ AVU (0.60 %) for the esterification carried out at the RMAVU:MeOH of 1:9, for a conversion of 94.10 %, followed of the reaction to RMAVU:MeOH of 1:7 where the acid number was 1.72 ± 0.05 mg KOH.g⁻¹ AVU (0.87 %) with a conversion of 91.43%. Under these conditions, the acidity of the AVU decreases below the 1 % necessary to avoid interference from free fatty acids during alkaline transesterification and promote higher performance in biodiesel production.

Figure 2 shows the behavior of the acidity as a function of the reaction time in the esterification of AVU at 60 °C and 100 rpm, using the catalyst concentration of 0.3 % and the RMAVU:MeOH of 1:7 and 1:9, previously selected.

It is observed that the acid index decreases drastically during the first half hour. For the 1:7 molar ratio, a value of 5.17 mg KOH.g⁻¹ AVU was obtained, with a conversion of 74.24 %,

entre los valores de acidez obtenidos a las relaciones molares estudiadas. El exceso de metanol es necesario para que ocurra la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres, cuando aumenta la proporción de metanol se incrementa la metanólisis (Wang *et al.*, 2006; Chai *et al.*, 2014). El menor valor obtenido fue de $1,18 \pm 0,03$ mg KOH.g⁻¹ AVU (0,60 %) para la esterificación realizada a la RMAVU:MeOH de 1:9, para una conversión de 94,10%, seguida de la reacción a RMAVU:MeOH de 1:7 donde el índice ácido fue de $1,72 \pm 0,05$ mg KOH.g⁻¹ AVU (0,87 %) con una conversión del 91,43 %. A estas condiciones la acidez de los AVU disminuye por debajo del 1 % necesario para evitar las interferencias de los ácidos grasos libres durante la transesterificación alcalina y promover un mayor rendimiento en la producción de biodiesel.

En la figura 2 se muestra el comportamiento de la acidez en función del tiempo de reacción en la esterificación de los AVU a 60 °C y 100 rpm, utilizando la concentración de catalizador de 0,3 % y las RMAVU:MeOH de 1:7 y 1:9, seleccionadas previamente.

Se observa que el índice ácido disminuye drásticamente durante la primera media hora. Para la relación molar 1:7 se obtuvo un valor de $5,17$ mg KOH.g⁻¹ AVU, con una conversión del 74,24 %, mientras que para 1:9 el índice ácido fue de $3,50$ mg KOH.g⁻¹ AVU, para una conversión del 82,55 %. Wang *et al.* (2006) reportaron una conversión del 85 % en la primera media hora de reacción. Esto se debe a que en los primeros 30 minutos

while for 1:9 the acid index was 3.50 mg KOH.g⁻¹ AVU, for a conversion of 82.55 %. Wang *et al.* (2006) reported a conversion of 85 % in the first half hour of reaction. This is due to the fact that in the first 30 minutes the boiling point of methanol is exceeded, facilitating the reaction with free fatty acids.

As the reaction time elapses, the acidity continues to decrease, finding significant differences ($p \leq 0.05$) between the acid index values obtained between 0.5 and four (4) hours, reaching values of 1,11 and 0,83 mg KOH.g⁻¹ AVU for the molar ratio 1:7 and 1:9, respectively. At five (5) hours, the acid indices for both reactions are equal (0.62 and 0.61 mg KOH.g⁻¹ AVU), with no significant differences ($p \geq 0.05$), between the values obtained at from this time, up to 10 hours of reaction. At six (6) hours there is a small inflection in the reaction time curve, reaching a minimum of 0.28 mg KOH.g⁻¹ AVU for a 1:7 molar ratio and 0.34 mg KOH.g⁻¹ AVU for the 1:9 molar ratio, for conversions of 98.61 and 98.32%, respectively.

These results coincide with Issariyakul *et al.* (2007) who report a drastic decrease in acidity during the first half hour, which continued progressively until reaching one hour of reaction, however, they did not appreciate significant differences in the acid index of the samples from this time, therefore, they stopped the esterification reaction at five (5) hours, reaching a minimum value of 15 mg KOH.g⁻¹ AVU in the esterification stage. In contrast, in the present study it was found that acidity continues to decrease after one hour of reaction,

se excede el punto de ebullición del metanol, facilitando la reacción con los ácidos grasos libres.

reaching a minimum acid index at six (6) hours of reaction, of 0.28 mg KOH.g⁻¹ oil for molar ratio 1:7 and for

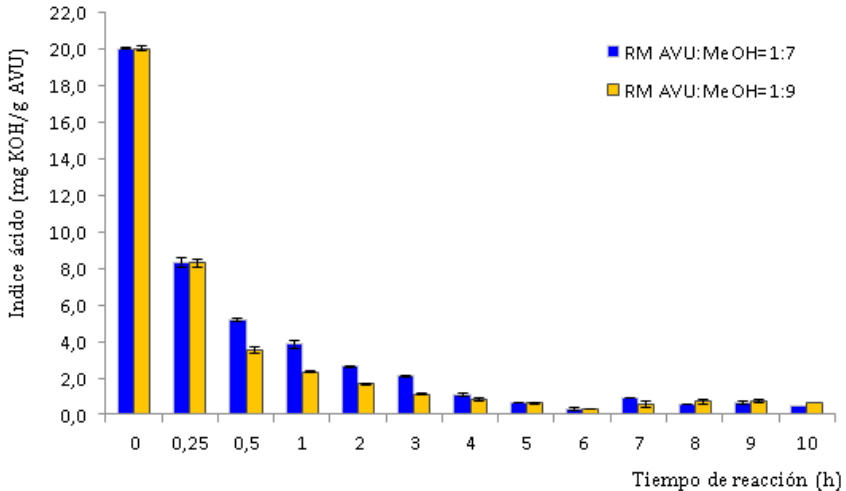


Figura 2. Efecto del tiempo de reacción sobre el índice de acidez de los aceites vegetales usados en la esterificación de los AVU a 60°C y 100 rpm, concentración de catalizador de 0,3% y RMAVU:MeOH de 1:7 y 1:9.

Figure 2. Effect of reaction time on the acid number of vegetable oils used in the esterification of AVU at 60 °C and 100 rpm, catalyst concentration of 0.3 % and RMAVU:MeOH of 1:7 and 1:9.

A medida que transcurre el tiempo de reacción, la acidez continúa disminuyendo, encontrándose diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre los valores del índice ácido obtenidos entre las 0,5 y las cuatro (4) horas, alcanzando valores de 1,11 y 0,83 mg KOH.g⁻¹ AVU para la relación molar 1:7 y 1:9, respectivamente. A las cinco (5) horas los índices de acidez para ambas reacciones se igualan (0,62 y 0,61 mg KOH.g⁻¹ AVU), no existiendo diferencias significativas ($p \geq 0,05$), entre los valores obtenidos

the 1:9 molar ratio a minimum of 0.34 mg KOH.g⁻¹ oil.

Alkaline transesterification of esterified used vegetable oils

The previously esterified AVU (AVUe) were subjected to an alkaline transesterification process at 60 °C, with RMAVU:MeOH of 1:6, catalyst concentration of 1 g KOH.g⁻¹ AVU, for one hour at 100 rpm. The product obtained is a mixture of crude biodiesel, water, glycerol, methanol and unreacted catalyst, distributed in two phases, which were separated

a partir de este tiempo, hasta las 10 horas de reacción. A las seis (6) horas hay una pequeña inflexión en la curva del tiempo de reacción, alcanzándose un mínimo de 0,28 mg KOH.g⁻¹ AVU para relación molar 1:7 y de 0,34 mg KOH.g⁻¹ AVU para la relación molar 1:9, para conversiones del 98,61 y 98,32 %, respectivamente.

Estos resultados coinciden con Issariyakul *et al.* (2007) quienes reportan una disminución drástica de la acidez durante la primera media hora, la cual continuó en forma progresiva hasta alcanzar una hora de reacción, sin embargo, no apreciaron diferencias significativas en el índice ácido de las muestras a partir de este tiempo, por lo que detuvieron la reacción de esterificación a las cinco (5) horas, alcanzando un valor mínimo de 15 mg KOH.g⁻¹ AVU en la etapa de esterificación. En contraste, en el presente estudio se encontró que la acidez sigue disminuyendo después de la hora de reacción alcanzando un índice de acidez mínimo a las seis (6) horas de reacción, de 0,28 mg KOH.g⁻¹ aceite para relación molar 1:7 y para la relación molar 1:9 un mínimo de 0,34 mg KOH.g⁻¹ aceite.

Transesterificación alcalina de los aceites vegetales usados esterificados

Los AVU previamente esterificados (AVUe) se sometieron a un proceso de transesterificación alcalina a 60 °C, con RMAVU:MeOH de 1:6, concentración de catalizador de 1g KOH.g⁻¹ AVU, durante una hora a 100 rpm. El producto obtenido es una mezcla del biodiesel crudo, agua, glicerol, metanol y catalizador sin reaccionar,

by decantation. The biodiesel was purified to remove impurities and its composition was determined by gas chromatography. The components were identified by comparison with the chromatogram obtained for the standard, finding that it is a mixture of methyl esters of palmitic, linoleic, oleic, elaidic and stearic acids, whose average percentage composition is shown in figure 3.

Table 2 shows the content of methyl esters present in the biodiesel produced. It is observed that the total concentration of methyl esters is higher in biodiesel obtained from previously esterified AVU (AVUe 1:7-4, AVUe 1:7-6, AVUe 1:9-4, AVUe 1:9-6) compared to the unesterified control (AVUSe).

The highest concentration of methyl esters (93.797 g.L⁻¹) was obtained for transesterification of AVUe-1:7-6 (esterified at a molar ratio 1:7 and a reaction time of 6 h). This value is 4.57 times greater than that obtained with the AVUSe and 1,10 times greater ($p \leq 0.05$) than that found when using the AVU-1:7:4 (esterified at a molar ratio 1:7 and a time of 4 hr reaction). However, it is only 1.03 and 1.01 times higher than the values obtained when using the AVU esterified at the 1:9 ratio for 4 and 6 hours, AVUe-1:9-4 and AVUe-1:9-6, respectively, without statistically significant differences ($p \leq 0.05$) between the values. These results confirm that by reducing the acidity of fats, the content of free fatty acids that negatively affect the transesterification reaction is reduced, obtaining a greater quantity of methyl esters and increasing the yield of the reaction (Wang *et al.*, 2006; Shalaby and El-Gendy, 2012).

distribuidos en dos fases, las cuales se separaron por decantación. El biodiesel se purificó para eliminar las impurezas y su composición se determinó por cromatografía de gases. Los componentes se identificaron por comparación con el cromatograma obtenido para el estándar, encontrando que es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico, eláidico y esteárico, cuya composición porcentual promedio se muestra en la figura 3.

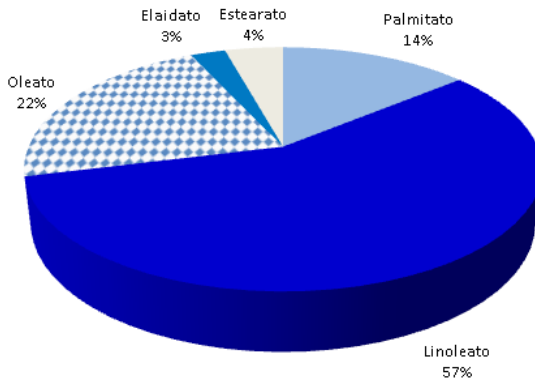


Figura 3. Composición de ésteres metílicos en el biodiesel producido por esterificación ácida y transesterificación alcalina de los aceites vegetales usados.

Figure 3. Composition of methyl esters in biodiesel produced by acid esterification and alkaline transesterification of used vegetable oils.

En el cuadro 2 se muestra el contenido de ésteres metílicos presentes en el biodiesel producido. Se observa que la concentración total de ésteres metílicos es mayor en el biodiesel obtenido a partir de los AVU previamente esterificados (AVUe 1:7-4, AVUe 1:7-6, AVUe 1:9-4, AVUe 1:9-6) en comparación con el control sin esterificar (AVUSe).

La mayor concentración de ésteres metílicos (93,797 g.L⁻¹) se obtuvo para

Figure 4 shows the infrared spectra (FTIR) for the AVU and the biodiesel obtained. The spectra are comparable to each other due to the presence of triglycerides and methyl esters, however, it is observed that there are differences, the peaks present in the AVU at 1,358, 1,161 and 1,088 cm⁻¹ were displaced at 1364, 1169 and 1,013 cm⁻¹ in biodiesel, respectively. Likewise, in the biodiesel spectrum, the formation of new peaks at 1,558, 1,244, 1,204 and 833 cm⁻¹ can be seen,

showing the evident conversion of triglycerides into methyl esters.

The strong signal observed at 1,742 cm⁻¹ is attributed to the presence of C=O stretching vibration of existing carbonyl groups in triglycerides (Nisar *et al.*, 2017) and in long chain aliphatic esters (Silverstein *et al.*, 2014). The peaks present in the range of 1,300-1,000 cm⁻¹ represent the stretching vibrations CO (Tariq *et al.*, 2011), while those observed in the region

Cuadro 2. Contenido de ésteres metílicos del biodiesel obtenido por transesterificación de los aceites vegetales usados a 60 °C concentración de KOH de 1% m/m relación molar AVU: MeOH de 1:6 durante 1 hora.

Table 2. Content of methyl esters of biodiesel obtained by transesterification of used vegetable oils at 60 °C KOH concentration of 1% m/m AVU:MeOH molar ratio of 1:6 for 1 hour.

Pretratamiento	AVU		Biodiesel
	Acidez (%)	Índice ácido (mg KOH.g ⁻¹ AVU)	Concentración total de ésteres metílicos (g.L ⁻¹)
AVUse	9,927 ± 0,219	20,064 ± 0,437	20,515 ± 0,100 ^a
AVUe-1:7-4	0,556 ± 0,004	1,106 ± 0,007	85,601 ± 0,707 ^b
AVUe-1:7-6	0,140 ± 0,002	0,279 ± 0,004	93,797 ± 0,685 ^c
AVUe 1:9-4	0,415 ± 0,008	0,826 ± 0,016	91,493 ± 0,948 ^c
AVUe-1:9-6	0,169 ± 0,044	0,336 ± 0,087	92,692 ± 0,865 ^c

Nota: Valores promedio de tres determinaciones ± 1 desviación estándar. AVUse: Aceites vegetales sin esterificar, AVU-RM-t: Aceites vegetales usados, esterificados a la relación molar (RMAVU:MeOH) de 1:7 y 1:9 y tiempos de reacción de 4 y 6 horas (AVU-1:7-4, AVU-1:7-6, AVU-1:9-4 y AVU-1:9-6). Acidez (%) e Índice ácido (mg KOH.g⁻¹ AVU) inicial de los AVU previo a la transesterificación.

Note: Average values of three determinations ± 1 standard deviation. AVUse: Non-esterified vegetable oils, AVU-RM-t: Used vegetable oils, esterified at the molar ratio (RMAVU: MeOH) of 1:7 and 1:9 and reaction times of 4 and 6 hours (AVU-1:7 -4, AVU-1:7-6, AVU-1:9-4 and AVU-1:9-6). Acidity (%) and acid value (mg KOH.g⁻¹ AVU) of the AVU prior to transesterification.

transesterificación de los AVUe-1:7-6 (esterificados a relación molar 1:7 y un tiempo de reacción de 6 h). Este valor es 4,57 veces mayor al obtenido con los AVUse y 1,10 veces superior ($p \leq 0,05$) al encontrado al usar los AVU-1:7:4 (esterificados a relación molar 1:7 y un tiempo de reacción de 4 h). Sin embargo, es solo 1,03 y 1,01 veces mayor a los valores obtenidos al utilizar los AVU esterificados a la relación 1:9 durante 4 y 6 horas, AVUe-1:9-4 y AVUe-1:9-6, respectivamente, no

of 1,170 and 1,013 cm^{-1} show the stretching vibration of the CO group of the ester. Long chain acid methyl esters present three (3) pattern bands close to 1,250, 1,205 and 1,175 cm^{-1} , which in the spectrum of biodiesel appear at 1,244, 1,204 and 1,169 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2014).

The peaks at 3,464 and 3,435 cm^{-1} in the spectrum of AVU and biodiesel, respectively, correspond to the stretching and bending vibration of the O-H bonds due to the presence of

encontrando diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) entre los valores. Estos resultados confirman que al disminuir la acidez de las grasas, se reduce el contenido de ácidos grasos libres que afectan negativamente la reacción de transesterificación, obteniéndose mayor cantidad de ésteres metílicos y aumentando el rendimiento de la reacción (Wang *et al.*, 2006; Shalaby y El-Gendy, 2012).

En la figura 4 se muestran los espectros de infrarrojo (FTIR) para los AVU y el biodiesel obtenido. Los espectros son comparables entre sí debido a la presencia de triglicéridos y ésteres metílicos, sin embargo, se observa que existen diferencias, los picos presentes en los AVU a 1358, 1161 y 1088 cm^{-1} fueron desplazados a 1364, 1169 y 1013 cm^{-1} en el biodiesel, respectivamente. Así mismo, en el espectro del biodiesel se aprecia la formación de nuevos de picos a 1558, 1244, 1204 y 833 cm^{-1} , mostrando la evidente conversión de los triglicéridos en ésteres metílicos.

La fuerte señal observada a 1742 cm^{-1} se atribuye a la presencia de vibración de estiramiento C=O de grupos carbonilo existentes en los triglicéridos (Nisar *et al.*, 2017) y en los ésteres alifáticos de cadena larga (Silverstein *et al.*, 2014). Los picos presentes en el rango de 1.300-1.000 cm^{-1} representan las vibraciones de estiramiento C-O (Tariq *et al.*, 2011), mientras que los observados en la región de 1170 y 1013 cm^{-1} muestran la vibración de estiramiento del grupo C-O del éster. Los ésteres metílicos de ácidos de cadena larga presentan tres (3) bandas patrones cercanas a

water molecules. The peaks observed between 2,980-2,950, 2,950-2,850 and 3,050-3,000 cm^{-1} are the product of the asymmetric and symmetric stretching vibrations of CH in the CH_3 , CH_2 and CH groups can be observed in the ranges of 2,980-2,950, 2,950 - 2,850 and 3,050-3,000 cm^{-1} (Urribarrí *et al.*, 2014; Nisar *et al.*, 2017). The peaks in the 1.400 - 1.200 cm^{-1} region confirmed the bending vibrations of the aliphatic CH_2 and CH_3 groups. Similarly, the bending of HCH occurs at 1,358 cm^{-1} and the bending vibration around 1,458 cm^{-1} show the presence of CH_2 . The bending vibrations of the CH_3 , CH_2 and CH groups appeared at 1,460-1,350, 1,350-1,150 and 713 cm^{-1} , respectively (Nisar *et al.*, 2017).

Conclusions

The vegetable cooking oils used were classified as acidic fats, because they presented high viscosity and high acidity, indicating the presence of a high amount of free fatty acids.

The esterification pretreatment (60 °C and 100 rpm, with RMAVU:MeOH of 1:7 and HCl concentration of 0.3 %), reduced the initial acidity of the fats (10.08 \pm 0.22 %) below of 1 %, with a conversion of AGL to methyl esters of 94.48 and 98.61 % for reaction times of 4 and 6 hours, respectively.

The biodiesel obtained by transesterification of the AVU previously treated under these conditions is a mixture of the methyl esters of linoleic, palmitic, oleic, stearic and elaidic acids, obtaining the highest concentration of methyl esters of 93.797 \pm 0,685 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1250, 1205 y 1175 cm^{-1} , los cuales en el espectro del biodiesel aparecen a 1244, 1204 y 1169 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2014).

The FTIR spectra confirmed the conversion of fatty acids to methyl esters, so it can be used as fuel for diesel engines. Further studies will be

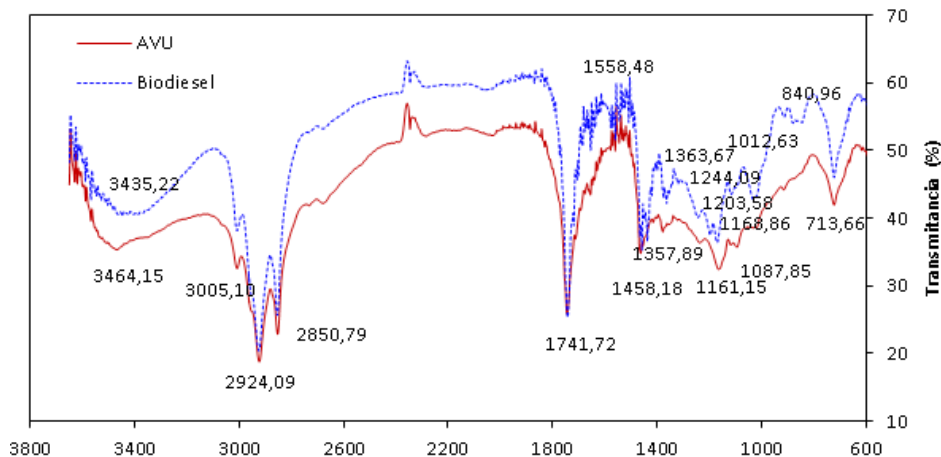


Figura 4. Espectro de infrarrojo (FTIR) de los aceites vegetales usados (AVU) y el biodiesel producido.

Figure 4. Infrared spectrum (FTIR) of used vegetable oils (AVU) and the biodiesel produced.

Los picos a 3464 y 3435 cm^{-1} en el espectro de los AVU y el biodiesel, respectivamente, corresponden a la vibración de estiramiento y flexión de los enlaces O-H debido a la presencia de moléculas de agua. Los picos observados entre 2980-2950, 2950-2850 y 3050-3000 cm^{-1} son producto de las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de C-H en los grupos CH_3 , CH_2 y CH se pueden observar en los rangos de 2980-2950, 2950-2850 y 3050-3000 cm^{-1} (Urribarrí *et al.*, 2014; Nisar *et al.*, 2017). Los picos en la región 1400 - 1200 cm^{-1} confirmaron las vibraciones de flexión de los grupos alifáticos CH_2

carried out to evaluate the quality of the biodiesel obtained, its adjustment to international standards and its possible uses in engines, either directly or in mixtures.

Acknowledgments

The authors acknowledge to the Instituto de Superficies y Catálisis of the Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia, for sample analysis by infrared spectrometry (FTIR) and the Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CONDES-CDCHT) of the Universidad del Zulia, for the financing of this

y CH_3 . De forma similar, la flexión de HCH tiene lugar a 1358 cm^{-1} y la vibración por flexión alrededor a 1458 cm^{-1} muestran la presencia de los CH_2 . Las vibraciones de flexión de los grupos CH_3 , CH_2 y CH aparecieron en $1460\text{-}1350$, $1350\text{-}1150$ y 713 cm^{-1} , respectivamente (Nisar *et al.*, 2017).

Conclusiones

Los aceites vegetales de cocina usados se clasificaron como grasas ácidas, debido a que presentaron alta viscosidad y elevada acidez indicando la presencia de una elevada cantidad de ácidos grasos libres.

El pretratamiento de esterificación ($60\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 rpm , con RMAVU:MeOH de 1:7 y concentración de HCl de 0,3 %), redujo la acidez inicial de las grasas ($10,08 \pm 0,22\%$) por debajo del 1%, con una conversión de AGL a ésteres metílicos del 94,48 y 98,61% para tiempos de reacción de 4 y 6 horas, respectivamente.

El biodiesel obtenido por transesterificación de los AVU previamente tratados a estas condiciones es una mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos linoleico, palmítico, oleico, esteárico y eláidico, obteniendo la mayor concentración de ésteres metílicos de $93,797 \pm 0,685\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los espectros FTIR confirmaron la conversión de los ácidos grasos a ésteres metílicos, por lo que puede ser utilizado como combustible para motores diésel. Posteriores estudios serán realizados para evaluar la calidad del biodiesel obtenido, su ajuste a las normas internacionales y

project under No. VAC-CONDES-CC-0431-15.

End of English Version

sus posibles usos en motores, bien sea directo o en mezclas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia, por el análisis de las muestras por espectrometría infrarroja (FTIR) y al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CONDES-CDCHT) de la Universidad del Zulia, por el financiamiento de este proyecto bajo el N° VAC-CONDES-CC-0431-15.

Literatura citada

- ASTM D1298-12b. 2012. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponible en: <http://www.astm.org/>.
- ASTM D445. 2015. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity) ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponible en: <http://www.astm.org/>.
- ASTM D482-13. 2013. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponible en: <http://www.astm.org/>.
- Atabani, A., A. Silitonga, I. Badruddin, T. Mahlia, H. Masjuki, and S. Mekhilef. 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and

its characteristics. Renewable and sustainable energy reviews. 16(4): 2070-2093.

acid content. Bioresource Technology. 102: 10907-10914.

- Bautista L., G. Vicente, R. Rodríguez and M. Pacheco. 2009. Optimization of FAME production from waste cooking oil. Biomass and Bioenergy. 33: 862 - 872.
- Bonacia, V. y J. Maldonado. 2012. Producción de biodiesel mediante esterificación/transesterificación de aceites vegetales usados. Trabajo de grado. Universidad Rafael Urdaneta. Zulia. Venezuela.
- Chai, M., Q. Tu, J. Yang and M. Lu. 2014. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. Fuel Processing Technology. 125: 106-113.
- Chhetri, A., K. Watts and M. Islam. 2008. Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. Energies. 1(1): 3-18.
- COVENIN 325-01. 2001. Aceites y grasas vegetales. Determinación de la acidez. Comisión Venezolana de Normas Industriales, Caracas. 3era revisión.
- Cvengros, J. and Z. Cvengrosova. 2004. Used frying oils and fat and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. Biomass & Bioenergy. 27: 173-181.
- Demirbas, A. 2009. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. Energy Conversion and Management. 50(4), 923-927.
- Diya'uddeen, B., A. Abdul and W. Daud. 2012. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils. A review. Process Safety and Environmental Protection. 90: 164-179.
- Duti, I., M. Maliha and S. Ahmed. 2016. Biodiesel Production from Waste Frying Oil and Its Process Simulation. Journal of Modern Science and Technology. 4(1).
- Encinar, J., N. Sánchez and G. Martínez. 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty
- Felizardo, P., J. Neiva and I. Raposo. 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management. 26: 487-494.
- Guerrero, C., A. Guerrero and F. Sierra. 2011. Biodiesel production from waste cooking oil. In: Biodiesel - Feedstocks and Processing technologies. Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.) ISBN 978-953-307-713-0, In Tech. Chapter 2: 23-44.
- Issariyakul, T., M. Kulkarni and A. Dalai. 2007. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. Fuel processing Technology. 88: 429-436.
- Kalam, M., H. Masjuki, M. Jayed and A. Liaquat. 2011. Emissions and performance characteristics of an indirect ignition diesel engine fuelled with waste cooking oil. Energy. 36: 397-42.
- Mathiyazhagan, M., and A. Ganapathi. 2011. Factors affecting biodiesel production. Research in plant Biology. 1(2): 1-5.
- Meher, L., V. Vidya and S. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 10: 248-268.
- Montero, G., B. Jaramillo, A. Vázquez, M. Coronado, C. García y L. Toscano. 2016. Experiencias de aprovechamiento de residuos para la generación de biodiesel en Colombia y México. Revista Internacional de Contaminación Ambiental (Especial Residuos Sólidos) 12: 77-90.
- Mustafa, T., S. Soomro, M. Najam, M. Amin and I. Ahmad. 2016. Production of Biodiesel through Catalytic Transesterification of Jatropha Oil. Journal of Applied and Emerging Sciences. 6(1): 9-13.
- Nisar, J., R. Razaq, M. Farooq, M. Iqbal, R. Khan, M. Sayed, A. Shahd and I. Rahman. 2017. Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as

- catalyst. *Renewable Energy*. 101: 111-119.
- Papageorgiou, A., J. Barton, and A. Karagiannidis. 2009. Assessment of the greenhouse effect impact of technologies used for energy recovery from municipal waste: a case for England. *Journal Environment. Manager*. 90: 2999–3012.
- Patil, P., V. Gude, H. Reddy, T. Muppaneni and S. Deng. 2012. Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation processes. *Journal of Environmental Protection*. 3(01): 107.
- Restrepo, J. 2012. El desarrollo sostenible y el reciclaje del aceite usado de cocina a la luz de la jurisprudencia y el ordenamiento jurídico colombiano. *Producción Más Limpia*. 7(1): 109-122.
- Shalaby, E. and N. El-Gendy. 2012. Two steps alkaline transesterification of waste cooking oil and quality assessment of produced biodiesel. *Int. J. Chem. Biochem. Sci*. 1(3): 30-35.
- Silverstein, R., F. Webster, D. Kiemle and D. Bryce. 2014. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons.
- Sinha, Sh., A. Agarwal, and S. Garg. 2008. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion & Management*. 49: 1248 – 1257.
- Solomons, T. W. 1985. *Química orgánica*. Primera Edición. Editorial Limusa, S. A de C. V. México. 1123p.
- Tariq, M., S. Ali, F. Ahmad, M. Ahmad, M. Zafar, N. Khalid and M. Khan. 2011. Identification, FT-IR, NMR (1 H and 13 C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology*. 92(3): 336-341.
- Urribarrí, A., A. Zabala, J. Sánchez, E. Arenas, C. Chandler, M. Rincón y C. Aiello Mazzarri. 2014. Evaluación del potencial de la borra de café como materia prima para la producción de biodiesel. *Multiciencias*. 14(2): 129-139
- Uzun, B., M. Kilic and N. Ozbay. 2012. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reactions parameters and determination of fuel properties. *Energy*. XXX: 1-5.
- Wade, L. G. 1993. *Química orgánica*. Segunda Edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. México. 1312p.
- Wang Y., S. Ou and P. Liu. 2006. Comparison of two processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 252: 107-112.