

DESARROLLO DE UNA PROPUESTA DE MEJORA PARA EL PROCESO DE
OBTENCIÓN DE DIGLICÉRIDOS EN SIGRA S.A A NIVEL LABORATORIO

CARLOS ANDRÉS MARTÍNEZ CASTRO
LUISA FERNANDA ZAPATA CAMACHO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2018

DESARROLLO DE UNA PROPUESTA DE MEJORA PARA EL PROCESO DE
OBTENCIÓN DE DIGLICÉRIDOS EN SIGRA S.A A NIVEL LABORATORIO

CARLOS ANDRÉS MARTÍNEZ CASTRO
LUISA FERNANDA ZAPATA CAMACHO

Proyecto integral de grado para optar título de:
INGENIERO QUÍMICO

Director
Fernando Moreno
Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2018

Nota de aceptación:

Presidente del jurado

Juan Sandoval

Ivan Ramirez

Bogotá D.C. Febrero de 2018

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	19
1. DIAGNÓSTICO	20
1.1 ESTADO Y GENERALIDADES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIGLICÉRIDOS	21
1.1.1 Equipos y materiales	22
1.1.2 Materias primas y cantidades	24
1.2 PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE DIGLICÉRIDOS A NIVEL LABORATORIO	26
1.2.1 Observaciones	30
1.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
2. ELECCIÓN DE VARIABLES IMPORTANTES PARA EL PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE DAG	37
2.1 VARIABLES INVOLUCRADAS	38
2.1.1 Temperatura	38
2.1.2 Agitación	42
2.1.3 Materia prima	43
2.1.4 Catalizadores	43
2.2 SELECCIÓN DE VARIABLES PARA REALIZACIÓN DE ENSAYOS PRELIMINARES	45
2.2.3 Materia Prima	46
2.2.4 Catalizador	46
2.3 ENSAYOS PRELIMINARES	46
2.3.1 Especificaciones Ensayos Realizados	46
2.3.1.1 Ensayo con aumento de temperatura	47
2.3.1.3 Ensayo con cambio de materia prima	48
2.3.1.4 Ensayo con cambio de catalizador	48
2.3.2 Resultados	48
2.3.2.1 Ensayo con aumento de temperatura	49
2.3.2.2 Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación	50
2.3.2.3 Ensayo con cambio de materia prima	51
2.3.2.4 Ensayo con cambio de catalizador	52
2.3.3 Análisis de resultados	53
3. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LAS VARIABLES SELECCIONADAS	57
3.1 DEFINICIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	57
3.1.1 Definición de la Variable Respuesta	57
3.1.2 Definición de la Hipótesis	57

3.1.3 Definición de Factores con sus respectivos niveles	58
3.1.4 Especificaciones	59
3.2 DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN	61
3.2.1 Desarrollo Ensayo 1	62
3.2.2 Desarrollo Ensayo 2	64
3.2.3 Desarrollo Ensayo 3	64
3.2.4 Desarrollo Ensayo 4	65
3.2.5 Desarrollo Ensayo 5	65
3.2.6 Desarrollo Ensayo 6	65
3.2.7 Desarrollo Ensayo 7	66
3.2.8 Desarrollo Ensayo 8	66
3.2.9 Desarrollo Ensayo 9	67
3.2.10 Desarrollo Ensayo 10	67
3.2.11 Desarrollo Ensayo 11	68
3.2.12 Desarrollo Ensayo 12	68
3.2.13 Desarrollo Ensayo 13	68
3.2.14 Desarrollo Ensayo 14	69
3.2.15 Desarrollo Ensayo 15	69
3.3.1 Definición del nuevo diseño experimental	70
3.3.1.1 Definición de la Variable Respuesta Nueva	70
3.3.1.2 Definición de la Hipótesis Nueva	70
3.3.1.2 Definición de Factores con sus respectivos niveles Nuevos	71
3.4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN	71
3.4.2 Resultados Ensayo 2	73
3.4.3 Resultados Ensayo 3	74
3.4.4 Resultados Ensayo 4	75
3.5 DATOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	76
3.5.1 Primer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 2	77
3.5.2 Segundo Diseño experimental correspondiente a las Muestras 3	81
3.5.3 Tercer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 4	84
3.5.4 Cuarto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 5	87
3.5.5 Quinto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 6	90
3.5.6 Sexto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 7	93
3.6 PROPUESTA DE MEJORA	95
4. ESTIMACIÓN DE COSTOS ASOCIADOS AL PROCESO DE MEJORA PROPUESTO	101
5. CONCLUSIONES	106
6. RECOMENDACIONES	108
BIBLIOGRAFÍA	110
ANEXOS	114

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Tabla resumen del ensayo y del procedimiento	27
Tabla 2. Datos del análisis de cromatografía	33
Tabla 3. Condiciones de operación Ensayo Preliminar con aumento de temperatura	47
Tabla 4. Resultados para el Ensayo con aumento de temperatura	49
Tabla 5. Resultados para el Ensayo con aumento de las revoluciones en agitación	50
Tabla 6. Resultados para el Ensayo con cambio de materia prima	51
Tabla 7. Resultados para el Ensayo con cambio de catalizador	52
Tabla 8. Procedimiento para la realización del Ensayo 1	63
Tabla 9. Resultados para el Ensayo 1	72
Tabla 10. Resultados para el Ensayo 2	73
Tabla 11. Resultados para el Ensayo 3	74
Tabla 12. Resultados para el Ensayo 4	75
Tabla 13. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M2 (t=0)	98
Tabla 14. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M3 (t=15)	98
Tabla 15. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M4 (t=30)	98
Tabla 16. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M5 (t=45)	99
Tabla 17. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M6 (t=60)	99
Tabla 18. Determinación del error porcentual del análisis estadístico	99
Tabla 19. Porcentaje de pérdidas promedio asociadas al procedimiento	103
Tabla 20. Cálculo del Costo de Producción (10 Ton) en planta (Sigra S.A)	104

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Entradas y salidas del sistema. Rendimiento de la ración	36
Cuadro 2. Especificaciones de muestras tomadas durante el procediendo para la producción de diglicéridos a nivel laboratorio	48
Cuadro 3. Comportamientos compuestos de interés entre muestras para ensayos preliminares	53
Cuadro 4. Definición de Factores con sus respectivos niveles para el diseño experimental	59
Cuadro 5. Definición de variable respuesta	61
Cuadro 6. Definición factores	61
Cuadro 7. Desarrollo del Diseño Experimental	62
Cuadro 8. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 1	62
Cuadro 9. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 2	64
Cuadro 10. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 3	64
Cuadro 11. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 4	65
Cuadro 12. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 5	65
Cuadro 13. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 6	65
Cuadro 14. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 7	66
Cuadro 15. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 8	66
Cuadro 16. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 9	67
Cuadro 17. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 10	67
Cuadro 18. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 11	68
Cuadro 19. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 12	68
Cuadro 20. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 13	68
Cuadro 21. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 14	69
Cuadro 22. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 15	69
Cuadro 23. Definición de Factores con sus respectivos niveles para el nuevo diseño experimental	71
Cuadro 24. Codificación de resultados	76
Cuadro 25. ANOVA de dos factores para muestra M2 (t=0)	79
Cuadro 26. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M2 (t=0)	79
Cuadro 27. ANOVA de dos factores para muestra M3 (t=15)	82
Cuadro 28. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M3 (t=15)	82
Cuadro 29. ANOVA de dos factores para muestra M4 (t=30)	85
Cuadro 30. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M4 (t=30)	85
Cuadro 31. ANOVA de dos factores para muestra M5 (t=45)	88
Cuadro 32. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M5 (t=45)	88
Cuadro 33. ANOVA de dos factores para muestra M7 (t=60)	91
Cuadro 34. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M6 (t=60)	91
Cuadro 35. ANOVA de dos factores para muestra M7 (t=60)	94
Cuadro 36. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M7 (t=60.	94
Cuadro 37. Costos Materias Primas asociadas al procedimiento.	102
Cuadro 38. Cálculo del Costo de Realización de un Ensayo en el laboratorio	102

Cuadro 39. Costo de Realización de un Ensayo en el laboratorio	103
Cuadro 40. Costo Equipos de Planta	104
Cuadro 41. Costo Material de Empaque	104
Cuadro 42. Costo Mano de Obra en producción	104

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Comportamiento de DAG durante la reacción	34
Gráfica 2. Avance de otros productos de interés	34
Gráfica 3. Comparación Porcentaje de FFA Vs tiempo en las temperaturas 350 °F y 460 °F	39
Gráfica 4. Componentes en el sistema de glicerólisis Vs tiempo, 350 °F	40
Gráfica 5. Componentes en el sistema de glicerólisis Vs tiempo, 460 °F	41
Gráfica 6. Resultados para el Ensayo con aumento de temperatura	50
Gráfica 7. Resultados para el Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación	51
Gráfica 8. Resultados para el Ensayo con cambio de materia prima	52
Gráfica 9. Resultados para el Ensayo con cambio de catalizador	53
Gráfica 10. Comportamiento de DAG ensayo 1	72
Gráfica 11. Avance de otros productos de interés	72
Gráfica 12. Comportamiento de DAG ensayo 2	73
Gráfica 13. Avance de otros productos de interés ensayo 2	73
Gráfica 14. Comportamiento de DAG ensayo 3	74
Gráfica 15. Avance de otros productos de interés ensayo 3	74
Gráfica 16. Comportamiento de DAG ensayo 4	75
Gráfica 17. Avance de otros productos de interés ensayo 4	75
Gráfica 18. Grafica de efectos principales para contenido DAG muestras M2 (t=0)	80
Gráfica 19. Grafica de superficie de contenido DAG M2 (t=0)	80
Gráfica 20. Grafica de contorno de DAG para las muestras M2 (t=0)	81
Gráfica 21. Grafica de efectos principales para contenido DAG muestras M3 (t=15)	83
Gráfica 22. Grafica de superficie de contenido DAG para las muestras M3 (t=15)	83
Gráfica 23. Grafica de contorno de DAG para las muestras M3 (t=15)	84
Gráfica 24. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M4 (t=30)	86
Gráfica 25. Gráfica de superficie de contenido DAG para las muestras M4 (t=30)	86
Gráfica 26. Gráfica de contorno de DAG para las muestras M4 (t=30)	87
Gráfica 27. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M5 (t=45)	89
Gráfica 28. Gráfica de superficie de contenido DAG para las muestras M5 (t=45)	89
Gráfica 29. Gráfica de contorno DAG para las muestras M5 (t=45)	90
Gráfica 30. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M6 (t=60)	92
Gráfica 31. Grafica de superficie de contenido DAG para las muestras (t=60)	93

Gráfica 32. Gráfica de contorno DAG para las muestras M6 (t=60)	93
Gráfica 33. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M7 (t=60)	95
Gráfica 34. Promedio de contenido de DAG para todas muestras Vs tiempo	97
Gráfica 35. Contenido de DAG en t=30 Vs número de muestra	97

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacciones de Glicerólisis	21
Figura 2. Montaje experimental de producción de DAG a escala laboratorio	24
Figura 3. Mezcla aceite glicerol	31
Figura 4. Adición de catalizador y aumento de temperatura.	32
Figura 5. Reacción de glicerólisis	32
Figura 6. Muestras tomadas durante el procedimiento	33
Figura 7. Reacciones llevadas a cabo el glicerólisis	35
Figura 8. Diseño de Experimentos Box Behnken	60

LISTA DE DIAGRAMAS

	pág.
Diagrama 1. Diagrama de bloques de proceso de producción de DAG.	28
Diagrama 2. Diagrama resumen de proceso de producción de DAG	29
Diagrama 3. Diagrama de Proceso general	101

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Método cromatografico	pág. 115
Anexo B. Descripción procedimiento para ensayos	119

GLOSARIO

DIGLICÉRIDOS: un éster formado a partir de glicerol mediante la reacción de dos de sus grupos hidroxilo con ácidos grasos¹

GLICERÓLISIS: es el proceso de romper enlaces químicos a través de una reacción con glicerina. El término se refiere casi exclusivamente a la reacción de transesterificación de glicerol con triglicéridos para formar mezclas de monoglicéridos y diglicérido.²

MONOGLICÉRIDOS: un éster obtenido de glicerol por la esterificación de un grupo hidroxilo con un ácido graso

TRIGLICÉRIDOS: un éster formado a partir de glicerol y tres grupos de ácidos grasos. Los triglicéridos son los principales componentes de las grasas y aceites naturales.

¹ s.n. Lípidos neutros [En línea]. Chile: Universidad de Talca, 2008. [Citado: 2017-08-14]. Disponible: <http://ftp.otalca.cl/profesores/raherrera/biorom2008/contenido/cibertexto/lip/lipid33.htm>

² FERRETTI, Cristian, et al. Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol sobre catalizadores óxidos con propiedades ácido-básicas. Chile: Congreso Iberoamérica de catálisis, 2010.

RESUMEN

El proyecto que se ejecuta a continuación pretende desarrollar una propuesta para mejorar el proceso de producción de diglicéridos en Sigrá S.A a nivel laboratorio. Lo anterior, mediante un diagnóstico del proceso, que permita realizar un acercamiento a la deducción de las variables que tienen influencia sobre el procedimiento; lo que permita plantear el diseño de una herramienta estadística que analice y permita concluir el grado de influencia de las variables analizadas y sus respectivos rangos.

El diagnóstico se realiza a través de un ensayo que replica condiciones ya conocidas y utilizadas en Sigrá S.A, con el fin de obtener familiarización con el procedimiento, las condiciones de operación, los equipos y reactivos utilizados, el comportamiento de éstos durante la reacción y demás factores que den indicios e información acerca del procedimiento. Posterior al diagnóstico realizado, y a partir de éste, junto con bibliografía consultada, se enlistan las variables que se suponen, tienen influencia sobre el compuesto de interés en el producto final, estas son temperatura, agitación, materia prima, catalizador; evaluando en cada una de estas, su influencia, la manera en que lo hace, las opciones de modificación que ofrece, entre otros factores; generando suficiente información para seleccionar de dichas variables, aquellas que, para el estudio en cuestión, merezcan la pena ser evaluadas mediante la herramienta estadística de estudio propuesta, un diseño de experimentos, que pretende indagar si los determinados factores intervienen o influyen en la variable respuesta que produce algún interés de conocimiento; si la anterior información es verdadera, el diseño deberá averiguar de qué manera dicho factor afecta a la variable de interés. El objetivo principal del diseño de experimentos que se realiza en esta investigación es estudiar si en el momento en que se aplica cierto tratamiento, se produce una mejora en el proceso; la mejora entendida como aumento en el contenido del compuesto de interés (DAG), con el último fin de proponer una ruta o condiciones específicas que aseguren una mejora en los resultados ya conocidos. Y como última medida, se estiman los costos asociados a la propuesta establecida.

Palabras Clave: DIGLICÉRIDOS (DAG), VARIABLES, FACTORES, TEMPERATURA, AGITACIÓN, MATERIA PRIMA, CATALIZADOR.

INTRODUCCIÓN

Sigra S.A es una empresa colombiana ubicada en la Avenida Las Américas, en la calle 13 con 46, en el sector de Puente Aranda en la ciudad de Bogotá; dedicada a desarrollar, producir y comercializar productos grasos para la industria panificadora y de alimentos. Hace 15 años la empresa Sigra S.A adquirió una planta donde se realizaban procesos similares⁰. Uno de los procesos fue la producción de grasas con contenido de diglicéridos (DAG). Mientras que las grasas y aceites se llaman generalmente triglicéridos porque contienen tres ácidos grasos; mono y diglicéridos, tienen uno y dos ácidos grasos respectivamente. Dichos compuestos se encuentran en una amplia gama de productos alimenticios, como mantequilla de maní, pasta de pastel, pan blanco, mayonesa, margarina, entre otros. Los DAG se utilizan en una diversa variedad de categorías de alimentos. Al tener la propiedad de ser emulsificantes, ofrecen a la industria alimentaria muchas soluciones para la formulación y procesamiento adecuado del producto; presentando además la propiedad de ser benéficos para la salud humana y animal.

Actualmente, el proceso que Sigra heredó, arroja un contenido de diglicéridos de aproximadamente 20 – 30 %; las tendencias de salud actuales, las aplicaciones industriales y el compromiso con la innovación, precisan en la realización de una labor investigativa para intentar mejorar dicho rendimiento.

Lo anterior se realiza mediante el desarrollo de este proyecto, determinando cuáles son las variables que ejercen un mayor efecto en el producto, y a partir de esto, evaluar algunos rangos y valores que puedan tomar dichas variables, para concluir así, entre los valores estudiados, cuáles son aquellos que mayor porcentaje de DAG reporten.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una propuesta de mejora para el proceso de obtención de diglicéridos en Sigra S.A a nivel laboratorio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diagnosticar el proceso que actualmente se realiza para la obtención de diglicéridos a nivel laboratorio.
2. Seleccionar las variables que más inciden sobre el efecto del rendimiento de diglicéridos en el producto.
3. Establecer las condiciones de operación de las variables seleccionadas.
4. Establecer los costos asociados al proceso de mejora propuesto.

1. DIAGNÓSTICO

Sigra es una empresa colombiana dedicada a producir y comercializar productos grasos para la industria panificadora de alimentos. Sus procesos son totalmente automatizados, lo cual permite garantizar estabilidad en la calidad de sus productos, así como realizar completos procesos de trazabilidad, asegurando que sus productos cumplen con estándares de calidad adecuados y posicionando a la empresa como una empresa competida en este mercado³

El proceso de interés para esta investigación, que en Sigra se inquiera, es la producción de grasas con contenido de diglicéridos. Mientras que las grasas y aceites usualmente comercializados están compuestos por triglicéridos, llamados así por contener tres ácidos grasos; mono y diglicéridos, tienen uno y dos ácidos grasos respectivamente. El diacilglicerol (DAG) es un éster de glicerol en el que dos grupos hidroxilo están esterificados con ácidos grasos; y han sido ampliamente utilizados en diferentes niveles de pureza como aditivos para mejorar la plasticidad de las grasas, emulsionantes y estabilizantes en los alimentos, así como en la medicina y las industrias de cosméticos⁴.

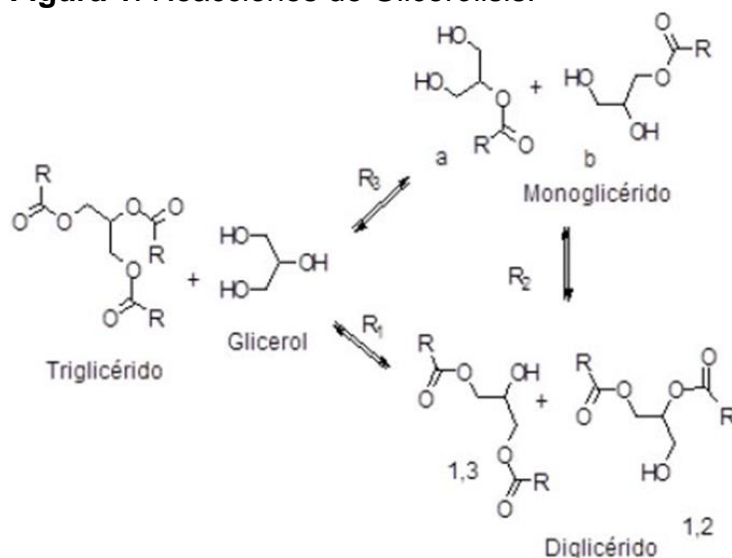
Los diglicéridos se obtienen principalmente por transesterificación de triglicéridos o glicerólisis de grasas con glicerol (ver **Figura 1**). Este proceso consiste en adicionar la glicerina o glicerol a los ácidos grasos obtenidos de la refinación física de los aceites y calentarlos con vacío, utilizando algún catalizador⁵. El glicerol reacciona y se forman mono y diglicéridos, disminuyendo la acidez. El producto obtenido es una mezcla de mono y diglicéridos que se tratan por el procedimiento de catálisis básica⁴. Sin embargo, simultáneamente se produce otra reacción en donde los MAG se convierten en DAG y viceversa. De igual forma, todas las reacciones son irreversibles y encontrar el estado de equilibrio es lo ideal para favorecer la producción de DAG en mayor proporción.

³ CARNÉ, Sergi. Monoglicéridos de ácidos orgánicos para el control de patógenos y mejora de la salud intestinal en pollos [En línea]. s.l.: Industrial Técnica Pecuaria S.A, 2015. [Citado: 2017- 09-26]. Disponible: <http://seleccionesavicolas.com/avicultura/2015/10/monogliceridos-de-acidos-organicos-para-el-control-de-patogenos-y-mejora-de-la-salud-intestinal-en-pollos>.

⁴ LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la Reacción de Transesterificación del Aceite de Higuierilla en la obtención de Biodiesel. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingenierías. 2003. p. 67-89.

⁵ GARCIA MELENDEZ, Milagrosa. Diseño de una instalación para la producción de Biodiesel a partir de aceites de fritura usados a escala de planta piloto. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Facultad Ingenierías. España. Universidad de Cadiz. 2013. 60-68 p.

Figura 1. Reacciones de Glicerólisis.



Fuente. PEREZ, William y ECHEVERRI, David. Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo Hidrotalcita Dopados con Fe^{3+} para la Producción de Monoglicéridos y Diglicéridos de Aceite de Soya. Colombia: Grupo Procesos Químicos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia; 2015. Inf. tecnol. Vol.26 No.2.

Monoacilglicerol (MAG) y diacilglicerol (DAG), son acilgliceroles parciales, y se pueden obtener por diversas rutas, entre ellas, por hidrólisis de triacilglicerol (TAG), por esterificación de glicerol y ácidos grasos, o por glicerólisis de TAG. La glicerólisis química, es uno de los métodos comúnmente usados en la producción industrial de acilgliceroles parciales⁶. Los parámetros importantes en la reacción deben considerarse completamente para obtener un mejor rendimiento de la glicerólisis química³. Dichas reacciones son catalizadas por ácidos y bases; los procesos industriales utilizan mayoritariamente catalizadores básicos, que son normalmente más activos y menos corrosivos³. El procedimiento desarrollado por Sigr S.A una vez fue adquirida esta planta hace 15 años, describe las etapas para una reacción de glicerólisis química catalizada a través de Hidróxido de Sodio (NaOH 5N), una mezcla de aceites usada en la planta para la producción de diglicéridos tiene una proporción de 70%w de palmiste (Pk) y 30%w de oleína (Pof) y una carga promedio de 10 ton obteniendo como productos de reacción una mezcla de aceites y glicerol (glicerina).

1.1 ESTADO Y GENERALIDADES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE DIGLICÉRIDOS

El interés sobre la producción de DAG en Sigr S.A nace en el momento que se adquirió la planta en donde actualmente desarrollan sus procesos; esta planta al

⁴ FONTES MONTERO, José Luiz, et al. Química sustentable. Santafe de Argentina: Universidad Nacional del Litoral, 2004

igual que dicho proceso se heredó en el año 2012 cuando Sigrá con planes de incursionar en el sector de aceites de consumo masivo y en el sector panificador compró la división de panadería de Unilever⁷; quienes se encontraban desarrollando un procedimiento para la obtención de aceites con contenido de diglicéridos; el desarrollo empírico junto con los bajos rendimientos obtenidos comparados con los esperados, ha impedido que tanto Sigrá como Unilever hayan instaurado éste, como un proceso estandarizado y continuo en planta.

En 2016 Sigrá realizó ensayos en planta con cargas aproximadamente de 10,5 toneladas, a partir de estos se obtuvo, para determinadas condiciones de operación de las variables involucradas (temperatura, agitación, cantidades, presión, catalizador, tiempos de reacción) un porcentaje de DAG, TAG y MAG final. Este ensayo indicó el punto de partida para llevar este procedimiento a nivel laboratorio con el fin de asemejar allí las condiciones previamente establecidas. En el transcurso de los años, Sigrá ha recibido solicitudes de diferentes clientes quienes requieren un producto con características específicas, mayor porcentaje de diglicéridos y contenido de ácido láurico. En busca de cumplir satisfactoriamente estos requerimientos se lleva a cabo el desarrollo de un procedimiento que cumpla con lo deseado.

El ensayo realizado en el laboratorio se basó en el paso a paso de los procedimientos que se llevan a cabo en planta para una reacción de interesterificación, específicamente para la producción de diglicéridos o diacilglicérols (DAG), que siguen el procedimiento REF-PRO- 34 versión 7 PROCEDIMIENTO PARA INTERESTERIFICAR EN REFINERÍA (terminología interna de la empresa). El procedimiento describe las etapas para una reacción de glicerólisis química catalizada a través de Hidróxido de Sodio (NaOH) y cuyos productos de reacción son una mezcla de aceites y el glicerol (glicerina).

1.1.1 Equipos y materiales. Materiales y equipos que se encuentran en el laboratorio. Se realizan algunas adaptaciones adecuadas, asegurando que el sistema opera correctamente.

- **Reactor de vidrio NOC L:** reactor de soplado de vidrio con capacidad máxima de 1,1 L, enchaquetamiento, que incluye una tapa con tres salidas esmeriladas para la adecuación de la bomba de vacío, termómetro y una toma muestra, este reactor no incluye filtro de vidrio poroso. (Ver **Figura 2**)
- **SOXTEC SYSTEM HT 1046:** sistema de calentamiento de algún fluido por medio de placas en la unidad de extracción, tiene una capacidad de 2

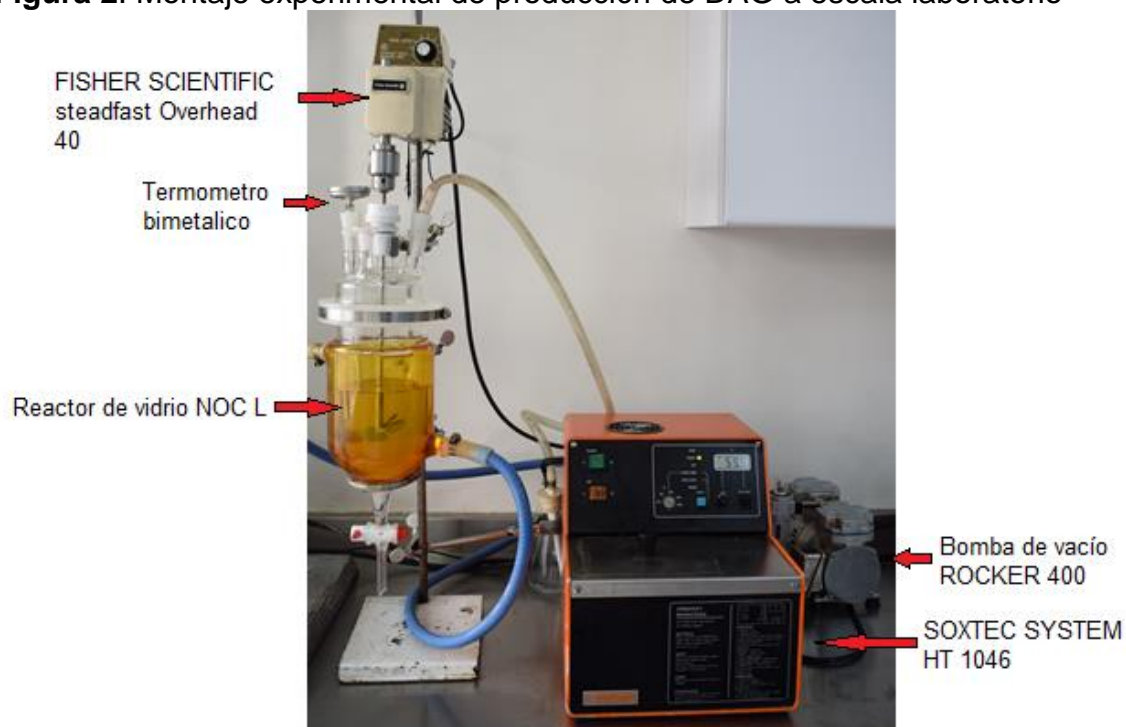
⁷ GÓMEZ, Constanza. Sigrá le apuesta al negocio del aceite de consumo masivo [En línea]. Bogotá D.C.: Portafolio, 2012. [Citado: 2017-10-03]. Disponible: <http://www.portafolio.co/economia/finanzas/sigra-le-apuesta-negocio-aceite-consumo-masivo-99752>.

muestras por lotes (según el fabricante), con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ y un rango de operación de 18°C a 200°C . En el proceso se usa aceite de soya como fluido de calentamiento, su rango de degradación es demasiado amplio por tanto no se evapora al alcanzar temperaturas por encima de los 150°C . (Ver **Figura 2**)

- **FISHER SCIENTIFIC steadfast Overhead 40:** motor empleado para la agitación del sistema con velocidad máxima de 1200 rpm, potencia de 1/8 HP, volumen máximo que se debe usar de 30 L, máxima viscosidad 15000 cpc, peso 9 Lb y voltaje de 120V – 60HZ. (Ver **Figura 2**)
- **Bomba de vacío ROCKER 400:** potencia máxima de 100 W, presión máxima de vacío 670 mm Hg, manómetro tipo bourdon sin glicerina, rotor del motor 1750 rpm, voltaje: 110 V, máximo flujo 37 L/min, ruido: 52 dB. (Ver **Figura 2**)
- **Papel Filtro Munktell grade 388:** Peso base 84 g/m², velocidad filtración 10 s/10mL, retención típica 12-15 micrómetros, diámetro: 150 mm.
- **Materiales:** Durante el procedimiento son necesarios materiales de laboratorio como: beaker de 50 mL, 100mL y 500mL, pipeta para la toma de muestras de 10mL, plancha de calentamiento con agitación magnética, balanza digital para cantidades pequeñas y para cantidades grandes, pipeteador, vidrio reloj, agitador en acero inoxidable para la agitación del sistema, filtro Buchner, Erlenmeyer para el vacío.

Una vez adecuados todos los equipos y materiales, es posible ajustarlos al siguiente montaje (Ver **Figura 2**), donde se lleva a cabo la reacción de glicerólisis químicamente catalizada. Es importante asegurarse que el termómetro que está ubicado en una de las salidas superiores esmeriladas del reactor este puesto de manera correcta así mismo con la salida de la manguera de bomba de vacío con el fin de obtener el mayor vacío posible en el sistema. Por otra parte, las mangueras que transportan el líquido para la chaqueta de calentamiento del reactor deben soportar temperaturas máximas de 200°C y que al momento de ajustar a las boquillas del reactor queden sujetas correctamente para evitar una fuga de aceite de soya.

Figura 2. Montaje experimental de producción de DAG a escala laboratorio



1.1.2 Materias primas y cantidades

- Aceite de palmiste (Pk): Aceite proporcionado por la planta
- Oleína de palma (Pof): Aceite proporcionado por la planta.
- Glicerina: 99% USP de origen vegetal.
- NaOH 5N: utilizado en procesos de la planta.
- Silica: silica granular.
- Tierra filtrante.

Las cantidades utilizadas para cada uno de las materias anteriormente mencionadas, se encuentran propiciamente calculadas con una base de cálculo de 600 g de mezcla de aceites, como se describen a continuación.

- **Mezcla de aceite:** la mezcla de aceite tiene una proporción 70% palmiste y 30% oleína.
600 g totales: 420 g plamiste, 180 g oleína.
- **Glicerol:** el proceso en la planta usa el 10% en peso de la masa total de la mezcla grasa.
600 g totales * 10%= 60 g de glicerol

- **Catalizador:** la glicerólisis con catalizadores alcalinos es mucho más rápida que con catalizadores ácidos⁸. Para determinar la cantidad de catalizador adecuada para emplear en el ensayo se tiene en cuenta que en la planta durante los ensayos realizados en el 2016 se utilizaron entre 150 L y 200 L de catalizador para una cantidad de 10.5 ton de mezcla de aceites. Realizando una regla de tres se determina la cantidad requerida para 600 g de mezcla de aceite.

$$0,6\text{kg aceite} * \frac{175\text{L catalizador}}{10500\text{kg aceites}} = 0,010 \text{ L catalizador}$$

En la planta se usan 630 L de NaOH 5N con 250 Kg de glicerol y de la cantidad obtenida se toman 175 L de catalizador, esto indica que la relación NaOH – glicerol es 2,5 a 1. Se determina cuanto glicerol se requiere para 8 mL de NaOH; esta aproximación de la cantidad NaOH se realiza con el fin que, al mezclar éste con el Glicerol se obtengan 10mL de mezcla y se mantenga la proporción.

$$0,008\text{L NaOH 5N} * \frac{630\text{L NaOH 5N}}{250\text{kg glicerolx}} = 0,0031 \text{ kg glicerol}$$

Se obtiene que para 8 mL de NaOH 5N se adicionan 3,17 g de glicerol, de esta mezcla de toman 10 mL de catalizador que deben ser adicionados al reactor.

- **Ácido cítrico:** el ácido cítrico utilizado es de naturalidad comestible, a una concentración 50 %w/v. El ácido cítrico usado en la planta para detener la reacción es de 500 L adicionado a las 10,5 Ton de la mezcla grasa, aunque en el procedimiento mencionado anteriormente se deben adicionar 120 L que corresponden a una relación estequiométrica teorica y no 500 L. Se estaban adicionando 500 L de Acido cítrico con el fin de asegurar que se detiene la reacción, pero queda ácido sin reaccionar y se pierde materia prima.

$$0,6 \text{ kg aceites} * \frac{500\text{L Ac citrico 50\%}}{10500\text{Kg aceite}} = 0,0286\text{mL Ac citrico 50\%}$$

Se obtiene que son necesarios 28,6 mL de ácido cítrico 50 % para neutralizar la reacción.

Para la preparación de ácido cítrico 50% en este ensayo se utilizan 20 g de ácido cítrico granulado de grado comestible y se afora a 40mL con agua destilada. Para

⁸ SHEK ARAÚJO, Gabriel Enrique. Evaluación del Comportamiento Dinámico del Proceso de Obtención de Biodisel por Vía Enzimática. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Cartagena de Indias D.T.Y C.: Universidad de Cartagena. Facultad de Ingenierias. 2012. p. 67-89.

dilución el ácido cítrico se pone el beaker en la plancha de calentamiento a 50°C con un agitador magnético durante 10 minutos.

- **Silica:** la reacción es suspendida por el ácido cítrico. Sin embargo, aún quedan algunos residuos de glicerina en el medio. Por lo anterior se adiciona silica con el fin de arrastrar los residuos faltantes. En las pruebas en planta se adicionan 30 kg a los 10500 kg de mezcla de aceite.

$$0,6 \text{ kg aceites} * \frac{30\text{Kg silica}}{10500\text{Kg aceite}} = 1,71\text{g silica}$$

- **Tierra filtrante:** en planta se adicionan 100Kg de tierra filtrante, aunque en el procedimiento mencionado anteriormente se adicionan 75kg de tierra.

$$0,6 \text{ kg aceites} * \frac{100\text{kg tierra}}{10500\text{Kg aceite}} = 5,7 \text{ g tierra filtrante}$$

1.2 PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE DIGLICÉRIDOS A NIVEL LABORATORIO

A continuación, se describe el paso a paso del procedimiento de producción de diglicéridos según REF-PRO-34 versión 7 PROCEDIMIENTO PARA INTERESTERIFICAR EN REFINERÍA. El procedimiento inicia por realizar el montaje que se observa en la **Figura 2**. Mientras se realiza el montaje; en una estufa de calentamiento se coloca a derretir el palmiste ya que éste a condiciones ambientales (25°C y 1 atmósfera) se presenta en fase sólida. Una vez realizado el montaje y teniendo el palmiste en fase líquida, se pesan 420 g de éste, 180 g de oleína de palma y 60 g de glicerol.

Estas cantidades son introducidas por una de las salidas esmeriladas ubicadas en la parte superior del reactor con la ayuda de un embudo de plástico. Una vez cargado el reactor, se acciona la bomba de vacío y se indica un set point de 60°C en el baño termostataado y la agitación a 45 rpm; cuando el sistema haya alcanzado una temperatura de 60 °C se inicia el tiempo de secado durante 100 minutos. Finalizado este tiempo, se rompe el vacío para tomar 6 mL de la mezcla (Muestra 1) y se adicionan 10 mL del catalizador preparado con anticipación, nuevamente se acciona el vacío para realizar un segundo secado de 60 minutos con la misma intensidad de agitación. Transcurridos los 60 minutos, se rompe el vacío de nuevo y se toman 6 mL de la mezcla (Muestra 2), y en el baño termostataado se indica el set point a 120°C, se espera hasta que el sistema haya alcanzado esta temperatura.

Bajo estas condiciones del sistema es propicio y posible iniciar la reacción de glicerólisis, se disminuyen las revoluciones a 25 rpm durante el tiempo de reacción que es de 60 minutos. En el trascurso de la reacción se rompe el vacío 4 veces en

los siguientes tiempos: 15, 30, 45 y 60 minutos para tomar las siguientes 4 muestras respectivamente (Muestras 3, 4, 5, 6).

Terminado el tiempo de reacción, se disminuye la temperatura del sistema a 90 °C y se toma un tiempo de espera de 35 minutos adicionales. Se rompe el vacío para poder adicionar 28,6 mL de ácido cítrico y detener la reacción con un tiempo de espera de 30 minutos a 90°C y de nuevo se aumentan la agitación a 45 rpm. Trascorridos 30 minutos, se adicionan 1,7 g de silica, aumentado la temperatura del baño termostatado a 105°C y dejando secar durante 120 minutos. Finalmente, pasado este tiempo, se rompe vacío y se adiciona la tierra filtrante, 5,7 g dejando actuar durante 15 minutos mientras el sistema va disminuyendo su temperatura. Cuando el sistema haya bajado su temperatura a aproximadamente 60°C y sea adecuada su manipulación, por la parte inferior del reactor se extrae el producto obtenido para su posterior filtrado. Se acomoda el sistema de vacío con la bomba, el filtro Buchner y su respectivo papel filtro adicionando poco a poco el producto obtenido. En la **Tabla 1**, **Diagrama 1** y **Diagrama 2** se presenta un cuadro resumen del ensayo realizado.

Tabla 1. Tabla resumen del ensayo y del procedimiento.

Preliminar					
DESCRIPCIÓN	t (min)	T (°C)	Agitación (RPM)	P (in Hg)	UNIDAD
CARGAR REACTOR	2	61,2	45	-17	602
ADICIONAR GLICERINA	2	66	42	-11	60
SECAR	100	60	42	-9	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	60	0	0	6
ADICIONAR CATALIZADOR	2	60	42	-5	10
SECAR	60	60	42	-5	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	6
SUBIR TEMPERATURA DE REACCIÓN	24	120	42	-5	-
REACCIÓN	60	120	25	-5	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	120	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 4	30	120	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 5	45	120	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 6	60	120	25	-	6
ENFRIAR	20	90	25	-5	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-5	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	90	45	-5	28,6
AGITAR	30	90	45	-5	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-5	1,98
AGITAR	5	90	45	-5	-
SECAR	120	105	45	-5	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	106	45	-5	5,9

Tabla 1. (Continuación)

Preliminar					
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 7	2	-	-	-	6
TOTAL					708,5

Diagrama 1. Diagrama de bloques de proceso de producción de DAG.

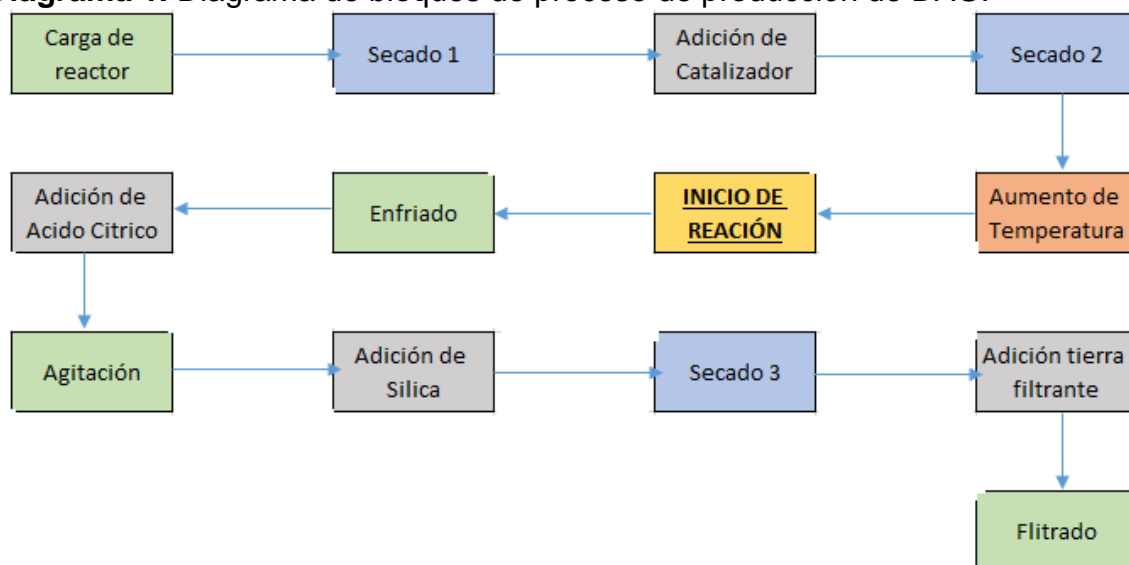


Diagrama 2. Diagrama resumen de proceso de producción de DAG

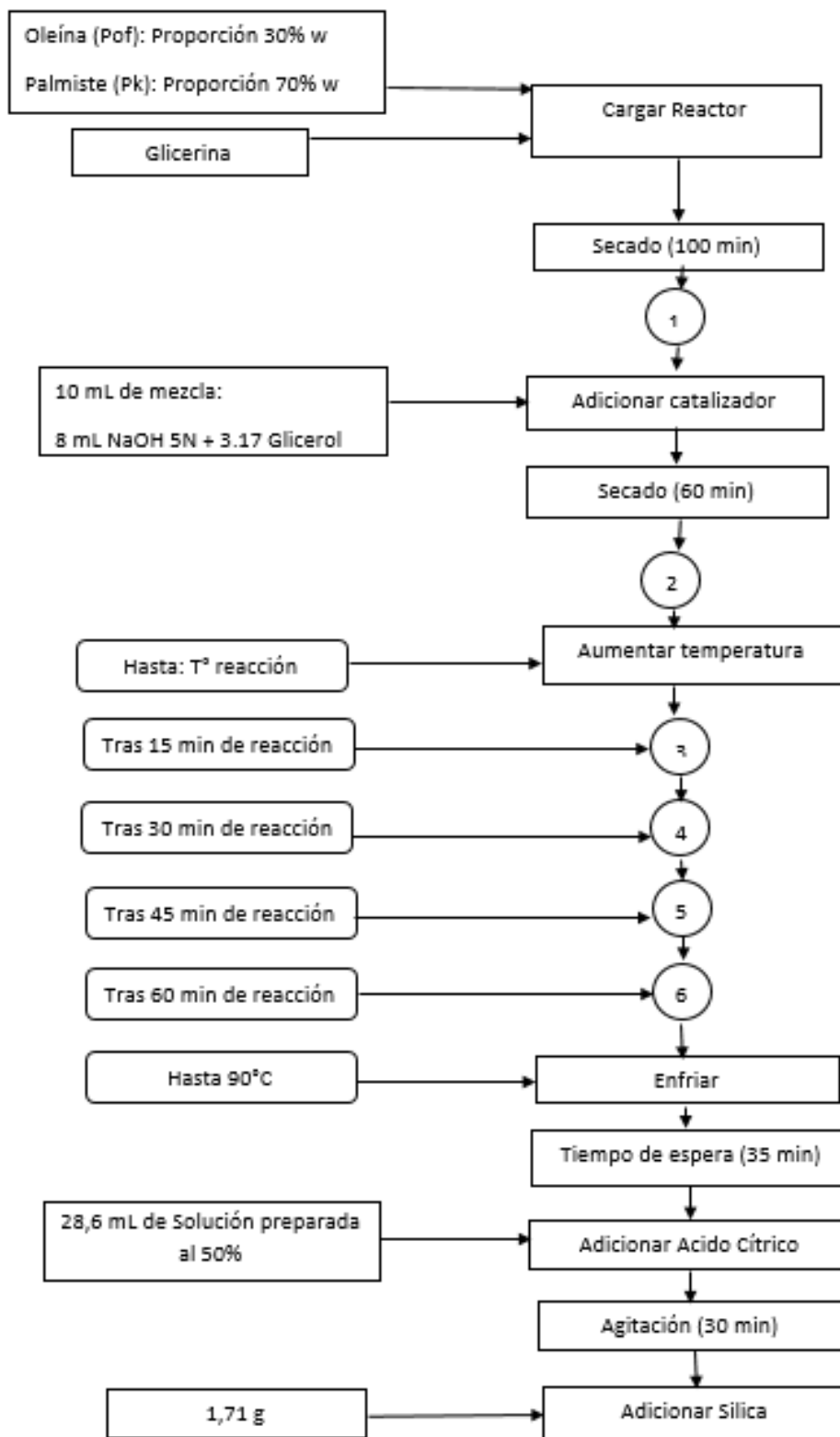
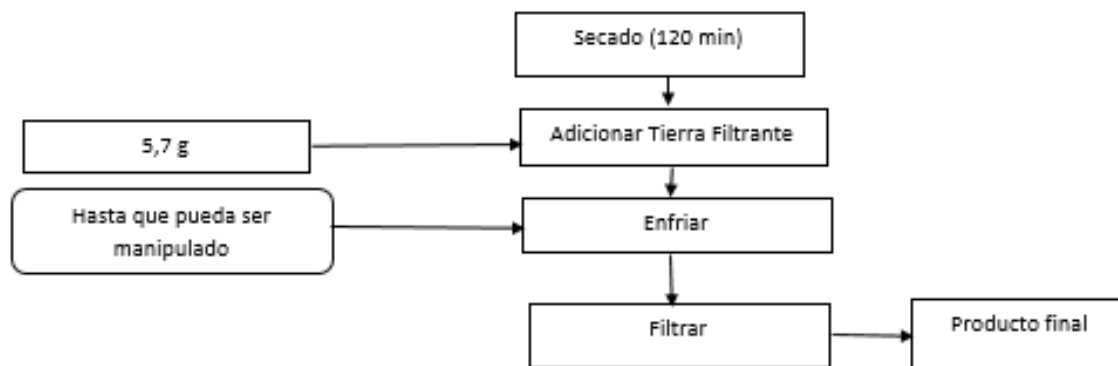


Diagrama 2. (Continuación)



*En el **Diagrama 2**, los círculos con número en su interior, corresponden a las muestras tomadas durante el procedimiento.

1.2.1 Observaciones. Durante el desarrollo de cada una de las etapas del procedimiento, se tienen en cuenta algunas observaciones importantes aclarando que el procedimiento se realiza manualmente y se cometen errores sistemáticos. A continuación, se explica cada una de estas.

- Carga de la materia prima: al romper el vacío se produce un leve burbujeo en la parte inferior del reactor donde se encuentra la válvula.
- Adición de glicerina: una pequeña porción, alrededor del 2%, queda sobre la pared del reactor y no llega al fondo de este. Por otra parte, el glicerol va al fondo del reactor observándose claramente dos fases líquidas (aceite – glicerol). (Ver **Figura 3**)
- Agitación: la agitación no permite obtener una mezcla homogénea entre los dos fluidos. (Ver **Figura 3**).
- Secado: la temperatura varía aproximadamente dos grados por encima o por debajo de la temperatura indicada en cada punto, por tanto, se observa periódicamente el termómetro.
- Adición de catalizador: el catalizador ingresa en su totalidad al sistema haciendo uso de la pipeta, se observa un leve burbujeo, pero se detiene trascurridos 2 minutos.
- Aumento de temperatura: cuando el sistema alcanza los 80°C se produce un burbujeo leve, pero una vez alcanzados los 110°C se produce un burbujeo fuerte y constante durante los primeros 15 minutos de reacción, posterior a este tiempo el burbujeo disminuye. En este punto se observa un color rojizo

claro en el fondo del reactor. Aún es posible observar las dos fases (Ver **Figura 3**).

- **Reacción:** durante la reacción es importante que al tomar las muestras se asegure que la pipeta no contiene agua en su interior, el cambio drástico de temperatura produce que el agua pase de estado líquido a vapor instantáneamente generando un estallido dentro de esta. El color rojizo aumenta transcurridos 30 minutos. (Ver **Figura 4**)
- **Enfriado a 90°C:** el baño termostataado dura de 20 a 30 minutos en llegar a la temperatura requerida.
- **Adición de ácido cítrico:** se genera un burbujeo fuerte al accionar la bomba de vacío una vez esperado 1 minuto esto se debe a la producción de agua durante la neutralización del NaOH que no ha reaccionado.
- **Adición de silica:** debido a la humedad de la silica hay una producción de burbujas por lo cual se observa una efervescencia en el sistema durante los primeros 10 minutos.
- **Adición de tierra filtrante:** La tierra se deposita en el fondo.

Figura 3. Mezcla aceite glicerol.

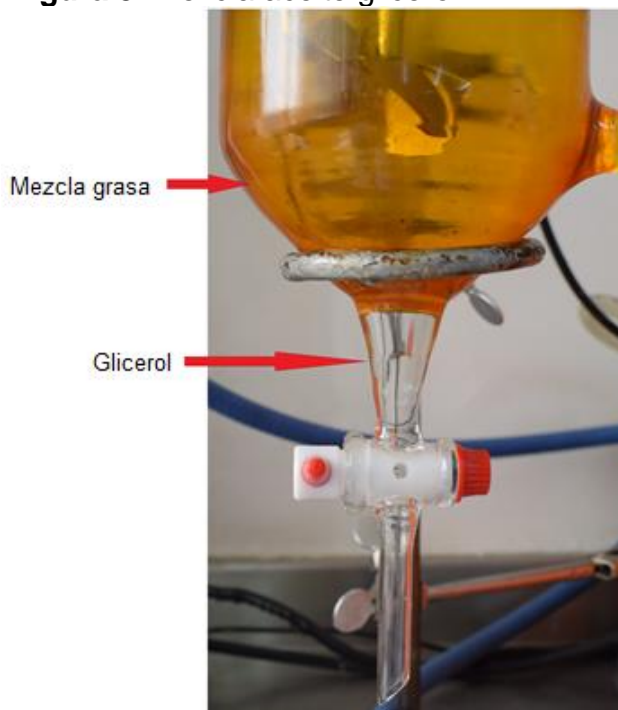
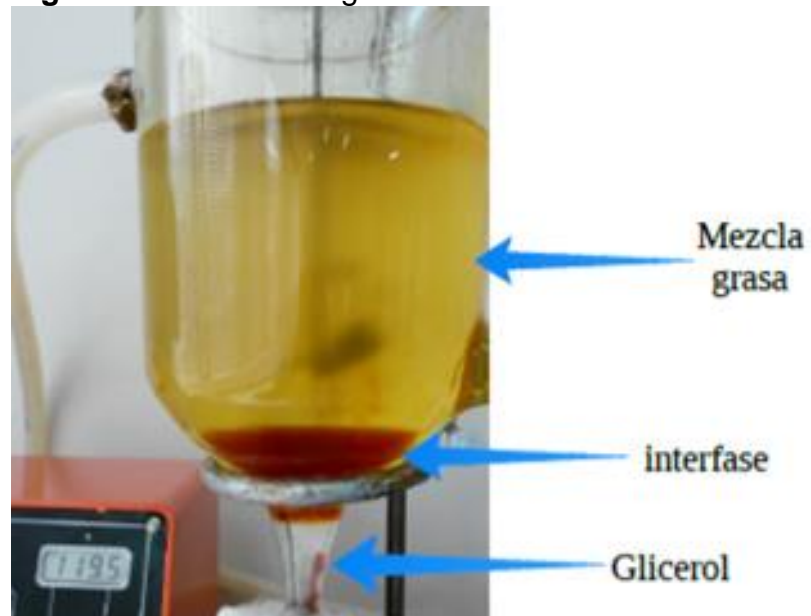


Figura 4. Adición de catalizador y aumento de temperatura.



Figura 5. Reacción de glicerólisis.



1.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las siete muestras tomadas durante el ensayo se rotulan y se envían al laboratorio de análisis de aceites ubicado en las instalaciones de Sigrá S.A para su análisis, todas las muestras tomadas durante el ensayo son rotuladas y

envasadas (Ver **Figura 6**), utilizando un método cromatográfico que ha sido determinado e implementado por la empresa. (Ver **Anexo A**)

Figura 6. Muestras tomadas durante el procedimiento.



Los análisis de laboratorio arrojaron un porcentaje máximo de diglicéridos en la muestra tomada en el tiempo 30 (minutos) una vez iniciada la reacción con un porcentaje de 36,96%. Comparado este resultado con el resultado final (36,52 %) se observa un comportamiento estable y la disminución o aumento de diglicéridos es muy pequeña sin sobrepasar el 2% por encima o por debajo de la curva (Ver **Grafica 1**). Es importante realizar la aclaración en este punto, para obtener este porcentaje fue necesario someter el producto dos veces al mismo procedimiento, con el fin de incrementar el porcentaje del producto de interés, DAG. Los porcentajes para cada uno de los componentes de la mezcla arrojados durante los análisis se pueden observar en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Datos del análisis de cromatografía

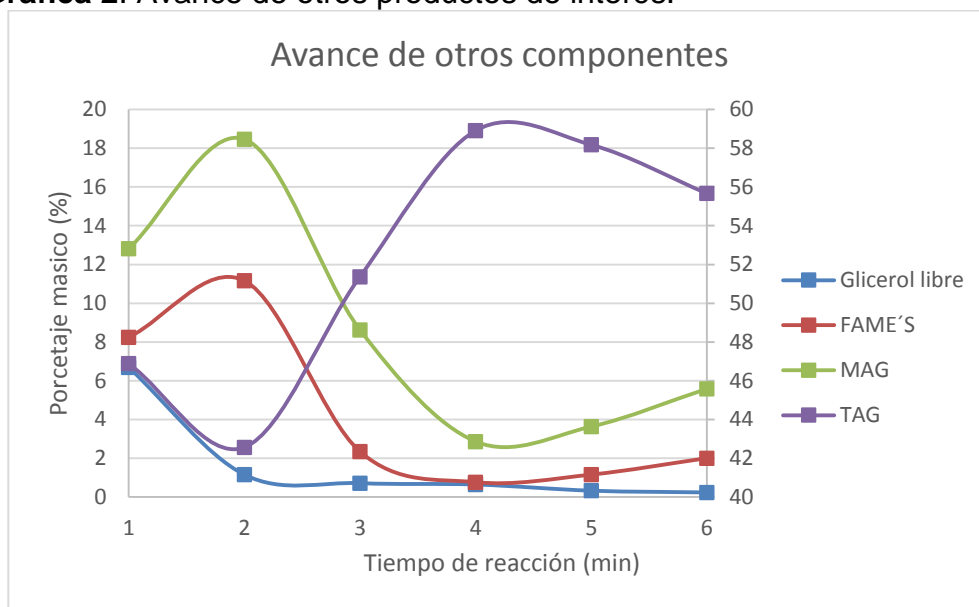
Tiempo (min)	Glicerol libre	FAME'S	MAG	DAG	TAG
0	6,69	8,24	12,81	25,38	46,88
15	1,15	11,16	18,47	26,21	42,56
30	0,71	2,34	8,62	36,96	51,37
45	0,64	0,76	2,86	36,83	58,91
60	0,32	1,15	3,63	36,72	58,18
Producto final	0,23	2,00	5,58	36,52	55,67

Gráfica 1. Comportamiento de DAG durante la reacción.



El comportamiento de los otros productos de interés como Triglicéridos (TAG), Monoglicéridos (MAG), ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) y el glicerol libre se pueden observar en la **Gráfica 2** durante todo el tiempo de reacción. Estos resultados se compararán con el comportamiento de DAG. Los datos para esta gráfica son extraídos de la **Tabla 2**.

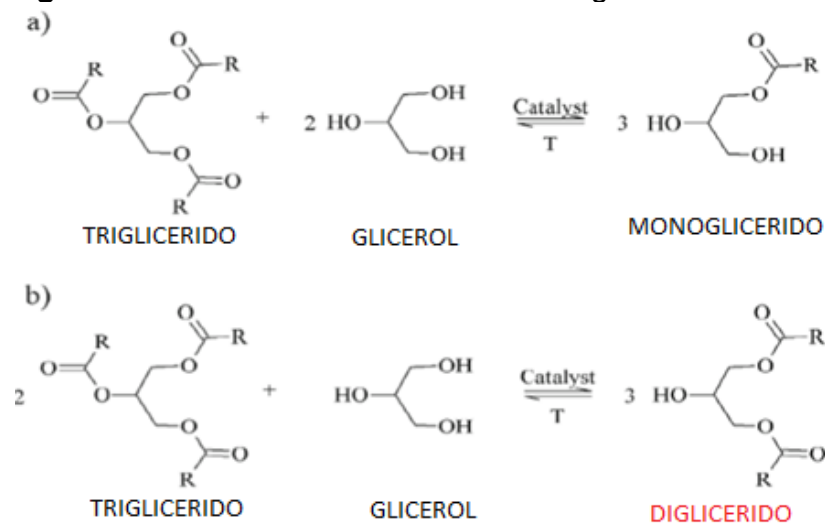
Gráfica 2. Avance de otros productos de interés.



Durante la reacción se espera que el glicerol vaya disminuyendo debido a la interacción ocurrida entre el aceite y catalizador. Como se observa en la Gráfica 2

el comportamiento de DAG es inversamente proporcional a TAG lo que indica que dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, agitación, porcentaje de relación glicerol materia prima, catalizador) del sistema hay un favorecimiento a que la reacción (a) ocurra en mayor proporción (Ver **Figura 7**) y a que la reacción (b) presente un comportamiento más lento, no queriendo decir que suceda este fenómeno durante todo el tiempo de reacción. Una vez que la formación de DAG se encuentra en su punto máximo se mantiene hasta finalizar la reacción, esto quiere decir que es allí donde se genera un favorecimiento a la reacción (b), el porcentaje de diglicéridos es mucho menor e influye en menor proporción a que la reacción (a). Por otra parte, se observa que el comportamiento de los FAME's es de igual forma inversamente proporcional a los DAG y directamente proporcional a TAG. Los Monoglicéridos disminuyen al transcurrir la reacción debido a que la reacción (b) se ve favorecida.

Figura 7. Reacciones llevadas a cabo el glicerólisis



Fuente. REATEGUI ROMERO, Warren y SALAS BARRERA, Fernando Javier. Estudio del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir del aceite de palma en un reactor por lotes. Peru: Facultad de Ingeniería de Sistemas e Informática, Universidad Nacional de la Amazonía Peruana; 2013. Rev. P+L Vol.8 No.1

Para determinar la cantidad de perdidas, inicialmente es necesario tener todas las cantidades en las mismas unidades y posteriormente sumarla, de esta forma se obtiene la cantidad teórica que hay en el reactor. (Ver **Cuadro 1**).

Conversiones:

- Ácido cítrico: 28,3 mL

$$\text{Ácido cítrico} = 28\text{mL} * \frac{1,66\text{ g}}{\text{mL}} = 47,5\text{g}$$

- NaOH: 8 mL

$$\text{NaOH} = 8\text{mL} * \frac{5\text{eq g}}{1000\text{mL}} * \frac{40\text{g}}{1\text{eq g}} = 1,6\text{g}$$

Cuadro 1. Entradas y salidas del sistema. Rendimiento de la racción

Entradas al reactor	
Materia	Cantidad (g)
MEZCLA GRASA	602
GLICERINA	60
NaOH	1,6
GLICERINA	3,17
ÁCIDO CÍTRICO	47,5
SILICA GEL	1,98
TIERRA FILTRANTE	5,9
TOTAL	722,15

Salidas al reactor	
Materia	Cantidad (g)
MUESTRAS	30
TOTAL	30

Total, masa final de reacción	
692,15	

Finalizado el filtrado, el producto final recuperado fue una cantidad de 504,97 g el cual presenta unas características organolépticas agradable y propias de los aceites, por otra parte, la carga total inicial del reactor es de 722,15 g. Durante el procedimiento se tomaron un total de 7 muestras con uno peso neto total de 30 g, esto quiere decir que la cantidad obtenida al final del proceso es de 692,15 g obteniendo un porcentaje de pérdidas del 27,04 % en el laboratorio.

$$\% \text{ perdidas} = 1 - \frac{504,97\text{g finales}}{692,15\text{g iniciales}} * 100 = 27,04\%$$

2. ELECCIÓN DE VARIABLES IMPORTANTES PARA EL PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE DAG

Los diacilgliceroles (DAG) son ésteres de glicerol en los que dos de los grupos hidroxilo están esterificados con ácidos grasos⁹. Existen dos formas posibles de ellos, 1,2-diacilgliceroles y 1,3-diacilgliceroles. Sus usos como emulsionantes en diversas industrias están siendo conocidos, entre ellas, cosmética, farmacéutica y alimentos; además de los efectos sobre la dieta y las propiedades nutricionales beneficiosas que los aceites ricos en DAG aportan¹⁰.

Existen diversas rutas para producir DAG, en general pueden ser enzimáticamente o químicamente. De la primera forma, se puede producir mediante esterificación directa, glicerólisis, interesterificación, hidrólisis parcial o una combinación de hidrólisis parcial y esterificación¹¹; el hecho de que la reacción sea catalizada por enzimas, representa para el procedimiento, ventajas respecto a la pureza, la selectividad y la calidad del producto¹², pero es sabido que su utilización resulta costosa a escala industrial, por tal razón, dicha ruta fue descartada durante esta investigación. La segunda manera de producir DAG es químicamente, esto se realiza generalmente por un proceso de glicerólisis, que mayoritariamente se lleva a altas temperaturas (220 °C- 260 °C), en presencia de catalizadores inorgánicos, como el hidróxido de sodio, por ejemplo. Existen diversos puntos de interés e investigación en el procedimiento para producir DAG que obedece a una glicerólisis química, entre ellos, las variables ya nombradas, temperatura, catalizador (químico o enzimático), y además la pobre miscibilidad entre los sustratos (TAG y glicerol) (Ver **Figura 4**), que en diversas investigaciones se ha intentado mejorar empleando disolventes, o mediante irradiación ultrasónica, o como en el caso de este proyecto, empleando agitación mecánica vigorosa. Como se mencionó, los sustratos de la reacción son TAG y glicerol, en ellos también recaen puntos de interés por ser significativos para el desarrollo de la investigación; ellos son, la fuente que proporciona los triglicéridos (TAG) que reaccionarán con el glicerol, y de los cuales se obtendrán los DAG y MAG obtenidos finalizado el procedimiento; dicha fuente puede ser soya, palma, girasol, maíz; siendo de vital importancia también la proporción que relaciona a éstos con el glicerol.

⁹ ZHONG, Nanjing, et al. Low-Temperature Chemical Glycerolysis: An Evaluation of Substrates Miscibility on Reaction Rate. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 88, no. 7, 2011. p. 1077-1079.

¹⁰ ADITIVOS ALIMENTARIOS. Mono y Digliceridos de Acidos Grasos. En: Emulsionantes.

¹¹ ZHONG, Nanjing, et al. Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

¹² KRISTENSEN, Janni, et al. Diacylglycerol synthesis by enzymatic glycerolysis: Screening of commercially available lipases. vol. 82. no. 5. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005. p. 329-334.

A continuación, se expondrá la forma en que las variables nombradas afectan el proceso de interés, para posteriormente indicar los criterios de selección de dichas variables que implican mayor estudio durante la investigación; lo anterior siempre ligado a las posibilidades que ofrece la planta, ya que reactores enzimáticos, irradiación ultrasónica (por ejemplo) y otras condiciones no podría ser instauradas en la planta para quién se realiza este proyecto.

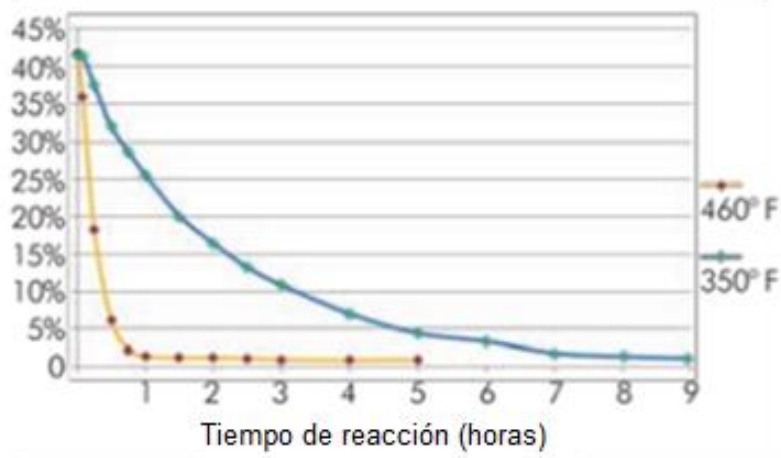
2.1 VARIABLES INVOLUCRADAS

2.1.1 Temperatura. Durante los últimos años, los investigadores están en la búsqueda de nuevas tecnologías que ayuden a desarrollar nuevos productos con mayor valor biológico que puedan incursionar en nuevos negocios como: energías alternativas y principalmente el área alimenticia. Sin embargo, estos nuevos desarrollos están cambiando la forma que los investigadores miran sus productos, por ejemplo, desarrollar tecnologías para actualizar aceites de baja calidad de color marrón en orden de mejorar las características del producto. Se han estudiado métodos para la reducción de éstos como: lavado al vacío, lavado caustico, separación por métodos no convencionales, ultrasonido, solvente y otros más, que afectan el rendimiento y generan costos adicionales de energía y tiempo. Una técnica que ha ganado popularidad recientemente es la glicerólisis, proceso que usa glicerina, para que reaccione con ácidos grasos libre (FFA) para crear Monoglicéridos, diglicéridos y agua.

La glicerólisis tiene el potencial de ser utilizada en la industria. Por ejemplo, un reactor por lotes de 8,000 galones tiene la capacidad de procesar hasta 2,5 millones de galones de FFA. Una investigación realizada en Superior Procesos Technologies¹³ donde se deseó comparar la glicerólisis a diferentes temperaturas operativas. Se realizaron múltiples reacciones de glicerólisis en lotes en el laboratorio aplicado para FFA a 350° F (176 °C) y 460 °F (237°C), usando calefacción por vapor y sistemas calentados por aceite. Las muestras se tomaron en el curso de la reacción y se analizaron mediante cromatografía de gases - ionización de llama para determinar la concentración de la mezcla con respecto al tiempo de reacción teniendo en cuenta la variación de temperatura. Se determinó que la grasa marrón inicial tenía un índice de acidez de 100 (porcentaje de FFA igual a 50 %) antes de realizar la reacción. Cada lote se trabajó a sus respectivas temperaturas bajo condiciones inertes usando una purga de nitrógeno antes de cargar la glicerina. Al graficar los porcentajes de FFA contra tiempo de cada reacción, las tasas de reducción de FFA se pueden ver en la **Gráfica 3** (comparación entre las tasas de %FAA Vs tiempo en las temperaturas de 350 °F y 460 °F).

¹³ ANDERSON, Erik. art: Glycerolysis for Lowering Free Fatty Acid Levels. Tech Topics, 2014.

Gráfica 3. Comparación Porcentaje de FFA Vs tiempo en las temperaturas 350 °F y 460 °F



Fuente. ANDERSON, Erik. Glycerolysis for Lowering Free Fatty Acid Levels. Superior Process Technologies: Render Magazine; 2014.

A 460°F, la concentración de FFA se reduce rápidamente en la primera hora, y muy por debajo del 1% de FFA en las horas siguientes. En comparación, la reacción a 350 °F bajó el FFA por debajo del 2%, pero requirió nueve horas de reacción. Claramente, la causa principal de la velocidad de reacción es la disminución de la temperatura.

Otro factor importante, que puede afectar la cinética de la reacción, es la capacidad del sistema de eliminar el agua a las dos diferentes temperaturas puesto que cualquier cantidad de agua restante cambia el equilibrio del sistema pasando del estado estacionario ligeramente hacia el lado de los reactivos de la ecuación, favoreciendo la reacción. Una solución a este problema es colocar el sistema al vacío. A presiones negativas, el agua se va eliminado efectivamente viendo un ligero aumento en cinética del sistema.

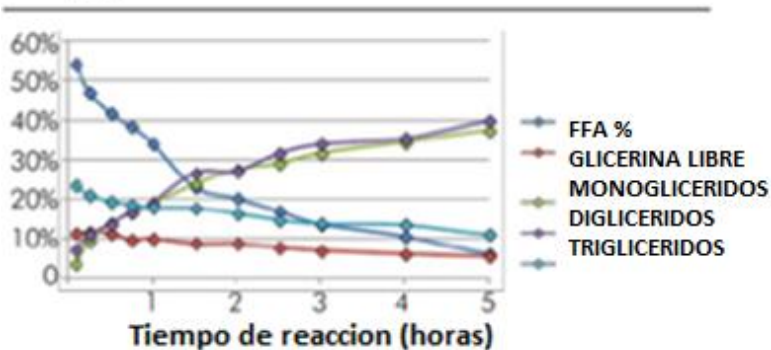
El inconveniente que surge y es en donde se ha hecho mayor enfoque es que hay una línea fina entre eliminar el agua y quitar la glicerina libre, incluso a 350 °F. Además, si tuvieran lugar fugas de vacío en la glicerólisis, cualquier aire en el sistema puede causar la oxidación del aceite. Combinando glicerina con FFA, mientras se calienta, da lugar a tres reacciones primarias como que se muestra en la **Figura 1**. La reacción entre FFA y glicerina para formar Monoglicéridos y agua es inicialmente la principal reacción (R1) durante la glicerólisis y es responsable de la reducción de la gran mayoría FFA. Una reacción secundaria (R2) entre la glicerina y triglicéridos da lugar a la formación de Monoglicéridos y diglicéridos; una mol de triglicéridos reaccionará con una mol de glicerina libre para formar una mole de Monoglicéridos y una mol diglicéridos. Una tercera reacción (R3) es la combinación de FFA con Monoglicéridos para formar diglicéridos y agua; más

adelante esta reacción puede volverse dominante en el sistema tanto como las concentraciones de monoglicéridos aumenten y la concentración de glicerina libre disminuya con el tiempo. La glicerólisis a 460 °F alcanza un estado de equilibrio dentro de una a dos horas, mientras que la reacción a 350 °F (temperaturas de vapor) continúa más allá de las cinco horas. A 350 °F, la composición del aceite sigue las mismas tendencias que la glicerólisis a 460 °F, solo a una velocidad menor. (ver **Graficas 4 y 5**)

Si la glicerólisis se realiza a cualquier temperatura, los productos finales son esencialmente los mismos. Ambos contienen altas fracciones molares de monoglicéridos y diglicéridos, junto con una fracción de FFA significativamente reducida, algunos triglicéridos restantes y glicerina libre. La glicerólisis a altas temperaturas tiene el beneficio adicional de disminuir las concentraciones de FFA significativamente más rápido. Cuando se escala a un sistema continuo, ejecutar la glicerólisis a 460 °F en lugar de 350 °F dará como resultado tres veces la cantidad de rendimiento, con respecto al tiempo que produce un producto seco.

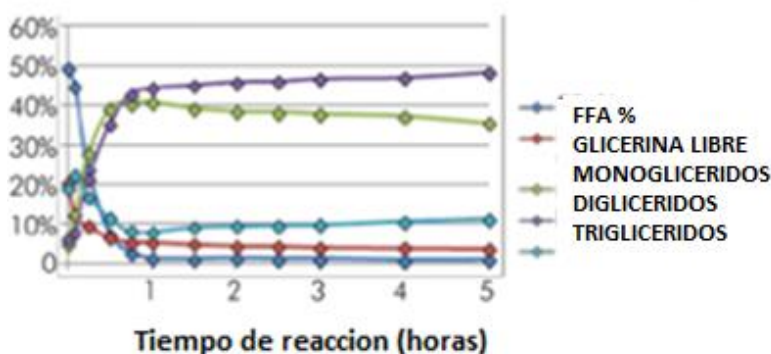
Gráfica 4. Componentes en el sistema de glicerólisis Vs tiempo, 350 °F

Componentes en el sistema de glicerólisis Vs tiempo, 350 °F



Fuente. ANDERSON, Erik. Glycerolysis for Lowering Free Fatty Acid Levels. Superior Process Technologies: Render Magazine; 2014.

Gráfica 5. Componentes en el sistema de glicerólisis Vs tiempo, 460 °F
Componentes en el sistema glicerólisis Vs tiempo, 460 °F



Fuente. ANDERSON, Erik. Glycerolysis for Lowering Free Fatty Acid Levels. Superior Process Technologies: Render Magazine; 2014.

En otro estudio realizado en el Congreso Iberoamericano de Catálisis, se logran resultados positivos, donde se obtienen selectivamente α -mono oleato de gliserilo con altos rendimientos y en menor proporción el isómero β , en condiciones de reacción moderadas (473-523 K). La selectividad al isómero α aumenta con la temperatura de reacción, de modo que a 523 K se logró un rendimiento del 70 % a este isómero y una relación Monoglicéridos/diglicéridos de 3,5, muy superior al del proceso comercial actual, después de dos horas de reacción utilizando una relación masa catalizador/mol de FAME's de 30 g/mol. La reacción es promovida sobre sitios básicos, de modo que óxidos como MgO, Y₂O₃ o CeO₂ resultaron más eficientes para la síntesis debido a sus reconocidas propiedades básicas. En este caso se ve afectada la selectividad del sistema para generar un mayor porcentaje de un compuesto que otro mejorando su rendimiento.¹⁴

Un estudio desarrollado por K Campbell-Timperman, J.H, Choi, and .R Jimenez-Flores titulado monoglicéridos y diglicéridos preparados por glicerólisis química de una fracción de grasa¹⁵ y otro estudio desarrollado por Tiankui Yanga, Hong Zhanga, Huiling Mua, Andrew J. Sinclairb, and Xuebing Xua, llamado Diacilgliceroles de grasa de mantequilla¹⁶: producción por glicerólisis, destilación y análisis de propiedades físicas estudian el efecto que ocurre al aumentar la temperatura sobre el porcentaje final de diglicéridos. Para estos desarrollos se

¹⁴ FERRETTI, Cristian, et al. Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol sobre catalizadores óxidos con propiedades ácido-básicas. Chile: Congreso Iberoamérica de catálisis, 2010.

¹⁵ CAMPBELL-TIMPERMAN, J.H, Choi, y JIMENEZ-FLORES, R. Monogliceridos y diglicéridos preparados por glicerólisis química de una fracción de grasa.

¹⁶ YANG, Tiankui, et al. Diacylglycerols from butterfat: Production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties. Australia: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004. vol. 81. no. 10. p. 979-987.

emplean aproximadamente las mismas condiciones de operación (materia prima, catalizador, agitación, presión) la única variable que fue modificada es la temperatura aumentandola a 200°C. para ambos desarrollos el porcentaje final de diglicéridos obtenido es del 40% del producto final observando un efecto positivo del aumento de temperatura.

2.1.2 Agitación. Las grasas y aceites son inmiscibles, una agitación vigorosa o empleando diferentes técnicas de agitación (burbujeo, agitación magnética, agitación mecánica) son necesarias para obtener un incremento sustancial en la cinética de la reacción.

Un artículo publicado en la Revista de la Sociedad Americana de Químicos de aceites AOCS - Julio de 2011 titulado Glicerólisis química a baja temperatura: Evaluación de la miscibilidad de los sustratos en la cinética de reacción llevado a cabo por Nanjing Zhong. Bing Li. Xuebing Xu. Ling-Zhi Cheong. Zhenbo Xu. Lin Li¹⁷. Uno de los factores importantes en reacción de glicerólisis es la miscibilidad de los sustratos. TAG y glicerol son inmiscibles especialmente a baja temperaturas (temperatura ambiente). En la literatura está bastante estudiando que la inmiscibilidad entre reactivos da lugar a una menor tasa de transferencia de masa y posteriormente se ve afectada la velocidad de reacción. Para mejorar la inmiscibilidad, con frecuencia, los solventes son introducidos en el sistema de reacción¹⁸.

El estudio de tres diferentes solventes; terbutanol, terpentanol e isopropanol y una variación significativa en la agitación empleando velocidad de agitación desde 200 rpm hasta 800 rpm. Se encuentra que la velocidad de reacción más alta está en el sistema con isopropanol (0.17 mg/ mL/min), seguido por el sistema con terbutanol con una velocidad de reacción de (0.13 mg/mL/min) y finalmente se obtiene una velocidad de reacción muy baja en el sistema con terpentanol (0.038 mg/mL/min). Esto indica que los porcentajes bajos en la glicerólisis de baja temperatura no están gobernados únicamente por la inmiscibilidad de los sustratos. La miscibilidad de los sustratos y el estado homogéneo no es un factor crítico para alcanzar adecuadas velocidades de reacción. Por otra parte, se realizó un análisis teórico en los efectos de la agitación vigorosa aplicando diferentes revoluciones por minuto desde 200 rpm hasta 800 rpm con el fin de mejorar su miscibilidad, pero se encontró que la velocidad de reacción se mantiene constante para cada uno de los casos. El autor realiza un estudio pequeño en los efectos que tiene la miscibilidad y homogeneidad del catalizador sobre la velocidad de reacción y sugiere que no solo la miscibilidad de los sustratos debe ser estudiada sino la miscibilidad he interacción entre el catalizador y el sistema es de gran importancia

¹⁷ ZHONG, Nanjing, et al. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013

¹⁸ ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017

en orden de alcanzar mejores velocidades de reacción por ende mejores porcentajes de DAG.¹⁹

2.1.3 Materia prima. El palmiste es una fracción extraída de la semilla del fruto de la Palma Africana. Es empleado en la industria panificadora, aceites y grasas y alimenticia porque presenta propiedades importantes como: estabilidad, alto contenido de este ácido graso, alto índice de saponificación. Su buena estabilidad, lo categoriza como una excelente alternativa para utilizarse en el rociado de galletas y otros alimentos confitería, cremas de repostería, base para helados, etc. Las propiedades de la manteca de cacao con respecto a las del palmiste son bastante similares por esto es empleado como un sustituto de ésta, llamada CBE's (Cocoa Butter Equivalents). En la producción de diglicéridos es de gran importancia que durante el proceso de glicerólisis el producto final contenga trazas o porcentajes significativos de ácido láurico. El palmiste tiene entre 11 y 55% de ácido láurico. Los aceites láuricos son los únicos aceites líquidos comestibles que contienen exclusivamente ácidos grasos saturados y, por lo tanto, tienen alta estabilidad contra a la oxidación.²⁰

La oleína de palma es la fracción más ligera del Aceite de Palma. Las propiedades que presenta son: estabilidad y sabor neutro, por lo cual es empleado en el freído de alimentos, ya que es un aceite que de forma natural aporta una estructura de alta estabilidad que retrasa la oxidación, dándole mayor vida a los productos preparados con este aceite, así como un sabor muy neutro que resalta las características propias de los alimentos. Por las características propias de sus ácidos grasos, este aceite reduce la formación de gomas y/o compuestos indeseables durante los procesos de freído, aportando características nutricionales a sus productos y favoreciendo la limpieza y conservación de los equipos²¹. Debido a que la oleína y el palmiste presentan menos cadenas saturadas los convierten en aceites beneficiosos para la salud.²²

2.1.4 Catalizadores. El catalizador es una sustancia que se emplea en la reacción que entra en contacto físico con los reactivos acelerando o induciendo dicha reacción sin reaccionar en la misma. La función específica de un catalizador es acelerar la reacción sin intervenir en ella. Es importante diferenciar cuales son los beneficios de utilizar catálisis homogénea y cuales son aquellos de usar catálisis heterogénea.

¹⁹ ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

²⁰ OLEOFINOS. Aceite de Palmiste (PKO o Palm Kernell Oil) [En línea]. México: Industrializadora Oleofinos S.A. de C.V., 2015. [Citado: 2017-09-22]. Disponible: <http://www.oleofinos.com.mx/helado-aceite-de-palmiste.php>

²¹ OLEOFINOS. Aceite de Palmiste (PKO o Palm Kernell Oil) [En línea]. México: Industrializadora Oleofinos S.A. de C.V., 2015. [Citado: 2017-09-22]. Disponible: <http://www.oleofinos.com.mx/helado-aceite-de-palmiste.php>

²²F

La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales²³. La catálisis heterogénea, el catalizador está presente en la reacción en una fase diferente a la de los reactivos. Generalmente el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases. La separación más simple y completa del catalizador del producto provoca que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente. Uno de los inconvenientes que presenta los catalizadores heterogéneos es la desactivación y el envenenamiento²⁴.

Una investigación realizada en el año 2006, realizada por Lewis Jacobs, Immok Lee, George Poppe, titulada Proceso Químico para la producción de 1,3 – diglicéridos²⁵. Estudian el efecto que tiene cambiar el catalizador usado convencionalmente Hidróxido de Sodio (NaOH) sustituyéndolo por Acetato de potasio (AcK). El NaOH es el catalizador usualmente más usado en la industria de la glicerólisis debido a su bajo costo de adquisición, su facilidad de manejo y su alta miscibilidad con el glicerol. Pero presenta una desventaja con respecto a otro catalizador, la mezcla obtenida después de la reacción presenta un color oscuro (rojizo) cuando se usa el NaOH como catalizador. Por el contrario, esta coloración es disminuida drásticamente empleando AcK en las mismas proporciones que el NaOH, es necesario aclarar que no solo el catalizador influye en la coloración sino también el tiempo de reacción y la temperatura lo hace. Otro resultado obtenido y es que interesa en este proyecto es la concentración final de diglicéridos. El estudio realizado arroja que una vez finalizada la reacción, la mezcla final de aceites contiene 54,2% de diglicéridos, este es un porcentaje significativamente alto con respecto al 30% obtenido usando NaOH.

Un estudio más reciente en el año 2016, realizado por los investigadores Feng Qin, Bendaoud Nohair, Wei Shen, Hualong Xu, Serge Kaliaguine, que tiene como

²³ s.n. Catálisis homogénea [En línea]. México: Biblioteca digital, 1997. [Citado: 2017-10-01]. Disponible: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_6.htm

²⁴KAN ACADEMY. Tipos de catalizadores [En línea]. s.l: Khanacademy, 2017. [Citado:2017-10-11]. Disponible: <http://www.sanutricion.orgar/files/upload/files/soja.pdf>

²⁵ ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY. Inventores: JACOBS, Lewis, LEE, Immok y POPPE, George. Fecha de solicitud: 3, Octubre, 2002. s.l., patente de investigación. US 7081542 B2. 25, Julio, 2006.

título Efectos sobre la estabilidad y actividad del CaO fijado en CeO₂²⁶. La comparación llevada a cabo en este desarrollo es la influencia que tiene el CeO₂ sobre el CaO. Se obtiene que cuando se utiliza CaO como catalizador los porcentajes de conversión de triglicéridos son más altos que cuando se usa CeO₂. Sin embargo, lo realmente importante es que cuando el CaO se encuentra fijado en CeO₂ aumenta su estabilidad y su actividad favoreciendo la velocidad de reacción haciendo que la reacción alcance su máxima conversión en menor tiempo y que el catalizador no presente un desgaste y sea reutilizado de nuevo. Esto implica procesos con menores costos y menor tiempo de reacción.

2.2 SELECCIÓN DE VARIABLES PARA REALIZACIÓN DE ENSAYOS PRELIMINARES

Se deciden realizar 4 ensayos preliminares, por cuestión de tiempo teniendo en cuenta que cada ensayo toma un día y sus análisis dependen del tiempo disponible del laboratorio de calidad de la empresa. Seleccionando en cada uno, una variable a modificar para observar la variación del resultado y poder determinar si realmente esta variable afecta o no, y manteniendo de manera idéntica las demás condiciones, tal como se indica el procedimiento en el Diagrama 1. Las variables seleccionadas para la realización de ensayos preliminares fueron temperatura, agitación, cambio de materia prima y catalizador utilizado.

2.2.1 Temperatura. Temperaturas por encima de los 200°C que requiere la reacción de glicerólisis química, no suelen ser llamativas desde el punto de vista de la producción a nivel industrial²⁷, principalmente debido a los costos implicados y también a la posible descomposición del aceite usado como sustrato y la consiguiente formación de productos indeseables, que podrían afectar el sabor y el color del producto de manera negativa. Además, esta variable es seleccionada para observar en detalle su efecto en el procedimiento, la temperatura afecta la solubilidad del glicerol en la fuente de triglicéridos, así como la interacción entre estas dos fases²⁸.

2.2.2 Agitación. Uno de los principales problemas de la reacción de glicerólisis química es la baja miscibilidad entre los sustratos. Por esto, se ha empleado el uso de solventes, pero en el caso de este proyecto se desean evitar debido a que el producto final será de grado comestible, y el uso de solventes en este caso suele ser indeseable, también lo es por su costosa recuperación. Otra alternativa utilizada en diversas investigaciones es la

²⁶ QIN, Feng, et al. Promotional Effects of CeO₂ on Stability and Activity of CaO for the Glycerolysis of Triglycerides. s.l.: Catalysis Letters, 2016. Vol. 146. Ed.7. p. 1273-1282.

²⁷ ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l.: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017

²⁸ KUMAR SINGH, Abhshek y MUKHOPADHYAY, Mausumi. Response surface methodology for optimizing the glycerolysis reaction of olive oil by candida rugosa lipase. [En línea]. Surat, Gujarat, India: Department of Chemical Engineering, Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology. 2012. [Citado: 2017-08-14]. Disponible: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1451-9372/2014/1451-93721200117S.pdf>

irradiación ultrasónica, que se ha referido como una buena alternativa para la mejora de procesos, particularmente en sistemas de reacción altamente viscosos e inmiscibles²⁹; pero su instauración resulta imposible en este momento en la planta. Por lo anterior, se intenta reducir el problema de la miscibilidad con el recurso que más se le facilitaría a la empresa de instaurar, como lo es el aumento en las revoluciones de la agitación mecánica que se ejecuta; es importante resaltar que el agitador del reactor actualmente no permite altas requeridas en un rango de 600 a 800 rpm, pero, aun así, se quiso analizar dicha variable, debido a la importancia del problema de la miscibilidad entre los sustratos.

2.2.3 Materia Prima. La materia prima utilizada es una variable de interés, ya que es la que aporta el contenido de triglicéridos que reaccionan durante el procedimiento; ésta es seleccionada además de su importancia, por la facilidad de consecución para la empresa, debido a sus producciones habituales. Es importante resaltar, que, a pesar de la intención de estudiar diversas fuentes de triglicéridos, solo sería posible seleccionar aquellas que cuenten con ácido láurico, por solicitud de clientes, razón por la cual es indispensable, el contenido de Palmiste en los sustratos de la reacción.

2.2.4 Catalizador. Como se mencionó en el Numeral 2.1.4, para la ruta química para producir DAG, se suelen utilizar catalizadores básicos fuertes como KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ³⁰. Debido a la importancia del catalizador y al control sobre la reacción que éste genera, se decide entrar en detalle sobre su estudio y el aporte que genera a la reacción. Es importante nombrar que el catalizador que suele usarse en la empresa en la actualidad es NaOH, lo anterior representa un reto, debido a que se deben tener en cuenta, no solo las eficiencias y rendimientos que generen los catalizadores estudiados, sino también el costo de éstos, para que sea rentable su uso, comparado con el bajo costo del hidróxido de sodio.

2.3 ENSAYOS PRELIMINARES

2.3.1 Especificaciones Ensayos Realizados. Se realizan 4 ensayos preliminares, modificando en cada uno de éstos, únicamente una variable de las que se mencionó en el apartado anterior (2.2. SELECCIÓN DE VARIABLES PARA LA REALIZACION DE ENSAYOS PRELIMINARES); lo anterior con el fin de evaluar los efectos dicha variable sobre el contenido final de diglicéridos (DAG) en el producto.

²⁹ NOUREDDINI, Hossein. A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil [En línea]. Lincoln: Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, 2004. Citado: [2017-09-10]. Disponible:

<https://pdfs.semanticscholar.org/72b3/514d0378b0b1bf515003020ea95098702e85.pdf>

³⁰ ZHONG, Nanjing, et al. Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. s.l.: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

2.3.1.1 Ensayo con aumento de temperatura. Se realiza el procedimiento descrito en el Diagrama 1, en idénticas condiciones, con la salvedad de aumentar la temperatura de 120°C a 150 °C únicamente en el periodo de tiempo comprendido por la reacción. (ver **Tabla 3**)

Tabla 3. Condiciones de operación Ensayo Preliminar con aumento de temperatura

Aumento de temperatura reaccion					
DESCRIPCIÓN	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	0	43	-19	602
ADICIONAR GLICERINA	2	60	43	-19	60,5
SECAR	100	61	43	-17	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	-	-	6
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	45	-16	10
SECAR	60	62	45	-16	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	62	-	-	6
SUBIR TEMPERATURA DE REACCIÓN	24	150	45	-16	-
REACCIÓN	60	149	25	-14	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	150	25	-12	6
TOMA DE MUESTRA 4	15	150	25	-12	5
TOMA DE MUESTRA 5	15	150	25	-12	7
TOMA DE MUESTRA 6	10	140	25	-12	6
ENFRIAR	40	90	45	-14	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-14	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	90	45	-13	28,3
AGITAR	30	88	45	-13	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-13	1,72
AGITAR	2	100	45	-12	-
SECAR	120	105	45	-9	-
AUMENTO DE TEMPERATURA					
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	100	45	-9	
FILTRAR	15	-	45	-	
TOMA DE MUESTRA 7					
TOTAL					702,5

Para los siguientes ensayos no se presentará en cada uno la tabla con condiciones de operación, debido a que los cambios únicamente se evidencian en una variable. Dichas tablas para los demás ensayos preliminares realizados pueden encontrarse en el **Anexo B**.

2.3.1.2 Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación. Se realiza el procedimiento descrito en el Diagrama 1, en idénticas condiciones, con la salvedad de aumentar las revoluciones por minuto de agitación de 25 rpm a 950-975 rpm aproximadamente, únicamente en el periodo de tiempo comprendido por la reacción (ver **Anexo B**)

2.3.1.3 Ensayo con cambio de materia prima. Se realiza el procedimiento descrito en el Diagrama 1, en idénticas condiciones, con la salvedad de la materia prima, de Oleína de Palma a Aceite de Soja (ver **Anexo B**)

2.3.1.4 Ensayo con cambio de catalizador. Se realiza el procedimiento descrito en el Diagrama 1, en idénticas condiciones, con la salvedad del catalizador utilizado, de hidróxido de sodio a acetato de potasio (ver **Anexo B**)

2.3.2 Resultados. Como se observa en el **Diagrama 2**, se tomaron muestras en el transcurso de todo el procedimiento y con cierta frecuencia durante la reacción; a continuación, en el **cuadro 2** se describe el momento en el cual es tomada cada muestra con su respectiva nomenclatura, lo que facilitara la comprensión de las posteriores gráficas.

Las muestras se toman en los mismos momentos, y las bajo las mismas condiciones para todos los ensayos realizados.

Cuadro 2. Especificaciones de muestras tomadas durante el procediendo para la producción de diglicéridos a nivel laboratorio

Muestra número	Nomenclatura	Momento del procedimiento donde se toma
1	M1	Antes de adicionar catalizador (tras cargar reactor y primer secado de 100 minutos)
2	M2	Antes de aumentar a temperatura de reacción (una vez adicionado el catalizador y segundo secado de 60 minutos)
3	M3	Durante la reacción (15 minutos después de iniciada la reacción)
4	M4	Durante la reacción (30 minutos después de iniciada la reacción)
5	M5	Durante la reacción (45 minutos después de iniciada la reacción)

Cuadro 2. (Continuación)		
6	M6	Durante la reacción (60 minutos después de iniciada la reacción)
7	M7	Muestra final

Las muestras anteriormente descritas se analizaron mediante cromatografía de gases por inyección manual. El método utilizado es una adaptación de la norma ASTM, designación D 6584 - 00 "Test Method for determination of free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography", 2004; en este caso se utiliza para cuantificar TAG, DAG, MAG, free glycerol and FAME's. La columna que se utiliza es la siguiente: Agilent J&W GC Columns. VF-5ht UltiMetal. 15m 0.32mm 0.1 um P/N: CP9094 (Ver Anexo A)

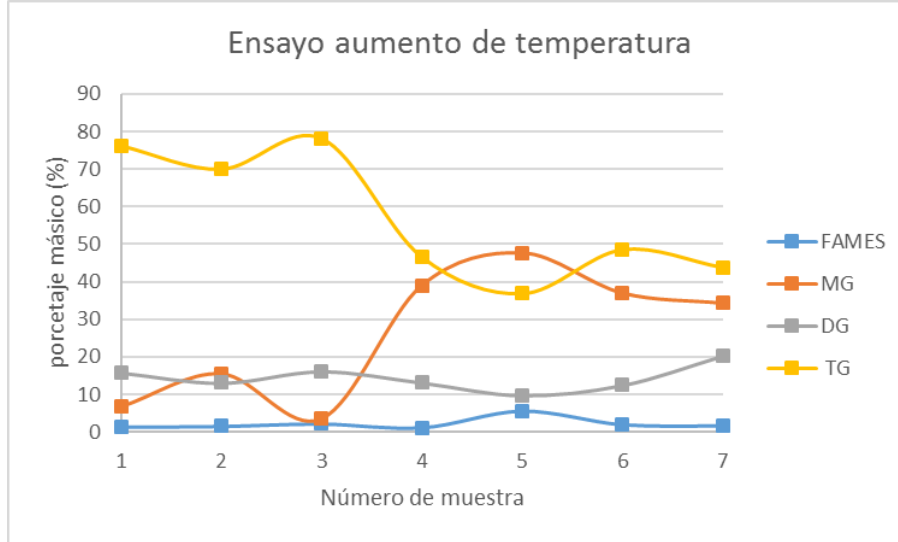
A continuación, se enuncian los contenidos de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y FAMES (Fatty Acid Methyl Ester) para cada muestra, en cada uno de los ensayos preliminares realizados.

2.3.2.1 Ensayo con aumento de temperatura. Para el ensayo con temperatura de 150 °C, se obtienen los resultados que se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Resultados para el Ensayo con aumento de temperatura

Nº DE MUESTRA	% Másico			
	FAMES	MG	DG	TG
M1	1,31	6,66	15,81	76,18
M2	1,49	15,48	13,06	69,94
M3	2,17	3,45	16,13	78,16
M4	1,15	39,01	13,14	46,61
M5	5,64	47,72	9,76	36,82
M6	1,99	36,99	12,43	48,51
Producto final	1,63	34,29	20,23	43,81

Gráfica 6. Resultados para el Ensayo con aumento de temperatura

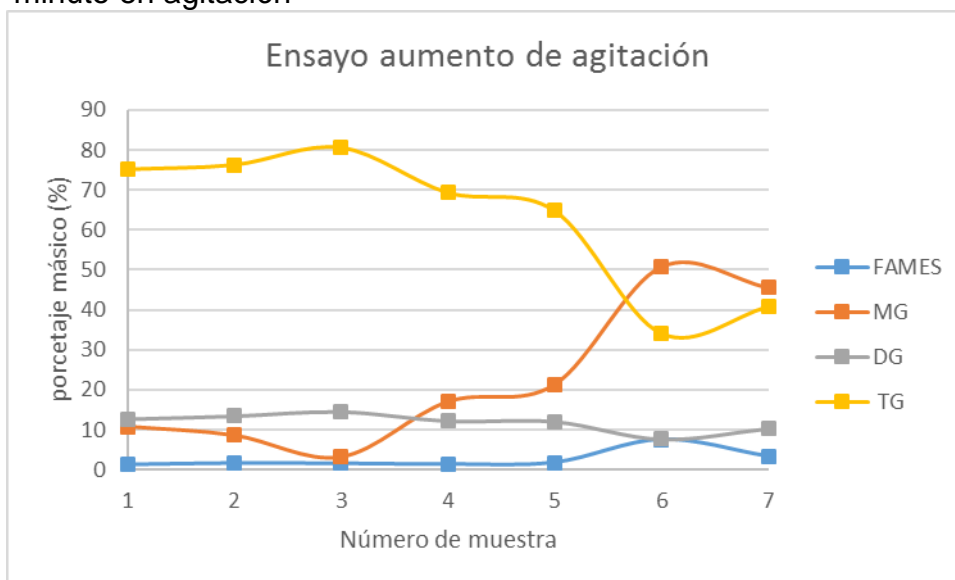


2.3.2.2 Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación. Para el ensayo con 950 rpm de agitación (aproximadamente), se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Resultados para el Ensayo con aumento de las revoluciones en agitación

N° DE MUESTRA	% Másico			
	FAMES	MG	DG	TG
M1	1,27	10,79	12,69	75,22
M2	1,61	8,60	13,44	76,31
M3	1,53	3,17	14,54	80,64
M4	1,37	17,00	12,20	69,37
M5	1,80	21,27	12,06	64,83
M6	7,50	50,72	7,61	34,14
Producto final	3,33	45,52	10,31	40,82

Gráfica 7. Resultados para el Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación

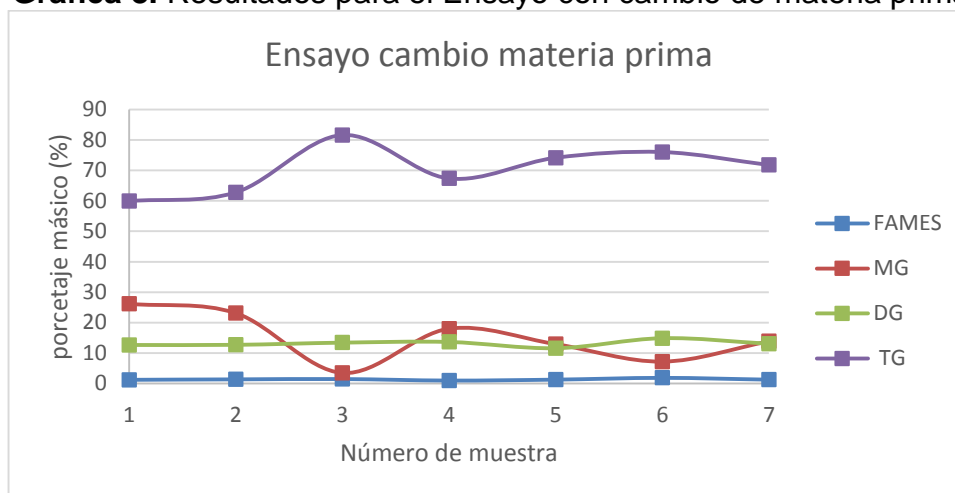


2.3.2.3 Ensayo con cambio de materia prima. Para el ensayo con Aceite de Soja como materia prima, se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Resultados para el Ensayo con cambio de materia prima
% Másico

N° DE MUESTRA	FAMES	MG	DG	TG
M1	1,21	26,18	12,66	59,91
M2	1,37	23,12	12,71	62,77
M3	1,46	3,47	13,42	81,60
M4	0,97	18,00	13,64	67,35
M5	1,27	12,94	11,59	74,15
M6	1,85	7,19	14,88	76,03
Producto final	1,27	13,86	13,06	71,78

Gráfica 8. Resultados para el Ensayo con cambio de materia prima

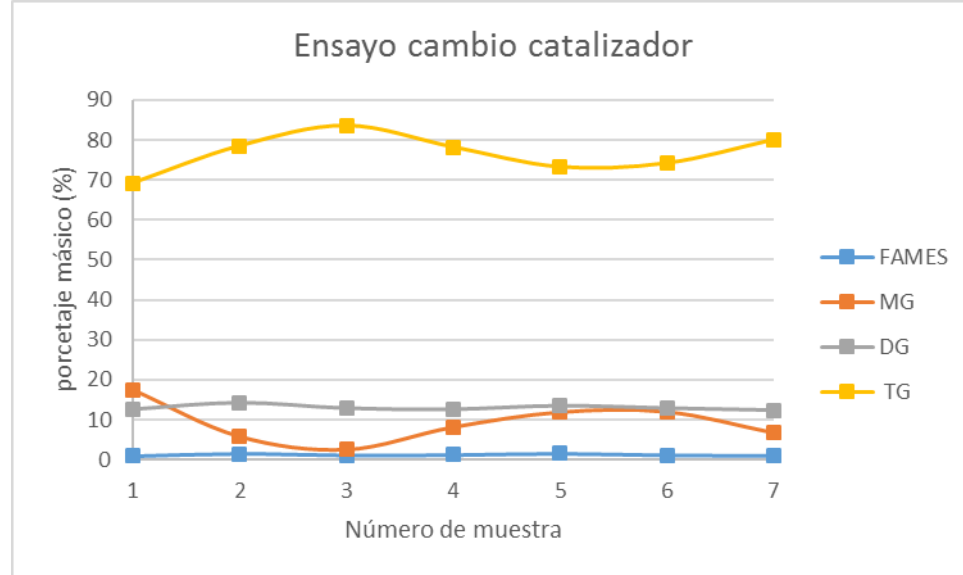


2.3.2.4 Ensayo con cambio de catalizador. Para el ensayo con Acetato de Potasio como catalizador, se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Resultados para el Ensayo con cambio de catalizador
% Másico

N° DE MUESTRA	FAMES	MG	DG	TG
M1	0,89	17,43	12,49	69,15
M2	1,46	5,83	14,22	78,46
M3	1,10	2,54	12,77	83,56
M4	1,17	8,08	12,48	78,23
M5	1,49	11,82	13,41	73,24
M6	1,11	11,92	12,79	74,15
Producto final	0,97	6,74	12,25	80,02

Gráfica 9. Resultados para el Ensayo con cambio de catalizador



2.3.3 Análisis de resultados. En el **Cuadro 3** se compila la información de los resultados de todos los ensayos, con el objetivo de observar lo que sucede entre cada muestra, como un periodo de tiempo, lo que permite analizar los efectos sobre cada transcurso. Los resultados están presentados en porcentaje másico respecto a cada uno de los componentes de mezcla. Se realiza una diferencia entre el resultado inicial (muestra 1) y cada uno de los respectivos resultados para cada muestra, se puede observar el aumento o disminución en cada una de las muestras con respecto a la muestra anterior, con el fin de observar el porcentaje que aumenta o disminuye en cada caso; los porcentajes que están precedidos por un signo negativo, indican disminución en la determinada proporción, y los porcentajes que no están precedidos por ningún signo, indican aumento.

Cuadro 3. Comportamientos compuestos de interés entre muestras para ensayos preliminares.

		M1-M2 (Reactor cargado)	M2-M3 (Catalizador adicionado)	M3-M4 (Reacción 0-15 min)	M4-M5 (Reacción 15-30 min)	M5-M6 (Reacción 30-45 min)	M6-M7 (Reacción 45-60 min)
Ensayo 1	FAMES	Aumenta 0,17 puntos porcentuales	Aumenta 0,68 puntos porcentuales	Disminuye 1,02 puntos porcentuales	Aumenta 4,49 puntos porcentuales	Disminuye 4,01 puntos porcentuales	Disminuye 0,36 puntos porcentuales
	MAG	Aumenta 8,82 puntos porcentuales	Disminuye 12,03 puntos porcentuales	Aumenta 35,56 puntos porcentuales	Aumenta 8,71 puntos porcentuales	Disminuye 10,73 puntos porcentuales	Disminuye 2,70 puntos porcentuales

Cuadro 3. (Continuación)

	DAG	Disminuye 2,75 puntos porcentuales	Aumenta 3,07 puntos porcentuales	Disminuye 2,98 puntos porcentuales	Disminuye 3,38 puntos porcentuales	Aumenta 2,67 puntos porcentuales	Aumenta 7,80 puntos porcentuales
	TAG	Disminuye 6,24 puntos porcentuales	Aumenta 8,21 puntos porcentuales	Disminuye 31,55 puntos porcentuales	Disminuye 9,78 puntos porcentuales	Aumenta 11,69 puntos porcentuales	Disminuye 4,70 puntos porcentuales
Ensayo 2	FAMES	Aumenta 0,35 puntos porcentuales	Disminuye 0,08 puntos porcentuales	Disminuye 0,16 puntos porcentuales	Aumenta 0,42 puntos porcentuales	Aumenta 5,70 puntos porcentuales	Disminuye 4,17 puntos porcentuales
	MAG	Disminuye 2,18 puntos porcentuales	Disminuye 5,43 puntos porcentuales	Aumenta 13,83 puntos porcentuales	Aumenta 4,27 puntos porcentuales	Aumenta 29,44 puntos porcentuales	Disminuye 5,20 puntos porcentuales
	DAG	Aumenta 0,75 puntos porcentuales	Aumenta 1,10 puntos porcentuales	Disminuye 2,34 puntos porcentuales	Disminuye 0,15 puntos porcentuales	Disminuye 4,44 puntos porcentuales	Aumenta 2,69 puntos porcentuales
	TAG	Aumenta 1,10 puntos porcentuales	Aumenta 4,32 puntos porcentuales	Disminuye 11,27 puntos porcentuales	Disminuye 4,54 puntos porcentuales	Disminuye 30,69 puntos porcentuales	Aumenta 6,68 puntos porcentuales
Ensayo 3	FAMES	Aumenta 0,15 puntos porcentuales	Aumenta 0,10 puntos porcentuales	Disminuye 0,49 puntos porcentuales	Aumenta 0,30 puntos porcentuales	Aumenta 0,58 puntos porcentuales	Disminuye 0,59 puntos porcentuales
	MAG	Disminuye 3,06 puntos porcentuales	Disminuye 19,65 puntos porcentuales	Aumenta 14,53 puntos porcentuales	Disminuye 5,06 puntos porcentuales	Disminuye 5,75 puntos porcentuales	Aumenta 6,66 puntos porcentuales
	DAG	Aumenta 0,05 puntos porcentuales	Aumenta 0,71 puntos porcentuales	Aumenta 0,23 puntos porcentuales	Disminuye 2,05 puntos porcentuales	Aumenta 3,29 puntos porcentuales	Disminuye 1,82 puntos porcentuales
	TAG	Aumenta 2,86 puntos porcentuales	Aumenta 18,83 puntos porcentuales	Disminuye 14,26 puntos porcentuales	Aumenta 6,81 puntos porcentuales	Aumenta 1,88 puntos porcentuales	Disminuye 4,25 puntos porcentuales
Ensayo 4	FAMES	Aumenta 0,57 puntos porcentuales	Disminuye 0,36 puntos porcentuales	Aumenta 0,08 puntos porcentuales	Aumenta 0,31 puntos porcentuales	Disminuye 0,37 puntos porcentuales	Disminuye 0,15 puntos porcentuales
	MAG	Disminuye 11,60 puntos porcentuales	Disminuye 3,29 puntos porcentuales	Aumenta 5,55 puntos porcentuales	Aumenta 3,74 puntos porcentuales	Aumenta 0,10 puntos porcentuales	Disminuye 5,18 puntos porcentuales
	DAG	Aumenta 1,73 puntos porcentuales	Disminuye 1,46 puntos porcentuales	Disminuye 0,29 puntos porcentuales	Aumenta 0,93 puntos porcentuales	Disminuye 0,62 puntos porcentuales	Disminuye 0,55 puntos porcentuales
	TAG	Aumenta 9,32 puntos porcentuales	Aumenta 5,10 puntos porcentuales	Disminuye 5,33 puntos porcentuales	Disminuye 5,00 puntos porcentuales	Aumenta 0,91 puntos porcentuales	Aumenta 5,88 puntos porcentuales

La **Grafica 6**, que presenta los resultados para el Ensayo con aumento de temperatura (de 120°C a 150°C) , permite observar que en el momento en que inicia la reacción (M3, muestra tomada 15 minutos después de iniciada la reacción), la cantidad de TAG disminuye notablemente (31,55% aproximadamente), simultaneo a el aumento de MAG en la misma proporción (35,56% aproximadamente), lo anterior permite confirmar la consecución de las reacciones primarias que permiten la glicerólisis, efectivamente al iniciar la reacción, se logra romper los enlaces que permiten liberar los ácidos grasos, consiguiendo la formación de MAG; se observa que al finalizar la reacción tanto TAG como MAG mantienen sus proporciones constantes. Paralelo a lo anterior, las proporciones de DAG y FAMES no presentan cambios significativos durante todo el procedimiento (4,42% y 0,31% y respectivamente). A pesar de no obtener un contenido significativo de DAG (por encima de 20%) como era esperado, se selecciona la temperatura como una variable que merece estudio más detallado, debido a que logra romper los enlaces para liberar ácidos grasos; el diseño de experimentos permitirá observar su comportamiento más en detalle, para conseguir la formación mayoritaria de DAG, en vez de MAG.

La **Grafica 7**, que presenta los resultados para el Ensayo con aumento de revoluciones por minuto en agitación (de 25 a 995 rpm), presenta un comportamiento similar los resultados para el Ensayo con aumento de temperatura (de 120°C a 150°C), es decir, el evidente rompimiento de los enlaces en la muestra 3 (15 minutos después de iniciada la reacción), lo que disminuye significativamente el porcentaje de TAG (11,27% aproximadamente), paralelo a la simultanea formación de MAG en la misma proporción (13,87% aproximadamente); y además el similar comportamiento de los DAG y los FAME´s, comportándose relativamente constante a lo largo de todo el procedimiento (2,38% y 2,06% respectivamente). A pesar de que el aumento en la agitación (de 25 a 995 rpm durante el ensayo logró disminuir el porcentaje de TAG durante la reacción (11,27% aproximadamente), no se considera ésta como una variable que merezca mayor estudio durante esta investigación en el posterior diseño de experimentos, debido a la limitante que presenta el agitador de la planta; pues éste no permite velocidades superiores a 30 rpm aproximadamente.

La **Grafica 8**, representa los resultados para el Ensayo con cambio de materia prima, permite observar que los TAG se rompen en el mismo punto donde sucede en los ensayos anteriores, pero en una proporción mucho menor (14,26% en este caso), la disminución de TAG en este punto no se considera importante ni significativa para la posterior formación de MAG y tampoco de DAG, además el comportamiento de los DAG durante todo el procedimiento no presenta un cambio en su formación (presenta aumentos y disminuciones que oscilan entre 0,05% y 3,29% como máximo aumento); razones por las que no se considera ésta como una variable que merezca mayor estudio durante esta investigación en el posterior diseño de experimentos.

La **Grafica 9**, presenta los resultados para el Ensayo con cambio de catalizador, se descarta, debido a que los porcentajes permiten concluir una posible hidrólisis, que fue confirmada por la adición de agua durante la preparación de dicho catalizador (Acetato de Potasio). Por cuestiones de tiempo, no fue posible realizar una repetición de este ensayo, pero se considera una variable importante, que merece estudio más detallado durante el posterior diseño de experimentos; ya que es sabido que el catalizador influye determinadamente en la velocidad de la reacción química, generando cambios en la coloración, en el tiempo de reacción y la temperatura³¹. También se han encontrado estudios que refieren el uso de catalizadores³², que aumentan la estabilidad y actividad favoreciendo la velocidad de reacción, alcanzando su máxima conversión en menor tiempo y que el catalizador no presente un desgaste y sea reutilizado.

³¹ ZHONG, Nanjing, et al. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013.

³² ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

3. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LAS VARIABLES SELECCIONADAS

El objetivo principal del diseño de experimentos que se realiza en esta investigación es estudiar si en el momento en que se aplica cierto tratamiento, se produce una mejora en el proceso; la mejora entendida como aumento en el contenido del compuesto de interés (DAG)³³.

Por lo anterior, el diseño experimental es un instrumento útil y efectivo para entender e intentar mejorar el proceso, relacionando la variable de interés, con los factores que se espera, la afectan.

3.1 DEFINICIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

La metodología del diseño proyecta cómo modificar las condiciones usuales de realización de un proceso, con el fin de aumentar la posibilidad de detectar variaciones en la respuesta. Para cumplir con la anterior premisa se requiere definir los siguientes criterios.

3.1.1 Definición de la Variable Respuesta. La variable de respuesta es la cualidad, cantidad o característica cuyo valor se pretende mejorar mediante el diseño de experimento³⁴. En este caso, la variable respuesta es:

- Contenido de diglicéridos.

3.1.2 Definición de la Hipótesis. La hipótesis es una afirmación o suposición de la solución del problema que se está planteando. En este proyecto se busca rechazar la hipótesis nula, mediante los resultados obtenidos y su respectivo análisis. A continuación, se describen las hipótesis sobre las cuales se desarrolla el diseño de experimentos.

- Hipótesis nula: $[H_0]$. La modificación en las variables Temperatura, Catalizador y Relación Glicerol / Triglicéridos, no influyen sobre el Contenido de diglicéridos en el producto obtenido una vez realizado el procedimiento.
- Hipótesis alterna: $[H_1]$. La modificación en las variables Temperatura, Catalizador y Relación Glicerol / Triglicéridos, tienen influencia sobre el

³³ SALVADOR SANCHEZ, Gerardo. Medición del ruido en la línea de transmisión eléctrica generado por electrodomésticos, para aplicaciones de PLC. Trabajo de Grado. Licenciatura en Ingeniería en Electrónica y Comunicaciones. México, Cholula, Puebla: Universidad de las Américas Puebla. 2009. [Citado: 2017-09-19]. Disponible: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lem/salvador_s_g/capitulo4.pdf

³⁴ MUJICA, Manuel. Las variables de un estudio [En línea]. s.l: mmujica.files.wordpress.com, s.f. [Citado: 2017-09- 10]. Disponible: <https://mmujica.files.wordpress.com/2007/03/material-2-de-investigacion.pdf>

Contenido de diglicéridos en el producto obtenido una vez realizado el procedimiento.

3.1.3 Definición de Factores con sus respectivos niveles. Los factores cuyo efecto sobre la variable respuesta son de particular interés para el desarrollo de esta investigación, se determinan a partir del segundo capítulo. Como se indicó en el análisis de resultados de los ensayos preliminares (ver **Numeral 2.3.3**), tanto temperatura como catalizador, se consideran variables importantes, que merecen un estudio más detallado, es por esto que son dos factores del diseño. En cuanto al tercer factor, se define sin conocimiento de su comportamiento a partir de algún ensayo preliminar, si no que su definición se remite a búsqueda y razones encontradas en la bibliografía, se trata de la relación de la proporción entre la cantidad de glicerol y la cantidad de mezcla aceitosa que provee al procedimiento de triglicéridos. La anterior decisión se toma, debido a que los resultados de las demás variables estudiadas a partir de los ensayos preliminares no representan alguna afectación o variación significativa en la variable de respuesta, así que se remite a búsqueda bibliográfica, encontrando que la variable Relación glicerol-Triglicéridos tiene bastante afectación y es considerada en para evaluarla en el diseño de experimentos. Se sabe que la reacción puede, en cierta medida, favorecer la formación de ciertos ésteres de glicerol dependiendo de las condiciones de reacción tales como la relación de glicerol a aceite, el tiempo de reacción y la presión. El efecto en la distribución del producto de MAG, DAG, TAG y glicerol en condiciones de equilibrio después de la glicerólisis de diferentes relaciones de glicerol a aceite obedece a la disponibilidad de glicerol para la interacción con TAG, que se mide como la concentración de glicerol en la fase TAG, representando así, un factor de interés para la investigación.³⁵

Se definen 3 grados específicos para los factores que se tendrán en cuenta en la realización de la experimentación, es decir 3 niveles para cada uno de los 3 factores definidos, de tal manera que el diseño se define como se muestra en el **Cuadro 4**. La selección del valor de cada nivel para cada factor, se debe a la información obtenida en la bibliografía expuesta en el capítulo anterior (ver **Numeral 2.1 y 2.2**). Para los factores cuantitativos (Temperatura y Relación TAG/Glicerol), en el nivel medio se determina usar el nivel al que usualmente se han realizado los ensayos anteriores, debido a que es el nivel del cual se tienen resultados e información propia, estos son 120°C y 10%, respectivamente, y los niveles bajo y alto, se determinan de acuerdo a artículos y patentes³⁶ publicados que reportan buenos resultados (cercaos al 50%) en cuanto al contenido de

³⁵ GUNSTONE, Frank D. Modifying Lipids for use in food. Inglaterra: Woohed Publishing Limited; 2006. 234 p.

³⁶ ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

DAG; y para el factor cualitativo (catalizador), se utiliza el mismo criterio de selección que para los demás factores, se usa un catalizador ya conocido para el proyecto, en cuanto a resultados, y los otros catalizadores seleccionados han sido reportados en bibliografía consultada³⁷.

Cuadro 4. Definición de Factores con sus respectivos niveles para el diseño experimental.

Identificación	Variable (factor)	Condición (nivel)		
		-1	0	1
A	T (°C)	120	150	180
B	catalizador	NaOH	AcK	CaO
C	Aceite/Gli	5%	10%	15%

3.1.4 Especificaciones. Los métodos de superficie repuesta (REM) permiten, mediante un conjunto de técnicas matemáticas, dar solución a determinada variable de respuesta, donde ésta, se ve afectada por diferentes factores y la interacción que existe entre ellos, teniendo en cuenta su carácter cuantitativo. En general, estos diseños tienen como propósito fundamental, diseñar un experimento que proporcione valores cuantitativos para la variable de respuesta y con estos poder determinar un modelo matemático que se ajuste de manera adecuada a los datos obtenidos, con el fin de establecer aquellos que generen el efecto que se busca en dicha variable³⁸.

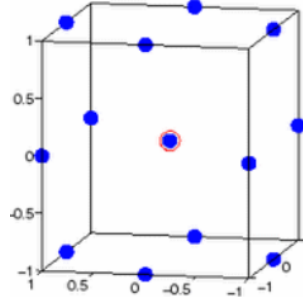
Los diseños de Box-Behnken parten, por lo general, de tres niveles en cada variable. El diseño fundamental de éste, es generar diseños factoriales entre dos variables (nivel alto y bajo) entre parejas de variables³⁹, mantenido el reto de los factores en sus niveles intermedios; además, se realizan tres replicas en el punto central (experimento con todos los valores intermedios). En la **Figura 8** se representa gráficamente la generación del diseño de experimentos de Box-Behnken.

³⁷ ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY. Inventores: JACOBS, Lewis, LEE, Immok y POPPE, George. Fecha de solicitud: 3, Octubre, 2002. s.l., patente de investigación. US 7081542 B2. 25, Julio, 2006.

³⁸SÁNCHEZ CEPILLO, Diego Iván. Diseño óptimo de laminados en materiales compuestos. Aplicación del MEF y el método de las superficies de respuesta. Trabajo de Grado. Master en Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica. Francia: European Telecommunications Standards Institute. s.f. [Citado: 2017-09-23]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>

³⁹ SOPORTE DE MINITAB. ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken? [En línea]. Estados Unidos: Minitab Inc, 2017. [Citado: 2017-09-25]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>

Figura 8. Diseño de Experimentos Box Behnken



Fuente. s.n. Statistics Toolbox [En línea]. Evanston, Illinois: Northwestern University. s.f. Citado: [2017-07-09]. Disponible: <http://www.ece.northwestern.edu/local-apps/matlabhelp/toolbox/stats/doe6.html>.

La **Figura 8** representa un diseño de experimentos Box-Behnken con 3 factores y 3 niveles para cada uno de ellos, donde se observan los puntos intermedios de los niveles y sus niveles alto y bajo.

En principio, para este proyecto se pretendía realizar un diseño de experimentos factorial completo, con 3 factores y 3 niveles, éste arrojaba 27 ensayos, además, para tener datos sobre el error aproximado del diseño, era necesario realizar mínimo 2 réplicas por ensayo. A partir de lo anterior, para el diseño planteado, se debían realizar 81 ensayos; para lo cual la disponibilidad de tiempo del proyecto se veía limitada. Y adicional a esto, para el caso de realizar 81 ensayos, por cada ensayo se deben tomar 7 muestras para realizar análisis cromatográfico, por tanto, la totalidad de muestras sería 567; su análisis conllevaría tiempo y recursos que se salen del presupuesto inicial del proyecto.

En la búsqueda de reducir costos de análisis y tiempo de operación, se decide emplear un diseño de superficie respuesta Box-Behnken, éste permite la reducción considerable de pruebas, asegurando que las pruebas realizadas serán suficientes para obtener un resultado confiable; también permite, mediante una réplica en el punto central encontrar el error del diseño. De acuerdo a lo anterior, se define para el proyecto un diseño de superficie respuesta Box-Behnken, 3 factores, 3 niveles, 15 ensayos y 3 réplicas centrales.

Mediante el uso de la herramienta estadística STATGRAPHICS Centurion, y el asiste del programa, es posible definir los parámetros para obtener la codificación de los experimentos y los experimentos a realizar. Para definir el diseño se llevan a cabo los siguientes pasos:

- Definir variable respuesta (**ver Cuadro 5**)
- Definir factores experimentales (**ver Cuadro 6**)

- Seleccionar diseño de experimentos: en este paso se definen aleatoriamente los experimentos y cuáles serían las combinaciones y las tres replicas centrales. (ver Cuadro 7)

Cuadro 5. Definición de variable respuesta.

Variables respuesta	Generalidades				
Nombre	Unidades	Analizar	Objetivo	Impacto	Sensibilidad
Concentración final DAG	%	Media	Maximizar	3	Medio

Cuadro 6. Definición factores.

Factores	Generalidades		Niveles	
Nombres	unidades	Tipo	Alto	Bajo
Temperatura	°C	Continuo	120	180
Catalizador	Tipo	Continuo	AcK	CaO
Relacion Glicerol/TAG	%	Continuo	5	15

Generalmente se desconoce la relación entre la respuesta y las variables independientes, por ello se requiere un modelo que aproxime la relación funcional entre “Y” y las variables independientes. Por lo cual se espera obtener una función que describa de manera adecuada el diseño propuesto para buscar una mejora en la variable de repuesta.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k + \varepsilon$$

Ecuación 1

Donde “Y” representa la variable de repuesta (Contenido de Diglicéridos), β representa el efecto de los factores y X_k cada factor seleccionado⁴⁰.

3.2 DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN

La realización del conjunto de las siguientes pruebas o ensayos, permiten generar cambios voluntarios a diversos parámetros del proceso, con el fin de identificar, mediante el análisis pertinente, los cambios en la variable de estudio, para finalmente cuantificarla. Se realizan 15 ensayos, cada uno de ellos siguiendo la metodología detallada en el primer capítulo (ver **Diagrama 2**), pero cada uno con una combinación específica y diferente entre los tres niveles posibles detallados para cada uno de los tres factores ya definidos (ver **Tabla 13**).

⁴⁰ SOPORTE DE MINITAB. ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken? [En línea]. Estados Unidos: Minitab Inc, 2017. [Citado: 2017-09-25]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>

Dentro de los 15 ensayos, se realizan 3 réplicas, cada uno con la misma configuración de factores y niveles, es decir, en ellos se especifican los niveles medios para los 3 factores estudiados (0,0,0). Su realización tiene como objetivo generar un valor estimado del error experimental que se presente, para determinar la importancia estadística de las diferencias percibidas en los datos⁴¹.

Cuadro 7. Desarrollo del Diseño Experimental.

	T (°C)	Catalizador	Aceite/Gli		
Orden programa	A	B	C	Realizado	Num. ensayo
1	-1	1	0	11/08/2017	11
2	-1	0	1	29/06/2017	1
3	1	0	1	7/07/2017	3
4	0	1	-1	3/10/2017	15
5	0	1	1	15/08/2017	12
6	1	0	-1	4/08/2017	9
7	0	-1	1	25/07/2017	6
8	1	-1	0	2/07/2017	8
9	0	0	0	14/07/2017	5
10	0	-1	-1	27/07/2017	7
11	0	0	0	9/08/2017	10
12	1	1	0	14/09/2017	13
13	-1	-1	0	6/07/2017	2
14	-1	0	-1	13/07/2017	4
15	0	0	0	2/10/2017	14

En el **Cuadro 7** se detalla la configuración para cada uno de los 15 ensayos, la fecha de realización y el número de ensayo que corresponde al orden de realización y también al nombre de cada ensayo para fines posteriores.

3.2.1 Desarrollo Ensayo 1. La configuración del desarrollo del Ensayo 1 se describe en la **Cuadro 8**.

Cuadro 8. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 1.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	-1	120
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	1	15%

⁴¹ MENDOZA RIVERA, Henry y BAUTISTA, Gloria. Diseño experimental [En línea]. Colombia: Universidad Nacional de Colombia. 2002. Citado: [2017-07-15]. Disponible: http://168.176.60.11/cursos/ciencias/2000352/html/un2/cont_218-38.html.

La **Tabla 8**, representa el procedimiento específico para el desarrollo, con los datos registrados durante el ensayo de las condiciones de realización. Para cada uno de los 15 ensayos, se registraron las mismas condiciones en los mismos momentos; las tablas que consignan dichos datos pueden ser observadas en el **Anexo B**.

Tabla 8. Procedimiento para la realización del Ensayo 1

DESCRIPCIÓN	Ensayo 1				
	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	Cantidad
CARGAR REACTOR	2	60	45	-20	602
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-19	90,3
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	0	0	5,25
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	7
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,47
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	120	42	-19	-
REACCIÓN	60	120	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	121	25	-	5,15
TOMA DE MUESTRA 4	30	121	25	-	5,05
TOMA DE MUESTRA 5	45	121	25	-	5,14
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	5,2
ENFIRAR	30	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-17	-
SECAR	120	105	45	-17	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	106	45	-17	5,8
ESPERAR SIN VACIO	1	106	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-17	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 7	2	-	-	-	5,5
TOTAL	8,50	90,5	37,7	-16,9	668,6
				Peso final	633,5

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, en el momento en que alcanza 80°C, hay un burbujeo constante, éste se mantiene hasta que alcanza los 120°C, sin observar ninguna coloración rojiza característica de ensayos anteriores.

3.2.2 Desarrollo Ensayo 2. La configuración del desarrollo del Ensayo 2 se describe en la **Cuadro 9**.

Cuadro 9. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 2.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	1	180
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	-1	5%

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, en el momento en que alcanza 90°C, inicia burbujeo; al pasar los 95 °C aparecen bastantes burbujas pequeñas, similares al efecto de la ebullición en el agua. Cuando llega a los 100 °C inicia la aparición de un leve color rojizo en el fondo del reactor, éste se intensifica, manteniéndose al fondo al alcanzar 105°C.

Durante toda la reacción se presentó un fuerte color rojizo, tornado a marrón fuerte en el fondo del reactor. Al acabar la reacción, la coloración marrón dejó de ser intensa y presentó una tonalidad rojiza más suave, sin dejar de ser evidente, lo cual mejora la miscibilidad entre las fases pues disminuye la diferenciación entre las fases glicerol y aceite.

3.2.3 Desarrollo Ensayo 3. La configuración del desarrollo del Ensayo 3 se describe en la **Cuadro 10**.

Cuadro 10. Condiciones para el desarrollo del Ensayo.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	1	180
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	1	15%

Durante la realización del ensayo, al momento de adicionar el catalizador, se observan grandes burbujas, que desaparecen de manera rápida (alrededor de 1 minuto después). Durante la reacción se presenta burbujeo constante, y todo el aceite se torna a un color rojizo leve, presentándose la mezcla del glicerol en la fase aceite.

3.2.4 Desarrollo Ensayo 4. La configuración del desarrollo del Ensayo 4 se describe en la **Cuadro 11**.

Cuadro 11. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 4.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	-1	120
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	-1	5%

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, en el momento en que alcanza 100 °C se observa un leve burbujeo.

3.2.5 Desarrollo Ensayo 5. La configuración del desarrollo del Ensayo 5 se describe en la **Cuadro 12**.

Cuadro 12. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 5

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	-1	150
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	1	10%

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, en el momento en que alcanza 130°C y 140°C se presentan abundantes, agresivas y grandes burbujas. Al sobrepasar los 140°C, se presenta un burbujeo fuerte constante (similar efecto ebullición en el agua). En ningún momento de la reacción se presenta coloración rojiza, ni siquiera leve.

3.2.6 Desarrollo Ensayo 6. La configuración del desarrollo del Ensayo 6 se describe en la **Cuadro 13**.

Cuadro 13. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 6.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	-1	NaOH
C	Aceite/Gli	1	15%

Durante la realización del ensayo, justo cuando se adiciona el catalizador se presenta burbujeo fuerte. Al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, al llegar a 100°C, se da burbujeo constante y la aparición de un tono rojizo al fondo del reactor.

3.2.7 Desarrollo Ensayo 7. La configuración del desarrollo del Ensayo 7 se describe en la **Cuadro 14**.

Cuadro 14. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 7.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	-1	NaOH
C	Aceite/Gli	-1	5%

Durante la realización del ensayo, al agregar el catalizador no se evidencia ningún tipo de reacción física evidente. Al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, inicia burbujeo leve al alcanzar 110°C; entre 120 °C y 130°C, se presenta efervescencia fuerte, desde la parte inferior hasta la superficie, donde se presentó espuma a lo largo de la reacción. También se presenta color rojizo fuerte, únicamente en la parte inferior del reactor.

Para este ensayo es importante mencionar que la efervescencia y burbujeo se presentó únicamente en el tiempo que transcurrió durante el aumento de temperatura, al alcanzar la temperatura de reacción y durante la reacción, la efervescencia desapareció, al igual que la espuma y burbujas presentadas. Además, después de iniciada la reacción, entre los minutos de 15 a 30, se subió la temperatura hasta aproximadamente 155 – 160°C.

En el producto se encontraron pequeños cristales, que en el producto final (después de filtración) generaron cierta turbidez.

3.2.8 Desarrollo Ensayo 8. La configuración del desarrollo del Ensayo 8 se describe en la **Cuadro15**.

Cuadro 15. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 8.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	1	180
B	catalizador	-1	NaOH
C	Aceite/Gli	0	10%

Durante la realización del ensayo, al agregar el catalizador, inmediatamente se presentan burbujas de gran tamaño, que a medida que transcurre el secado disminuyen su tamaño, hasta desaparecer. Al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, cuando alcanza 80 – 90°C inicia un burbujeo relativamente fuerte. Además, en la parte inferior del reactor, donde usualmente se deposita el glicerol, durante este ensayo se formó una masa grande con aspecto de "nata", que se deshizo en pequeños cristales que subieron a la superficie y terminaron por deshacerse y desaparecer al alcanzar la temperatura de reacción.

3.2.9 Desarrollo Ensayo 9. La configuración del desarrollo del Ensayo 9 se describe en la **Cuadro 16**.

Cuadro 16. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 9.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	-1	120
B	catalizador	-1	NaOH
C	Aceite/Gli	0	10%

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, se observa burbujeo y constante a partir de los 90°C; durante este ensayo no se presentan colores rojizos al fondo. El burbujeo fuerte se presenta desde los 100°C hasta alcanzar 140°C.

3.2.10 Desarrollo Ensayo 10. La configuración del desarrollo del Ensayo 10 se describe en la **Cuadro 17**.

Cuadro 17. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 10.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	0	10%

Durante la realización del ensayo, al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, a partir de los 90°C inicia burbujeo suave indicando al parecer el inicio de la reacción; a medida que la temperatura aumenta, el burbujeo también lo hace. Y se debilita la unión entre las 2 fases, glicerol aceite.

3.2.11 Desarrollo Ensayo 11. La configuración del desarrollo del Ensayo 11 se describe en la **Cuadro 18**.

Cuadro 18. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 11.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	-1	120
B	catalizador	1	CaO
C	Aceite/Gli	0	5%

Durante la realización del ensayo, se presenta un burbujeo ligero durante toda la reacción.

3.2.12 Desarrollo Ensayo 12. La configuración del desarrollo del Ensayo 12 se describe en la **Cuadro 19**.

Cuadro 19. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 12.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	1	CaO
C	Aceite/Gli	1	15%

Durante la realización del ensayo, se presenta un burbujeo ligero durante toda la reacción.

3.2.13 Desarrollo Ensayo 13. La configuración del desarrollo del Ensayo 13 se describe en la **Cuadro 20**.

Cuadro 20. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 13.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	1	180
B	catalizador	1	CaO
C	Aceite/Gli	0	10%

Durante la realización del ensayo, al adicionar el catalizador, éste se deposita y se mantiene en el fondo del reactor, no evidencia una buena mezcla. Al momento de subir la temperatura, para alcanzar la temperatura de reacción, no presenta

burbujas, ni efervescencia, ni burbujas, ni espuma; ninguna muestra física y evidente de estarse presentando la reacción.

3.2.14 Desarrollo Ensayo 14. La configuración del desarrollo del Ensayo 14 se describe en la **Cuadro 21**.

Cuadro 21. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 14.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	1	CaO
C	Aceite/Gli	-1	5%

Durante la realización del ensayo, al subir y alcanzar la temperatura de reacción no se presentó ninguna muestra física y evidente de reacción, como en ensayos anteriores.

3.2.15 Desarrollo Ensayo 15. La configuración del desarrollo del Ensayo 15 se describe en la **Cuadro 22**.

Cuadro 22. Condiciones para el desarrollo del Ensayo 15.

Identificación	Variable	Identificación	Condición
A	T (°C)	0	150
B	catalizador	0	Ac K
C	Aceite/Gli	0	10%

Durante la realización del ensayo, al subir y alcanzar la temperatura de reacción no se presentó ninguna muestra física y evidente de reacción, como en ensayos anteriores.

3.3 MODIFICACIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Los resultados de los ensayos del diseño de experimentos planteado (ver **Numeral 3.1**) no pueden ser obtenidos de manera completa por un daño definitivo en el cromatógrafo de propiedad de Sigrá S.A, con el que se cuenta para la culminación de la obtención de datos para un posterior análisis del diseño experimental. Debido a que el daño en el equipo no cuenta con una fecha estimada de reparación, ni se tiene información sobre la magnitud del daño, es necesario realizar otro tipo de análisis alterno que permita dar conclusión a los objetivos planteados y dar respuesta a la inquietud formulada por la empresa en principio, que dio origen al desarrollo de esta investigación.

Se evalúa la posibilidad de realizar los análisis cromatográficos de los resultados faltantes a través de un agente externo, con el fin de contar con la mayoría de los datos requeridos según el planteamiento del diseño inicial, pero los costos de éstos y los tiempos de análisis sobrepasan los límites estipulados por la empresa y por los proponentes del proyecto, por lo cual se descarta dicha opción. Se evalúa entonces la posibilidad de reducir los niveles y factores del diseño ya planteado (ver **Numeral 3.1**) con el fin de dar uso a los resultados y datos ya recolectados antes de presentarse el daño del cromatógrafo; esta posibilidad se considera viable debido a que, de igual manera que el diseño ya planeado, les dará cumplimiento a los objetivos formulados, de una manera menos robusta que lo esperado al inicio del proyecto, pero de una manera viable, válida y útil. De los 15 ensayos realizados durante la etapa de experimentación (ver **Numeral 3.2**), se cuentan con los resultados de 4 ensayos únicamente (ver **Numeral 3.5**), esto permite rediseñar en este caso un diseño con 2 factores y 2 niveles en cada uno de los factores.

Se redefinen entonces, 2 grados específicos para los factores (2) que se tendrán en cuenta en la realización de la experimentación, de tal manera que el diseño se define como se muestra en la **Cuadro 23**. El diseño consta de dos factores: el factor A (Temperatura) y el factor B (Relación TAG/ Glicerol). Ambos factores tienen dos niveles: el nivel (—) y el nivel (+). El diseño consta, entonces, de 4 experimentos, según las cuatro combinaciones de los signos de los factores (factor A, factor B).

3.3.1 Definición del nuevo diseño experimental. La metodología del diseño define cómo modificar las condiciones usuales de realización del proceso, con el fin de aumentar la posibilidad de detectar variaciones en la respuesta.

3.3.1.1 Definición de la Variable Respuesta Nueva. La variable de respuesta es la cualidad, cantidad o característica cuyo valor se pretende mejorar mediante el diseño de experimento. En este caso, la variable respuesta es:

- Contenido de diglicéridos.

3.3.1.2 Definición de la Hipótesis Nueva. La hipótesis es una afirmación o suposición de la solución del problema que se está planteando. En este proyecto se busca rechazar la hipótesis nula, mediante los resultados obtenidos y su respectivo análisis.

A continuación, se describen las hipótesis sobre las cuales se desarrolla el diseño de experimentos.

- Hipótesis nula: $[H_0]$. La modificación en las variables Temperatura y Relación Glicerol / Triglicéridos, no influyen sobre el Contenido de diglicéridos en el producto obtenido una vez realizado el procedimiento.
- Hipótesis alterna: $[H_1]$. La modificación en las variables Temperatura y Relación Glicerol / Triglicéridos, tienen influencia sobre el Contenido de diglicéridos en el producto obtenido una vez realizado el procedimiento.

3.3.1.2 Definición de Factores con sus respectivos niveles Nuevos. Los factores cuyo efecto sobre la variable respuesta son de particular interés para el desarrollo de esta investigación se determinan a partir del segundo capítulo (ver **Numeral 2.2**). En este caso la variable “Catalizador” pasa a ser una condición que se mantiene fija y constante durante el procedimiento. Y los niveles de los demás factores ya definidos (ver **cuadro 5**) serán el bajo y alto establecido; de tal manera que los 2 grados específicos para los factores (2) que se tendrán en cuenta en la realización de la experimentación se pueden observar en la **Cuadro 23**.

Cuadro 23. Definición de Factores con sus respectivos niveles para el nuevo diseño experimental.

		Condiciones	
Identificación	Variable	-1	1
A	T (°C)	120	180
B	Aceite/Gli	5%	15%

3.4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACIÓN

De igual forma que para las muestras de los Ensayos Preliminares, el análisis de las muestras tomadas en los ensayos del Diseño de Experimentos, se realizan mediante un método de cromatografía de gases. Este análisis, es una modificación del método: Determinación of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel vía Method ASTM D6584 (Ver ANEXO A). El cromatógrafo utilizado está equipado con una columna fría y un detector FID. Para este caso, se utiliza un cromatógrafo por inyección manual y una columna Agilent J&W GC Columns. VF-5ht UltiMetal. 15m 0.32mm 0.1 um P/N: CP9094. (ver **Anexo A**)

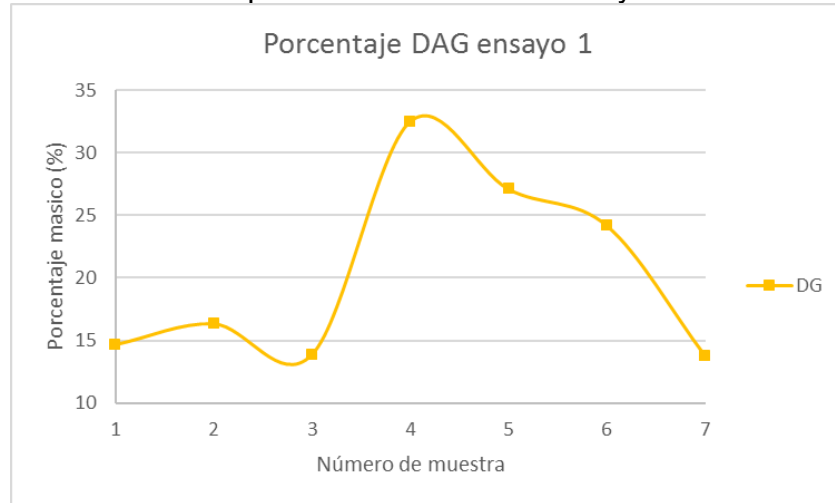
A continuación, se enuncian los contenidos de monoglicéridos (MAG), diglicéridos (DAG), triglicéridos (TAG) y FAMES (Fatty Acid Methyl Ester) para cada muestra, en cada uno de los ensayos realizados.

3.4.1 Resultados Ensayo 1. Para el Ensayo 1 se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 9**.

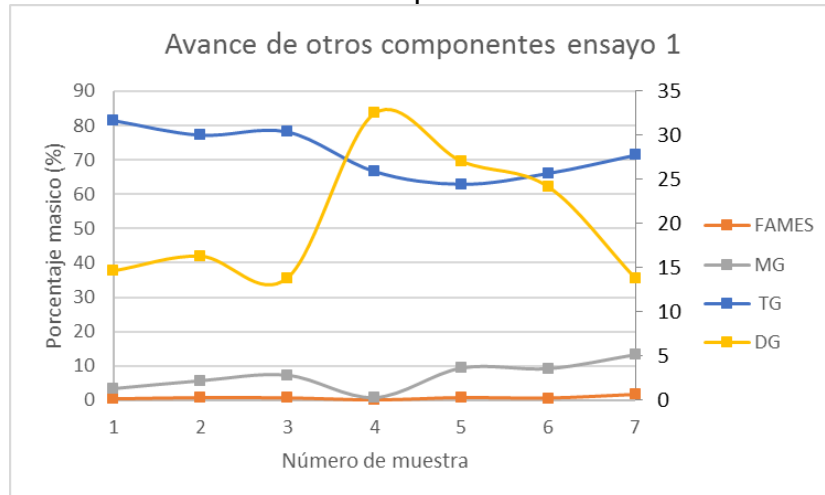
Tabla 9. Resultados para el Ensayo 1

		Nombre de muestra						
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
% MÁSICO	FAMES	0,36	0,72	0,65	0,08	0,73	0,60	1,64
	MG	3,41	5,68	7,27	0,83	9,36	9,18	13,20
	DG	14,66	16,34	13,86	32,52	27,11	24,18	13,76
	TG	81,57	77,27	78,22	66,57	62,80	66,03	71,40

Gráfica 10. Comportamiento de DAG ensayo 1



Gráfica 11. Avance de otros productos de interés

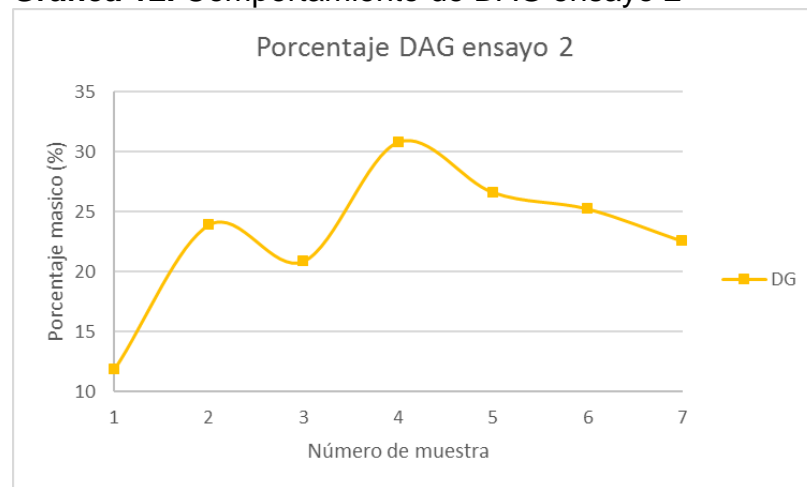


3.4.2 Resultados Ensayo 2. Para el Ensayo 2 se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 10**.

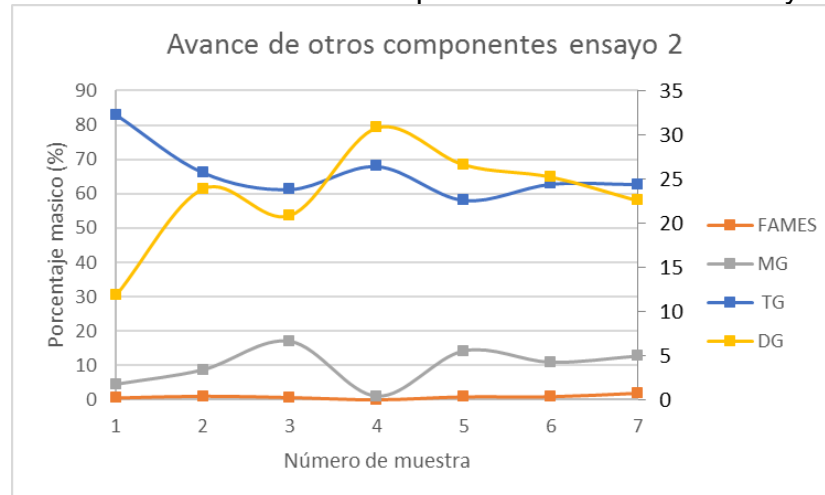
Tabla 10. Resultados para el Ensayo 2

		Nombre de muestra						
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
% MÁSICO	FAMES	0,63	1,11	0,74	0,13	0,92	0,96	1,90
	MG	4,50	8,73	16,95	1,01	14,22	10,88	12,71
	DG	11,91	23,93	20,91	30,82	26,63	25,26	22,27
	TG	82,95	66,21	68,01	68,01	58,22	62,88	62,80

Gráfica 12. Comportamiento de DAG ensayo 2



Gráfica 13. Avance de otros productos de interés ensayo 2

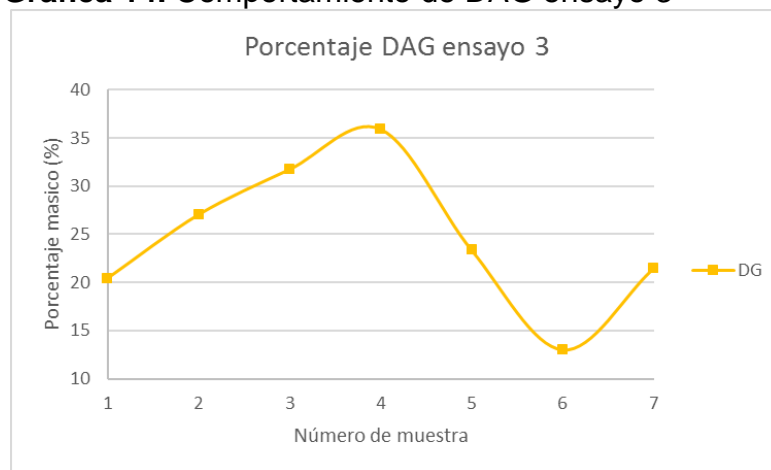


3.4.3 Resultados Ensayo 3. Para el Ensayo 3 se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 11**.

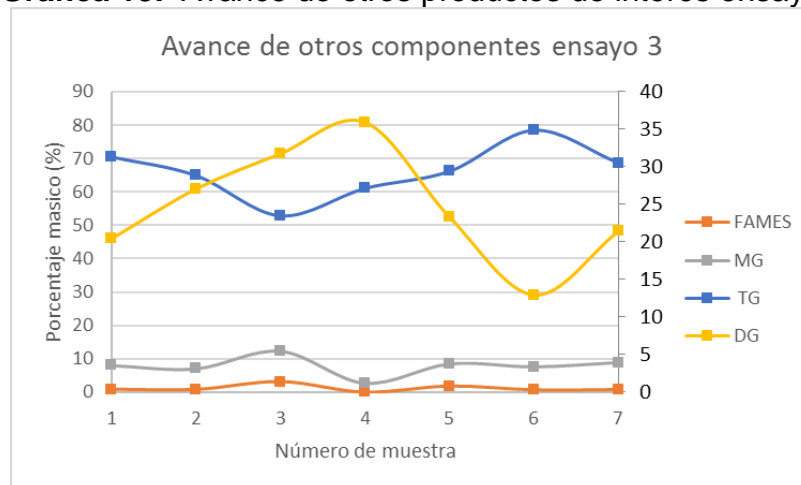
Tabla 11. Resultados para el Ensayo 3

		Nombre de muestra						
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
% MÁSICO	FAMES	0,92	0,85	3,08	0,08	1,81	0,73	0,82
	MG	8,08	7,08	12,30	2,84	8,53	7,69	8,96
	DG	20,42	27,06	31,76	35,95	23,34	12,96	21,45
	TG	70,54	64,97	52,82	61,06	66,21	78,57	68,73

Gráfica 14. Comportamiento de DAG ensayo 3



Gráfica 15. Avance de otros productos de interés ensayo 3

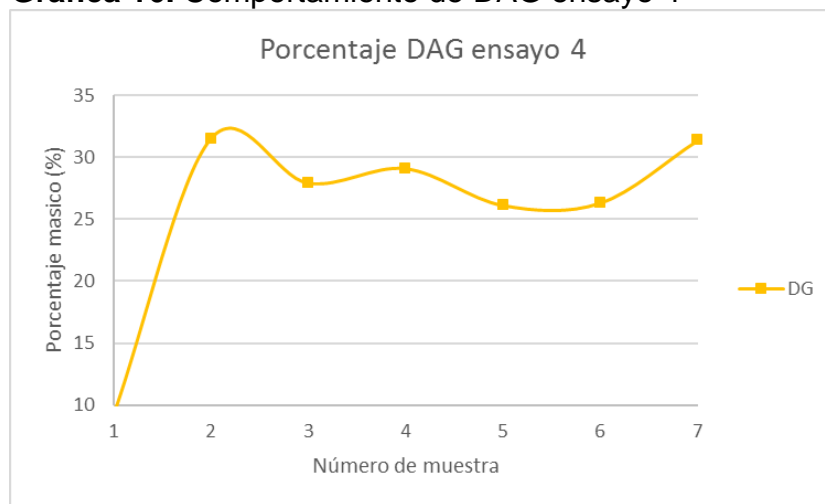


3.4.4 Resultados Ensayo 4. Para el Ensayo 4 se obtienen los resultados que se observan en la **Tabla 12**.

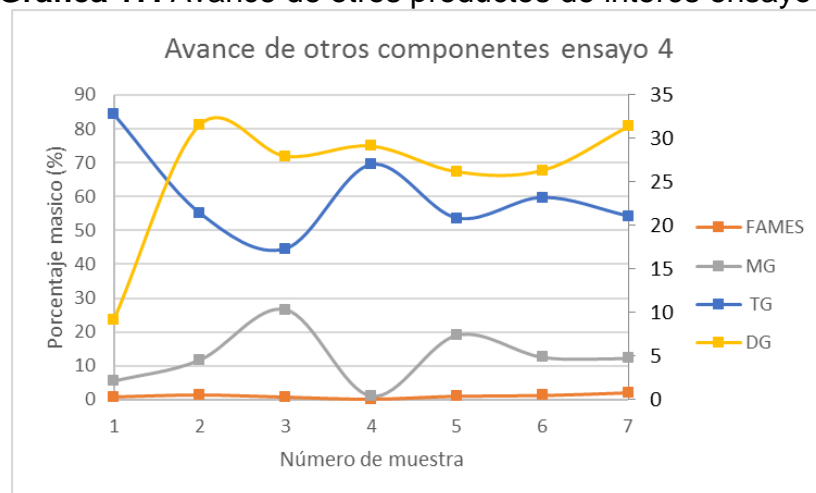
Tabla 12. Resultados para el Ensayo 4

		Nombre de muestra						
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
% MÁSICO	FAMES	0,89	1,50	0,83	0,19	1,11	1,31	2,17
	MG	5,59	11,78	26,64	1,19	19,07	12,58	12,21
	DG	9,15	31,53	27,96	29,13	26,15	26,34	31,38
	TG	84,33	55,51	44,53	69,46	53,63	59,74	54,20

Gráfica 16. Comportamiento de DAG ensayo 4



Gráfica 17. Avance de otros productos de interés ensayo 4



3.5 DATOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Utilizando el programa MINITAB, se realiza un análisis completo, para identificar y cuantificar las causas de los efectos generados dentro del estudio experimental, con el objetivo de obtener información acerca del fenómeno estudiado, información veraz, clara y suficiente, sin error o con un error que permita manejar o controlar la información⁴². De todos los resultados que ofrece el programa MINITAB, se seleccionan los siguientes para ser presentados:

- ANOVA dos factores.
- Ecuación que describe el diseño.
- Grafica de superficie, contenido de DAG Vs Temperatura-Relación glicerol-TAG.
- Grafica de contorno, contenido de DAG Vs Temperatura-Relación glicerol-TAG.
- Grafica de efectos principales para contenido de DAG.

Como se indica en el **Cuadro 2**, en cada ensayo realizado durante experimentación, se tomaron muestras en el transcurso de todo el procedimiento y con cierta frecuencia durante la reacción. Las muestras se toman en los mismos momentos, y bajo las mismas condiciones para todos los ensayos realizados. Es decir, que se cuenta con un dato (resultado) de la variable respuesta (Contenido de DAG) para cada uno de los 7 momentos (7 muestras) en donde han sido tomadas las muestras durante cada uno de los ensayos realizados. Lo anterior permite realizar el análisis de 7 diseños experimentales, planteados todos de forma idéntica como se indica en el Numeral 3.3.1, pero cada uno analizado en un momento del procedimiento diferente (ver **Cuadro 2**), lo cual también permite analizar el efecto, no solo de los factores seleccionados, sino también el efecto del tiempo transcurrido durante el procedimiento asociado a las acciones e implicaciones que cada uno conlleva. De esta manera los diseños de los cuales se presentarán los resultados pueden observarse en el **Cuadro 24**.

Cuadro 24. Codificación de resultados

	Ensayo 1				Ensayo 2				Ensayo 3			
	FAMES	MAG	DAG	TAG	FAMES	MAG	DAG	TAG	FAMES	MAG	DAG	TAG
M1			A				A				A	
M2			B				B				B	
M3			C				C				C	
M4			D				D				D	
M5			E				E				E	
M6			F				F				F	
M7			G				G				G	

⁴² MONTOYA MÁRQUEZ, José Alberto. Diseños experimentales ¿qué son y cómo se utilizan en las ciencias acuáticas?. Puerto Ángel, Oaxaca: Instituto de Recursos, Universidad del Mar, 2011.

Es importante mencionar que las muestras tomadas al inicio del procedimiento (M1) (ver **Cuadro 2**) para todos los ensayos, no se tienen en cuenta para la realización de un diseño específico, se realizan diseños desde M2 hasta M7 (en todos los ensayos), uno en cada punto, como lo indica el **Cuadro 2** y como se explica a continuación:

- Los datos donde se encuentra la letra B, corresponden a los resultados utilizados para el Primer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 2.
- Los datos donde se encuentra la letra C, corresponden a los resultados utilizados para el Segundo Diseño experimental correspondiente a las Muestras 3.
- Los datos donde se encuentra la letra D, corresponden a los resultados utilizados para el Tercer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 4.
- Los datos donde se encuentra la letra E, corresponden a los resultados utilizados para el Cuarto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 5.
- Los datos donde se encuentra la letra F, corresponden a los resultados utilizados para el Quinto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 6.
- Los datos donde se encuentra la letra G, corresponden a los resultados utilizados para el Sexto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 7.
- La razón por la cual no se realiza un diseño para las muestras iniciales (M1), es debido a que, en todos los ensayos realizados, al momento de tomar dicha muestra, el reactor está a las mismas condiciones (de temperatura, presión, composición) (ver **Diagrama 2**)

3.5.1 Primer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 2. Esta muestra es tomada antes de aumentar la temperatura de reacción una vez adicionado el catalizador y terminado el segundo secado (ver **Cuadro 2**).

Primero se realiza un ANOVA con el fin de analizar simultáneamente el efecto de dos fuentes de variación, temperatura y relación glicerol-TAG. En otras palabras, se puede determinar de forma lineal, cuál es el efecto de la variación de cada uno de los factores y su interacción sobre la variable respuesta (contenido de DAG). En este ANOVA en particular, únicamente se puede hacer un ajuste lineal de los datos, esto se debe a que solo se tiene dos puntos en el plano y no es posible obtener otro comportamiento. En el **Cuadro 25** (imagen extraída del programa MINITAB) se obtiene que el coeficiente de determinación R^2 para este punto es cercano al 95%, lo cual indica que existe una correlación lineal entre los factores y variable de respuesta.

En esta etapa del procedimiento, no se puede considerar la temperatura como un factor que influya sobre el contenido de DAG ya que la temperatura es una constante que toma el valor 120°C para los 4 ensayos. En el **Cuadro 25** se puede observar que para el factor temperatura, p toma un valor mayor a 0,05 (nivel de significancia). Estadísticamente cuando p toma valores menores al nivel de significancia se rechaza la hipótesis nula, en este caso teniendo en cuenta el valor p que toma la temperatura se rechazaría la hipótesis nula (ver **Numeral 3.3.1.2**) queriendo decir que para este punto no se obtendría un cambio en la variable respuesta. Sin embargo, teniendo en cuenta solo la temperatura sería incorrecto rechazar H^0 , se estaría cometiendo un error (tomando una decisión estadística discriminando la observación en el laboratorio).

Otra forma de evidenciar que la temperatura es una constante en este punto se observa en la **Gráfica 18**. Por medio de la gráfica de efectos principales es posible examinar las diferencias entre las medias (promedio entre los valores de la variable respuesta) de nivel para uno o más factores. Hay un efecto principal cuando diferentes niveles de un factor afectan la respuesta de manera diferente. Los puntos de los factores se unen mediante una línea, cuando ésta se encuentra de forma horizontal (paralela al eje x) quiere decir que no existe un efecto principal, pero si por el contrario no se encuentra de forma horizontal entonces existe un efecto principal. Se observa que la temperatura está representada por una línea casi horizontal (ver **Gráfica 18**), nuevamente se corrobora que la variable respuesta no se ve afectada por este factor.

Por el contrario, la relación glicerol-TAG y la interacción entre los factores toman un valor p menor a 0,05 dando como rechazo la H^0 lo que significa que la cantidad de DAG si se ve afectada por ambos factores. En estas muestras M2 tomadas en $t=0$ los análisis cromatográficos arrojan contenidos diferentes de DAG para cada ensayo, esto se debe a: la relación de glicerol-TAG es diferente para cada uno, han transcurrido 60 minutos (justo después de adicionado el catalizador) de interacción entre la mezcla grasa y el glicerol por tanto hay un incremento en el contenido de DAG en diferente proporción. Este factor toma valor negativo para el coeficiente de correlación; estos coeficientes, definen de manera numérica cuál es la magnitud del efecto de cada factor (ver **Cuadro 26**). Aunque el valor para este factor tenga signo negativo, genera un efecto importante sobre ésta ya que la línea generada para este factor (ver **Gráfica 18**) se encuentra de manera vertical y la pendiente de ésta define la magnitud del efecto. Para este ensayo se busca maximizar la variable respuesta, se busca que los coeficientes para cada factor tengan signos positivos (el efecto es positivo sobre la variable respuesta) y no negativos (el efecto y negativo sobre la variable respuesta), si el efecto es negativo para alguno de los dos factores, no se permite que se maximice la variable.

Por medio de los coeficientes de correlación es posible establecer la ecuación que mejor represente los datos. No obstante, para este conjunto de muestras no es

posible determinar un comportamiento para el contenido de DAG los cambios que hay sobre el contenido de DAG desde que es adicionado el catalizador no son por encima del 2%. Por el contrario, una vez iniciado el tiempo de reacción lo cambio en este aumentan.

Cuadro 25. ANOVA de dos factores para muestra M2 (t=0).

COEFICIENTE P ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,367
Relación glicerol-TAG	0,017
Interacción	0,004
R²	92,85%
R² Ajustado	87,49%

Cuadro 26. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M2 (t=0)

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	74,16
Temperatura	-0,37
Relación glicerol-TAG	-5,18
Interacción	0,03

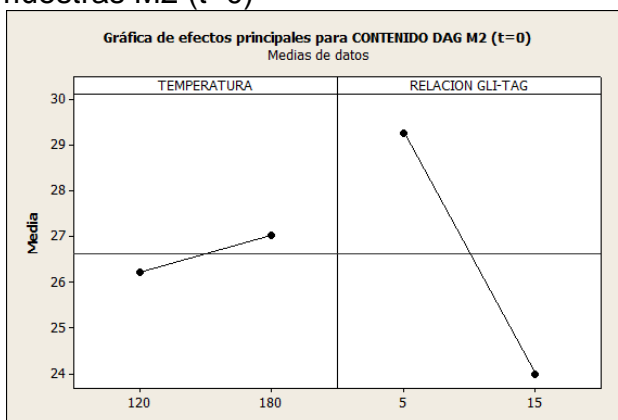
- Para cada uno de los ensayos se establece una ecuación que representa mejor el sistema. Donde:
- Temperatura = T
- Relación glicerol-TAG= R
- Interacción= TR

Y para cada uno de los términos se les coloca el coeficiente respectivo obtenido anteriormente

$$\text{Contenido de digliceridos} = -0,28 T - 5,18 R + 0,03 TR + 74.17$$

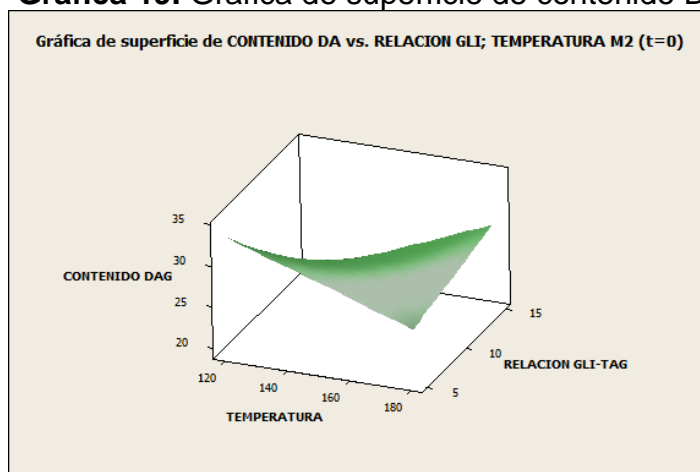
Ecuación 2

Gráfica 18. Grafica de efectos principales para contenido DAG muestras M2 (t=0)

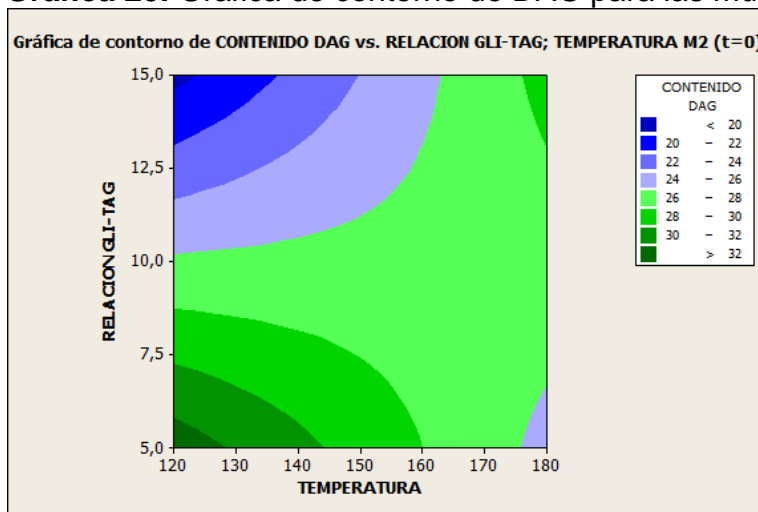


Con el fin de explorar la relación potencial entre dos variables ubicadas en los ejes X y Y, y la variable respuesta ubicada en el eje Z, se realiza un diagrama de superficie en 3D. En este momento del procedimiento establecer cuáles son las mejores combinaciones no es correcto puesto que la temperatura es la misma en los 4 casos y la única variable del sistema es la relación glicerol-TAG. Pese a esto, se puede establecer la mejor combinación para que al momento de iniciar la reacción el sistema se encuentre en condiciones de relación glicerol-TAG apropiadas para obtener un incremento en el porcentaje de DAG. La mejor combinación con una temperatura de 120°C es teniendo una relación glicerol-TAG del 5% (ver **Gráfica 19**). Esta combinación se observa claramente en el gráfico de contorno **Gráfica 20**. La grafica de contorno, es la representación de la vista desde arriba del grafico de superficie y da una visualización más fácil de éste. Este gráfico, utiliza un degrade de colores para mostrar dependiendo cada tono de color un pico o valle del grafico en 3D.

Gráfica 19. Grafica de superficie de contenido DAG M2 (t=0)



Gráfica 20. Grafica de contorno de DAG para las muestras M2 (t=0)



3.5.2 Segundo Diseño experimental correspondiente a las Muestras 3. Esta muestra es tomada durante la reacción, 15 minutos después de iniciada la reacción (ver **Cuadro 2**).

Los datos tomados en este tiempo (M3), presentan una correlación lineal, con un coeficiente de determinación del 99%. Se pueden observar en las respectivas gráficas para cada ensayo el incremento lineal en la cantidad de DAG. A diferencia del ANOVA generado por el diseño realizado para el tiempo M2, para este diseño M3, correspondiente a las muestras tomadas durante la reacción, tras 15 minutos de iniciada ésta, los valores p obtenidos tanto de temperatura, como en la relación, y su respectiva interacción con la relación TAG-Glicerol, al compararse con el nivel de significancia permiten aceptar la hipótesis nula para estos dos factores (ver **Cuadro 27**). La temperatura pasa de ser una constante a ser una variable, pues en este punto de la reacción unos ensayos cuentan con el valor bajo y otros con el valor alto de ésta, dichos valores pueden afectar la viscosidad de la mezcla aceitosa que se encuentra reaccionando, lo cual tiene cierta correlación con los triglicéridos sin reaccionar⁴³, y por ende, con los diglicéridos formados en este punto de la reacción, que debe tenerse en cuenta, es un punto inicial para la reacción, al parecer no es tiempo suficiente obtener los resultados esperados sobre el suceso de la reacción; para la relación TAG-Glicerol, también se acepta la hipótesis nula, lo anterior puede deberse a que como es sabido⁴⁴, la relación molar de glicerol a aceite tiene influencia directa

⁴³ MEDINA VILLADIEGO, Mauricio. Esterificación y Transesterificación de Aceites Residuales para Obtener Biodiesel [En línea]. Caldas: Universidad de Caldas. 2015. Citado: [2017-08-28]. Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n40/n40a03.pdf>

⁴⁴ The EMIL GREINER Co.", Analytical Chemistry, vol. 30, no. 3, pp. 3A-3A, 1958.

sobre el transcurso de la reacción, y su proporción puede generar una cantidad de glicerol no reaccionado, razón que puede cambiar en el transcurso de la reacción; para este caso, también se debe tener en cuenta que la reacción aun lleva únicamente 15 minutos de transcurrida.

En este tiempo, los coeficientes de la ecuación presentan los mismos signos que para las muestras tomadas en el tiempo 0 (M2) (ver **Cuadro 28**), pero se evidencia un aumento de una unidad en la relación glicerol-TAG. Esto significa que, el efecto negativo por parte de la relación glicerol-TAG aumenta. De igual forma que en las muestras 2, el efecto que genera un impacto positivo sobre la cantidad de DAG es la interacción entre los dos factores (ver **Gráfica 21**). La ecuación que mejor representa el comportamiento de los factores en este tiempo se presenta a continuación (ver **Ecuación 3**)

Cuadro 27. ANOVA de dos factores para muestra M3 (t=15).

COEFICIENTE <i>p</i> ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,001
Relación glicerol-TAG	0,016
Interacción	0,000
R ²	99,27%
R ² Ajustado	98,72%

Cuadro 28. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M3 (t=15)

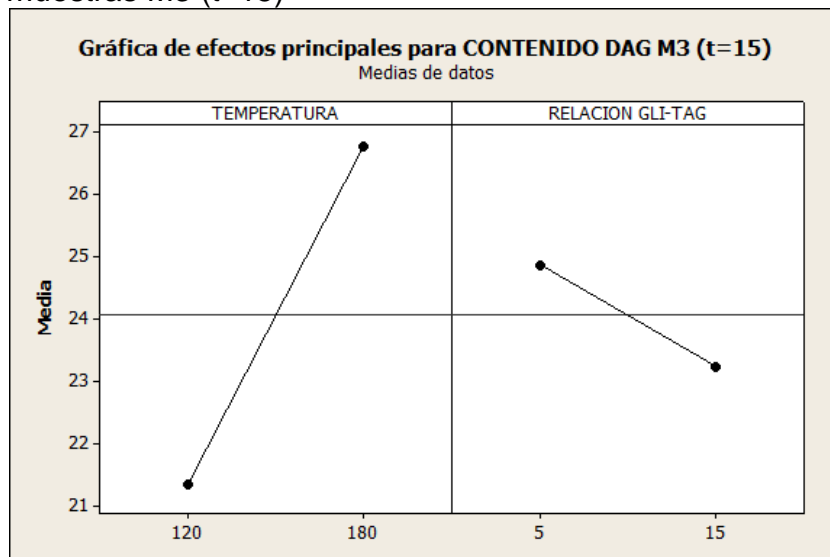
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	73,23
Temperatura	-0,31
Relación glicerol-TAG	-6,15
Interacción	0,04

$$\text{Contenido de digliceridos} = -0,31 T - 6,15 R + 0,04 TR + 73,22$$

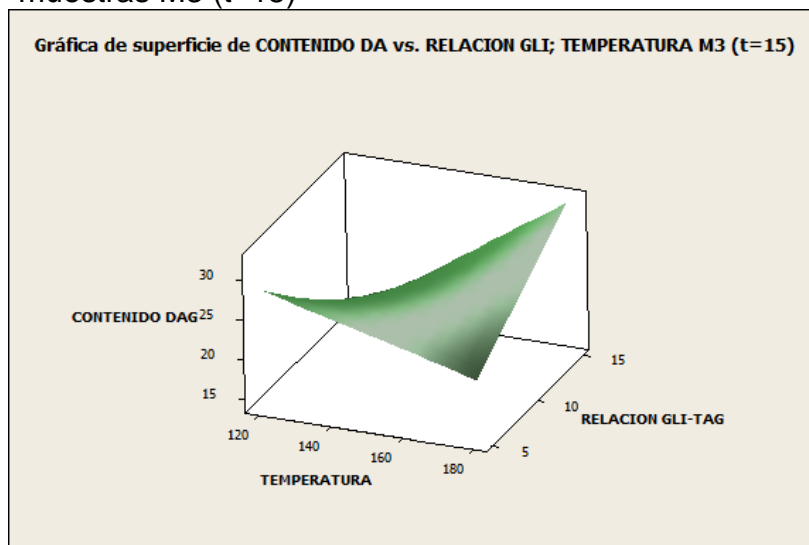
Ecuación 3

T. Yang, H. Zhang, H. Mu, A. Sinclair and X. Xu, "Diacylglycerols from butterfat: Production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties", Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 81, no. 10, pp. 979-987, 2004.

Gráfica 21. Grafica de efectos principales para contenido DAG muestras M3 (t=15)

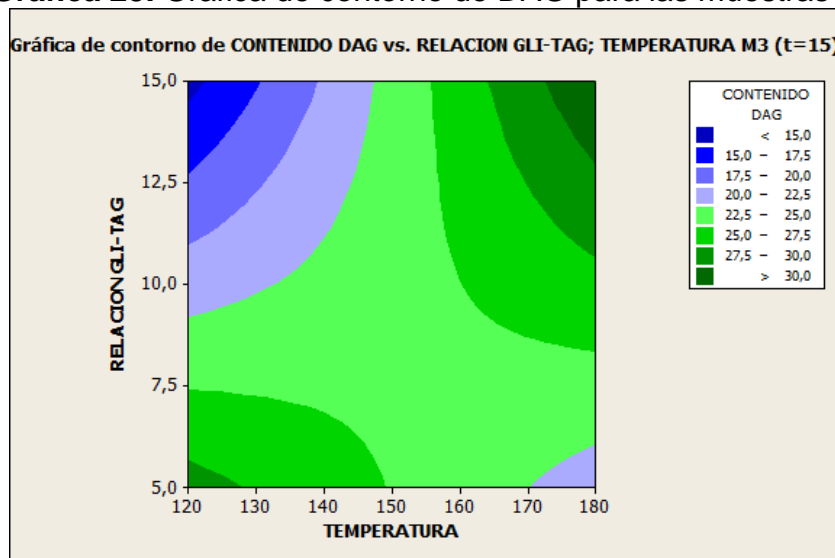


Gráfica 22. Grafica de superficie de contenido DAG para las muestras M3 (t=15)



Se observa en la **Gráfica 22**, que se presentan los mayores contenidos de diglicéridos cuando las condiciones son las establecidas inicialmente y que en condiciones intermedias de temperatura y relación glicerol-TAG se puede conseguir contenido de diglicéridos más bajos alrededor del 20% y 30% (ver **Gráfica 23**).

Gráfica 23. Grafica de contorno de DAG para las muestras M3 (t=15)



3.5.3 Tercer Diseño experimental correspondiente a las Muestras 4. Esta muestra es tomada durante la reacción, 30 minutos después de iniciada la reacción (ver **Cuadro 2**).

Trascurridos 30 minutos de reacción, la temperatura y la relación de DAG como factores independientes presentan valores p menores a 0,05, indica que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna, de esta forma se asegura que la producción de DAG continua en proceso generando así un efecto importante sobre éste. Por el contrario, para la interacción entre estos factores se obtiene un p mayor a 0,05. Esto significa, aceptación de la H^0 y que la probabilidad que tiene esta interacción de influir positiva o negativamente sobre el contenido de DAG es muy baja.

Observando los coeficientes de correlación determinados en el análisis factorial, tanto la temperatura como la relación glicerol-TAG presentan signos positivos mostrando el efecto positivo sobre la variable respuesta. Por lo anterior, se determina que el efecto principal en t=30 es la relación glicerol-TAG, con un coeficiente de correlación cuatro veces más grande que el de la temperatura (ver **Cuadro 29**). Sin embargo, la temperatura tiene un menor valor (ver **Cuadro 30**) y la magnitud de su efecto es mucho menor. De este modo es posible establecer una ecuación que represente el comportamiento de DAG en este tiempo (ver **Ecuación 4**).

En la práctica realizada para cada ensayo, se presenta un burbujeo que inicia aproximadamente 10 minutos después de iniciada la reacción y continua hasta el minuto 40. Inicialmente, el burbujeo es leve y muy poco glicerol localizado en el

fondo del reactor (ver **Figura 4**) es arrastrado a la superficie, pero a medida que el tiempo transcurre el burbujeo es más fuerte y constante. Este efecto, ocasiona que más glicerol suba y que el contacto entre éste y la mezcla grasa sea mayor. De lo cuatro ensayos, los ensayos que arrojaron como resultados más altos para contenido de DAG fueron los ensayos 1 y 3 los cuales poseen una relación más alta de DAG (15%), es consecuencia de una mayor área de contacto entre el glicerol y la mezcla grasa con respecto a los otros dos ensayos que arrojaron valores menores para el contenido de DAG, independientemente que la temperatura sea 120°C o 180°C.

De igual forma se observa en la **Gráfica 24** que la pendiente de línea que representa el factor relación es mayor que la que representa el factor temperatura, determinado así que el efecto principal sobre la variable respuesta es la relación glicerol-TAG.

Cuadro 29. ANOVA de dos factores para muestra M4 (t=30).

COEFICIENTE P ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,004
Relación glicerol-TAG	0,001
Interacción	0,118
R ²	97,09%
R ² Ajustado	94,91%

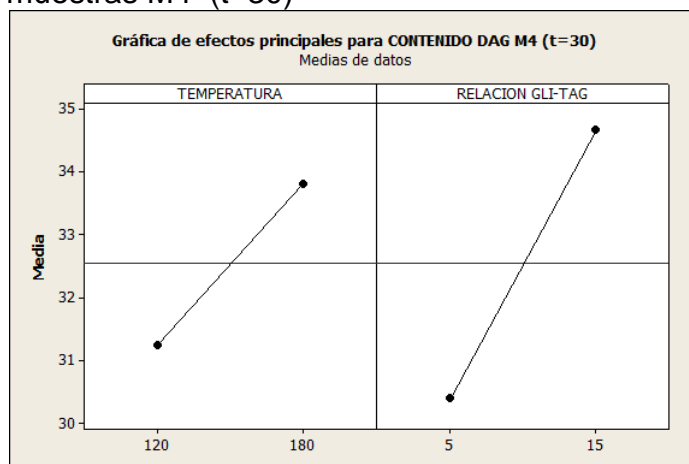
Cuadro 30. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M4 (t=30).

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	22,68
Temperatura	0,07
Relación glicerol-TAG	0,33
Interacción	-0,0006

$$\text{Contenido de digliceridos} = 0,07 T + 0,33 R - 0,0006 TR + 22,68$$

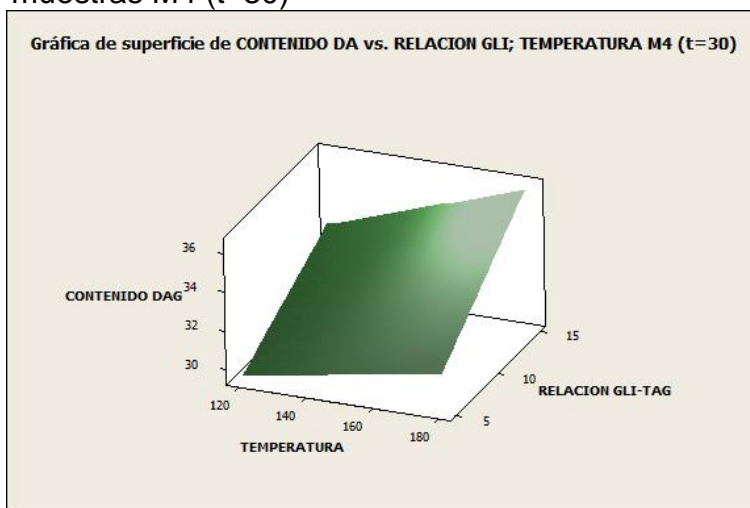
Ecuación 4

Gráfica 24. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M4 (t=30)

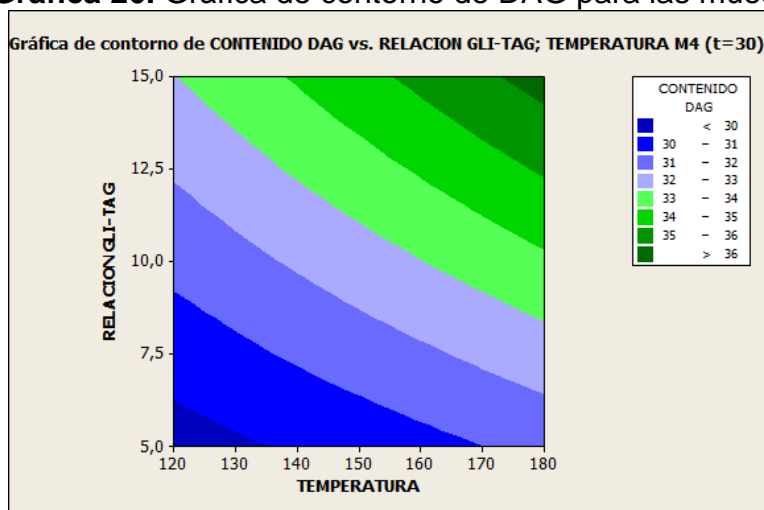


La mejor combinación para ese tiempo de reacción según la gráfica de superficie para las muestras M4 (ver **Gráfica 25**), se encuentra cuando la temperatura es 180°C y la relación glicerol-TAG es 15%. También, se puede observar la **Gráfica 26** que es posible obtener contenidos de DAG cercanos al 37% aplicando esta condición al sistema.

Gráfica 25. Gráfica de superficie de contenido DAG para las muestras M4 (t=30)



Gráfica 26. Gráfica de contorno de DAG para las muestras M4 (t=30)



3.5.4 Cuarto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 5. Esta muestra es tomada durante la reacción, 45 minutos después de iniciada la reacción (ver **Cuadro 2**).

Para este tiempo de reacción los datos arrojados por el ANOVA representan un comportamiento diferente a los tiempos anteriores. Primero, el coeficiente de correlación para el análisis de varianza es de 51%, significa que para este tiempo el comportamiento del contenido de DAG no depende de las condiciones del sistema, no se evidencia un comportamiento directamente o inversamente proporcional a las condiciones de temperatura y relación glicerol-TAG.

Para todos los factores analizados por el ANOVA los valores p tiene un valor mayor a 0,05 (ver **Cuadro 31**). Por lo anterior, para t=45 minutos se acepta H^0 y define que las condiciones de temperatura, relación glicerol-TAG y su interacción no son las apropiadas dado que se empieza a devolver la reacción, se inicia la producción de MAG y el contenido de DAG disminuye (ver **Gráficas 10, 12, 14, 16**).

Segundo, los coeficientes de correlación tienen un signo positivo para ambos factores, dando como resultado un efecto positivo sobre el contenido de DAG. Sin embargo, en este momento ya han transcurrido 45 minutos de reacción y la línea de temperatura presenta una pendiente negativa (ver **Cuadro 32**). Cuando la reacción se encuentra en este punto, la mezcla grasa ha sido sometida a temperatura entre 120°C y 180°C durante 45 minutos y ya se ha presentado la ruptura de los ácidos grasos, pero la exposición a altas temperaturas por un periodo más largo de tiempo hace que las moléculas de DAG pierdan su estabilidad y se empiecen a producir MAG, este comportamiento se observa para los cuatro ensayos en t=45. Por otra parte, la producción de MAG se ve

potenciada particularmente para los ensayos 2 y 4, aquellos que contienen un 5% de relación glicerol-TAG. Este fenómeno se presenta porque en los ensayos donde hay 15 % de relación glicerol-TAG transcurridos 45 minutos de reacción, esta relación se mantiene en una proporción que permite que los TAG libres sigan reaccionando para dar lugar a la formación de DAG. Contrario a esto para los ensayos que contiene 5% de relación glicerol, transcurrido este tiempo de reacción esta relación ya no se mantiene de la misma forma y da lugar a que se potencie la reacción 3 (ver imagen, ya que si no hay suficiente glicerol para formar DAG o en su defecto MAG la temperatura rompe los enlace DAG produciendo MAG. (ver **Figura 7**). De igual forma que para los ensayos anteriores, los coeficientes de correlación definen la ecuación que mejor representa el comportamiento para 45 minutos de reacción ya transcurridos (ver **Ecuación 5**).

Cuadro 31. ANOVA de dos factores para muestra M5 (t=45)

COEFICIENTE <i>p</i> ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,274
Relación glicerol-TAG	0,182
Interacción	0,832
R ²	51,54%
R ² Ajustado	15,19%

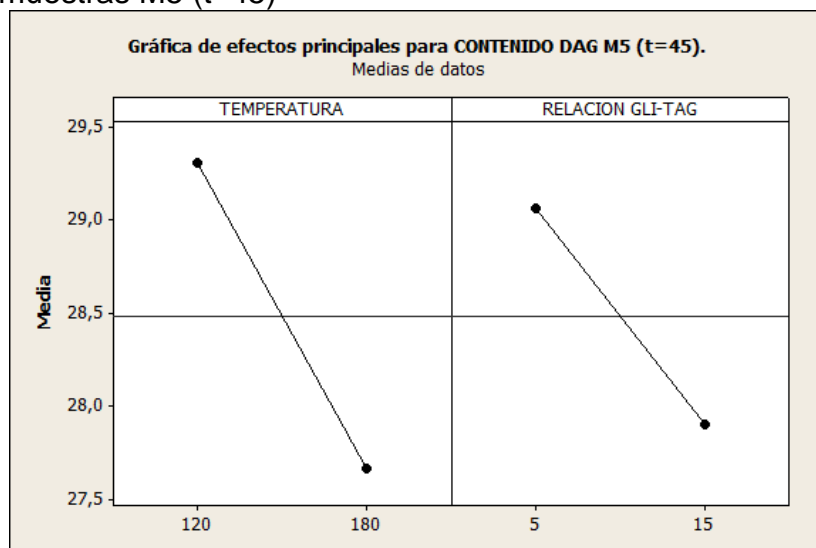
Cuadro 32. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M5 (t=45).

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	23,17
Temperatura	0,04
Relación glicerol-TAG	0,94
Interacción	-0,007

$$\text{Contenido de digliceridos} = 0,04 T + 0,94 R - 0,007 TR + 23,17$$

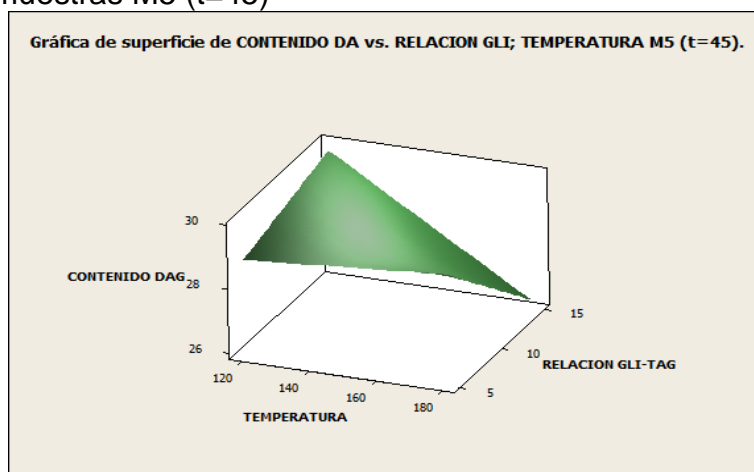
Ecuación 5

Gráfica 27. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M5 (t=45)

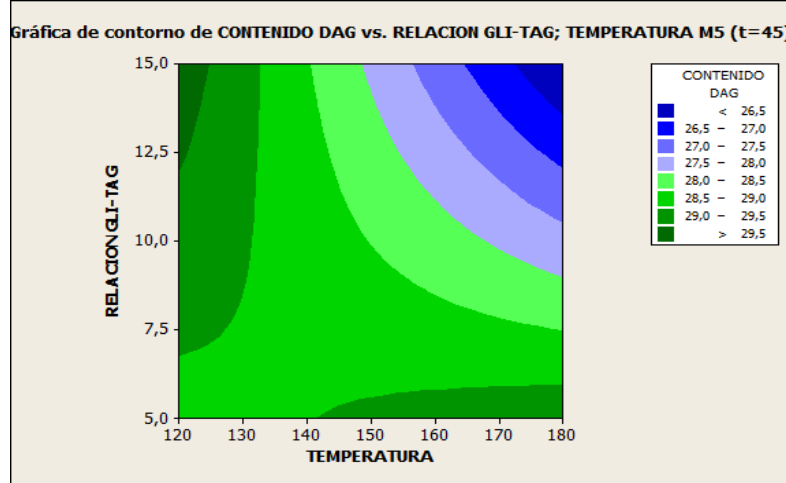


En la gráfica de superficie y de contorno (ver **Gráficas 28 y 29**), se observa que la mejor combinación de temperatura y relación glicerol-TAG para este tiempo es 120°C y 15% respectivamente. A pesar que, con porcentajes altos para la relación glicerol-TAG se obtienen contenidos altos de DAG, en este punto donde la reacción ocurre al contrario (ver **Figura 7**) la presencia de glicerol en sistema favorece a la producción de MAG, pero, por el contrario, ausencia de glicerol favorece la producción de DAG.

Gráfica 28. Gráfica de superficie de contenido DAG para las muestras M5 (t=45)



Gráfica 29. Gráfica de contorno DAG para las muestras M5 (t=45)



3.5.5 Quinto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 6. Esta muestra es tomada durante la reacción, 60 minutos después de iniciada la reacción (ver **Cuadro 2**).

Para este tiempo de reacción (M6) los datos arrojados por el ANOVA representan un comportamiento similar al del tiempo inmediatamente anterior, pero diferente (entre ellos) a los tiempos anteriores. De la misma manera que para las muestras 5, el coeficiente de correlación para el análisis de varianza presenta un valor alejado del 100%, lo cual no permite asumir una relación lineal entre los datos, concluyendo que desde 45 minutos de haber iniciado la reacción el comportamiento del contenido de DAG difiere de un ensayo a otro dependiendo de las condiciones en las que el sistema esté operando; y también sucede de la misma manera, 60 minutos después.

Además, para los factores analizados por el ANOVA, temperatura y Relación TAG-Glicerol, los valores p tiene un valor menor a 0,05 (ver **Cuadro 33**). Por lo cual, para el tiempo 60 minutos de iniciada la reacción, se acepta la hipótesis nula, concluyendo que desde ese momento las condiciones de temperatura, relación glicerol-TAG, no generan influencia sobre la variable de respuesta; lo cual sucede de manera paralela al inicio en la disminución del contenido de DAG en los resultados (desde t= 45 min). Los anteriores datos indican, que a partir del tiempo 45 min, y posterior a éste, los efectos de los factores estudiados dejan de ser favorables para el contenido de DAG. Los contenidos MAG, DAG y TAG, medidos después de un tiempo de reacción seleccionado, se usaron como respuestas modelo. De los principales efectos examinados, el estudio permite observar la influencia de los factores paralelo al tiempo transcurrido en los contenidos de MAG, DAG y TAG.

Cuadro 33. ANOVA de dos factores para muestra M6 (t=60)

COEFICIENTE <i>p</i> ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,010
Relación glicerol-TAG	0,016
Interacción	0,213
	R ² 90,78%
	R ² Ajustado 83,86%

Cuadro 34. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M6 (t=60).

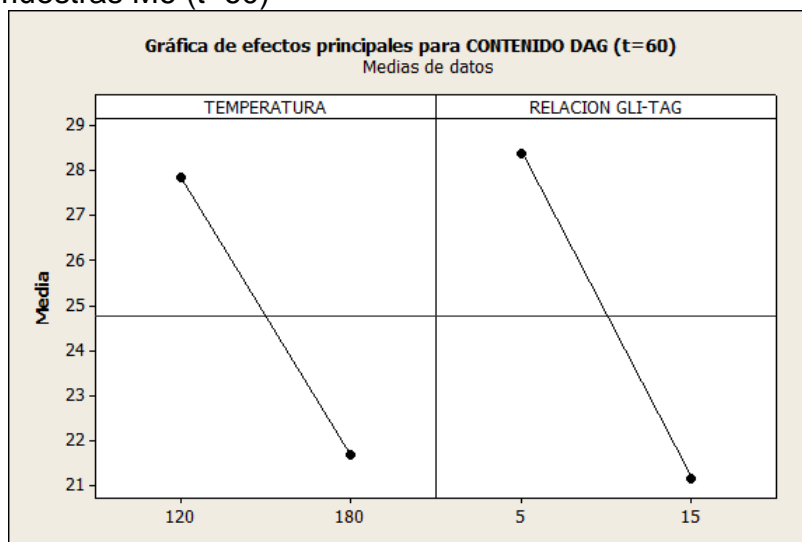
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	39,88
Temperatura	-0,05
Relación glicerol-TAG	0,62
Interacción	-0,009

$$\text{Contenido de digliceridos} = -0,05 T + 0,62 R - 0,009 TR + 39,88$$

Ecuación 6

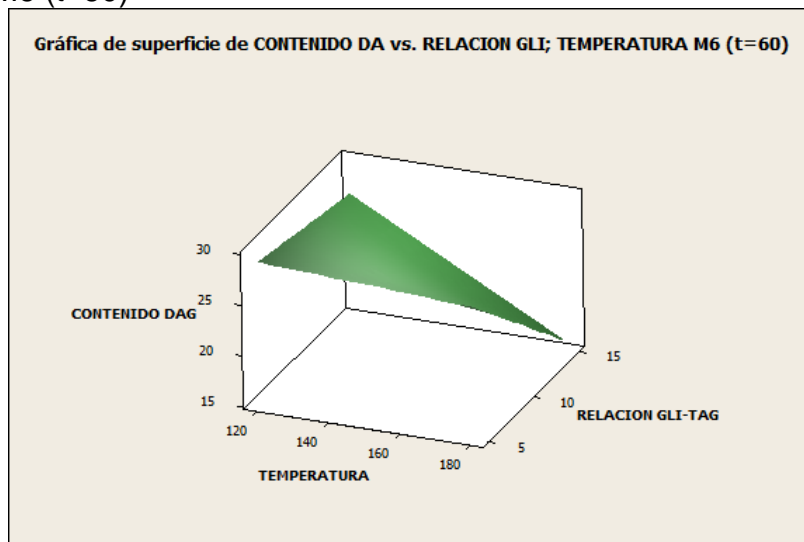
A pesar de que el valor *p* obtenido en el ANOVA para este diseño indica un ajuste lejano a la idealidad respecto a un comportamiento lineal en los datos estudiados, los coeficientes de la ecuación intentan medir los efectos de los factores sobre la variable respuesta; siendo positivos hacia la variable respuesta (debido a los signos de sus coeficientes) para el efecto que produce la relación TAG-Glicerol, y un efecto negativo, en este caso, para la temperatura, y para la interacción entre éstos.

Gráfica 30. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M6 (t=60)

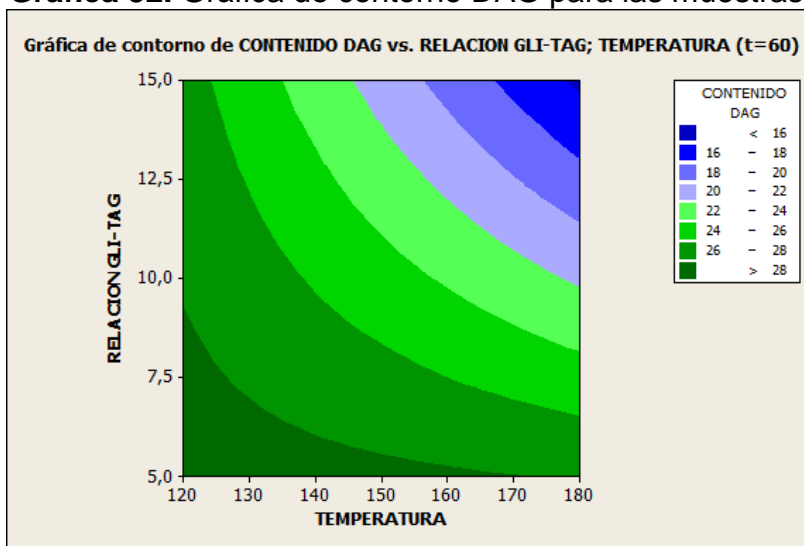


En las gráficas de superficie de contenido y superficie de contorno para las muestras M6 (ver **Gráfica 31 y 32**), se puede observar una región de amplia área, comparada con las demás, que representa la obtención de DAG más alta (respecto a las posibles), que corresponde al nivel bajo de temperatura, junto con 5% en el valor de relación TAG-glicerol. De manera similar a como ocurre para el diseño M5, es evidente que en este diseño (M6) para todos los ensayos, el contenido de DAG alcanzado es menor respecto a los alcanzados en los tiempos anteriores (de 30 a 37% aproximadamente), y continúa decreciendo respecto a las muestras tomadas en M5, a pesar de que para este tiempo aún se mantienen las condiciones de reacción para cada ensayo, lo cual, una vez más, da un indicio del efecto del tiempo de reacción sobre el contenido de DAG.

Gráfica 31. Grafica de superficie de contenido DAG para las muestras M6 (t=60)



Gráfica 32. Gráfica de contorno DAG para las muestras M6 (t=60)



3.5.6 Sexto Diseño experimental correspondiente a las Muestras 7. Esta muestra es tomada después de haber filtrado el producto final obtenido (ver Cuadro 2).

En este momento, todas las muestras han pasado por tres procedimientos adicionales: adición de ácido cítrico, adición de sílica, adición de tierra filtrante y filtrado al vacío. En la tabla ANOVA se obtiene un coeficiente p para temperatura superior a 0,05 como se ha venido analizando para el resto de muestras se

aceptaría la H° (ver **Cuadro 35**). La temperatura para todas las muestras M7 es alrededor de los 60°C por lo cual no existe ningún tipo de efecto de esta sobre el contenido de DAG puesto que no se presenta ninguna de las tres reacciones del proceso. Sin embargo, para los otros dos factores el valor p está por debajo y se rechaza la H°, indicando que con el contenido de triglicéridos que no reaccionó y el glicerol libre es posible continuar con la reacción, esta explicación se deduce del análisis estadístico, pero no es correcto tomar una decisión con ésta puesto que en la práctica se observa que el aceite empieza a tomar un color rojizo que no es aceptable para el producto.

De la misma forma, mediante los coeficientes de correlación es posible determinar que ninguno de los dos factores aporta algún efecto positivo para la variable de respuesta. Se puede observar gráficamente que la línea que representa la temperatura es horizontal (no presenta ningún efecto sobre el contenido de DAG) y que la línea de Relación glicerol-TAG tiene una pendiente negativa (indica que el efecto de este no es positivo) (ver **Gráfica 33**)

Cuadro 35. ANOVA de dos factores para muestra M7 (t=60)

COEFICIENTE P ESTIMADO POR EL ANOVA	
FUENTE	<i>p</i>
Temperatura	0,686
Relación glicerol-TAG	0,002
Interacción	0,003
	R ² 95,94%
	R ² Ajustado 92,90%

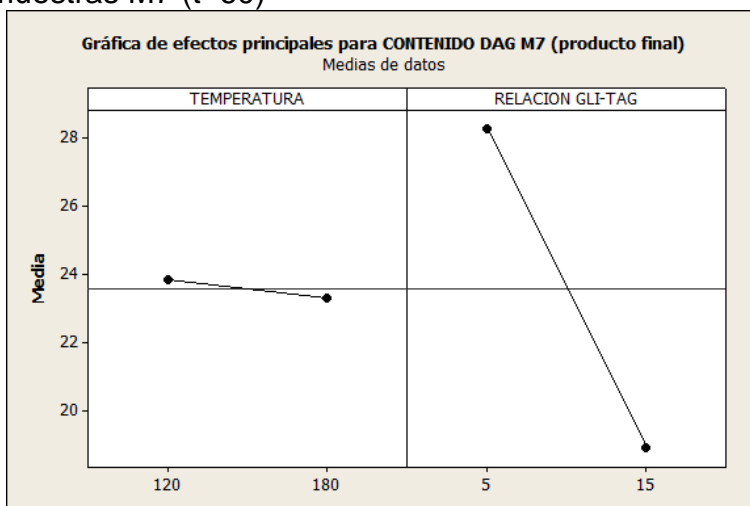
Cuadro 36. Coeficientes para contenido de DAG para la muestra M7 (t=60).

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PARA CONTENIDO DE DAG	
Término	<i>coef</i>
Constante	75,59
Temperatura	-0,28
Relación glicerol-TAG	-5,06
Interacción	0,03

$$\text{Contenido de digliceridos} = -0,28 T - 5,06 R + 0,03 TR + 75,59$$

Ecuación 7

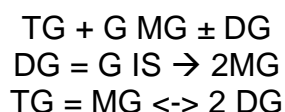
Gráfica 33. Gráfica de efectos principales para contenido DAG muestras M7 (t=60)



3.6 PROPUESTA DE MEJORA

En las **Gráficas 10 a 17**, donde se pueden apreciar los resultados para los ensayos realizados, se puede notar, de manera general, la evidente disminución de TAG para todos los ensayos al inicio del procedimiento (cerca al tiempo M2 y M3), lo cual sucede de manera simultánea y precedido al aumento proporcional de DAG, observado generalmente entre las muestras 3 y las muestras 4, que corresponden a 15 a 30 minutos desde iniciada la reacción; lo cual es positivo, ya que evidencia la consecución de las reacciones primarias que permiten la glicerólisis (ver **Figura 7**); efectivamente al llevar a cabo la reacción, se logra romper los enlaces que permiten liberar los ácidos grasos, consiguiendo la formación de DAG; en ordenes de 32,52% en el tiempo 30 minutos de transcurrida la reacción (para el Ensayo 1). Un comportamiento similar se presenta en el Ensayo 3, donde también, desde de 30 minutos de iniciada la reacción se obtiene el porcentaje de DAG más alto alcanzado durante el trascurso del proyecto, de 35, 95%. De forma general, también se observa para todos los ensayos el pico más alto en la formación de DAG en las muestras 4, posterior a esto, es decir después de 30 minutos de reacción el contenido de DAG decrece, observándose también, en este mismo punto el aumento en el contenido de MAG. Es sabido⁴⁵, que la reacción propia de la glicerólisis enunciada en la **Figura 1**, consiste en tres reacciones por etapas y consecutivas, siendo estas reversibles. Los pasos de la reacción son los siguientes:

⁴⁵ ZHONG, Nanjing, et al. Low-Temperature Chemical Glycerolysis: An Evaluation of Substrates Miscibility on Reaction Rate. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 88, no. 7, 2011. p. 1077-1079.



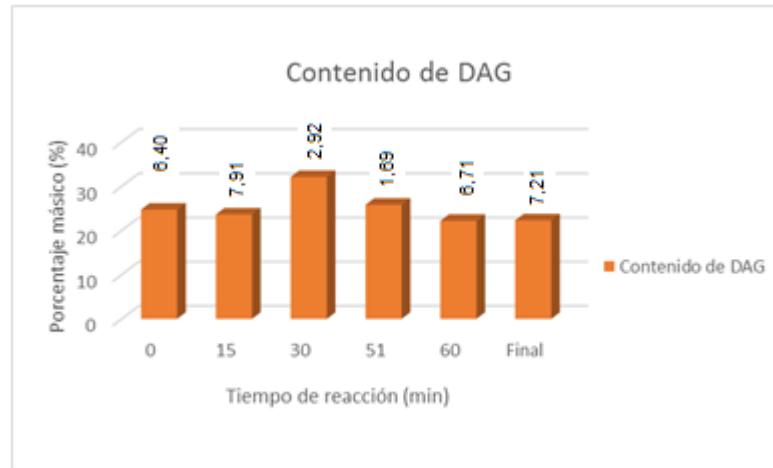
Los resultados de los ensayos, y el mecanismo de la reacción permiten confirmar, que, para el procedimiento, un tiempo superior a 30 minutos de reacción favorece la formación de MAG, disminuyendo, en consecuencia, el contenido del compuesto de interés para la investigación. Debido a la reversibilidad de estas reacciones por etapas, se cree ampliamente que la presencia de glicerol en exceso de la cantidad estequiométrica requerida mejora la formación de MG⁴⁶. Razones por las cuales, se sugiere un tiempo máximo de reacción de 30 minutos para el procedimiento estudiado.

Respecto a las condiciones de reacción, según se observa en los resultados, y en análisis de tiempo que permitió realizar el muestreo constante durante el procedimiento, y su posterior análisis como diseños de experimentos independientes, se sugiere utilizar relación de aceite y glicerol del 15% y temperaturas de 180°C, pues se evidencia que a medida que la reacción progresa, la concentración de MAG aumenta, la de TAG disminuye; y de forma similar a los estudios citados durante esta investigación (**ver Numeral 2.1**), la concentración de glicerol se vuelve mucho mayor que su concentración inicial en la fase de TAG⁶. Esto sugiere que, dentro de ciertos límites, la cantidad en exceso de glicerol mejora la formación de los productos de reacción. Respecto a la temperatura sugerida, la temperatura y la mezcla afectan el grado de solubilidad del glicerol en la fase TAG, así como la interacción de las dos fases y, por lo tanto, son críticos en la medida de la reacción de glicerolisis⁶, por esto, se sugiere que con un tiempo de reacción de 30 minutos y dicha temperatura, la solubilidad del glicerol en la fase aceitosa (TAG) conduzca a un cambio en el equilibrio y consecuentemente mayores grados de esterificación, que para el tiempo sugerido, se traduzcan en altos contenidos de diglicéridos.

Para la **Gráfica 34**, se toman los resultados sobre el contenido de DAG obtenidos de cada uno de los ensayos para cada respectivo tiempo y se promedian, la desviación estándar para cada promedio realizado se presenta en la parte superior de la barra respectiva. Estos valores medios se grafican y de nuevo se obtiene que se presentan los porcentajes más altos de contenido de DAG a los 30 minutos de reacción de igual forma que lo concluido del diseño de experimentos.

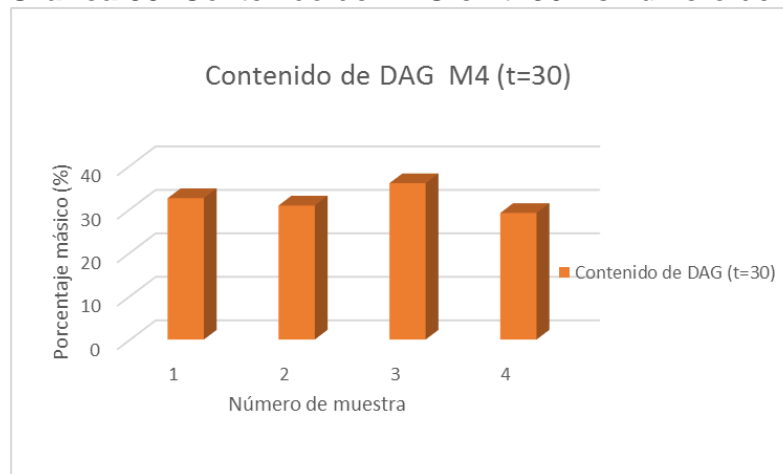
⁴⁶ NOUREDDINI, Hossein. A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil [En línea]. Lincoln: Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, 2004. Citado: [2017-09-10]. Disponible: <https://pdfs.semanticscholar.org/72b3/514d0378b0b1bf515003020ea95098702e85.pdf>

Gráfica 34. Promedio de contenido de DAG para todas muestras Vs tiempo



En la **Gráfica 35**, una vez obtenido el tiempo donde los contenidos de DAG son más altos, se grafican los respectivos contenidos de DAG para cada ensayo en el tiempo 30 minutos. El contenido más alto de DAG es en el ensayo 3, donde tiene establecidas las condiciones de 180°C y 15% en la relación glicerol-TAG, de igual forma que en el diseño se demuestra que la mejor combinación es la aplicada en este punto.

Gráfica 35. Contenido de DAG en t=30 Vs número de muestra



Otra forma para determinar cuáles son las condiciones de los factores donde es posible obtener los contenidos más altos de DAG es utilizando una opción del programa MINITAB llamada: optimizador de repuesta. Para cada una de las muestras se realiza dicho análisis arrojando los siguientes datos:

- Condiciones de los factores para obtener el contenido más alto en ese tiempo de reacción.
- Contenido de DAG obtenido estadísticamente aplicando la ecuación.

Tabla 13. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M2 (t=0)
Solución global

FACTOR	CONDICIÓN
Temperatura	120
Relación glicerol-TAG	5
Contenido de DAG (%)	
33,0641	

Tabla 14. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M3 (t=15)
Solución global

FACTOR	CONDICIÓN
Temperatura	120
Relación glicerol-TAG	5
Contenido de DAG (%)	
28,3947	

Tabla 15. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M4 (t=30)
Solución global

FACTOR	CONDICIÓN
Temperatura	180
Relación glicerol-TAG	15
Contenido de DAG (%)	
36,3914	

Tabla 16. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M5 (t=45)

Solución global

FACTOR	CONDICIÓN
Temperatura	120
Relación glicerol-TAG	15

Contenido de DAG (%)

29,8053

Tabla 17. Condiciones y contenido de DAG maximizando la ecuación M6 (t=60)

Solución global

FACTOR	CONDICIÓN
Temperatura	120
Relación glicerol-TAG	5

Contenido de DAG (%)

32,4586

Se confirma reiteradamente que las condiciones donde se obtiene los contenidos de DAG más altos son a una temperatura de 120°C y una relación glicerol-TAG de 15%. También, se obtiene nuevamente que el tiempo en donde los contenidos de DAG son los más altos es a los 30 minutos de reacción.

Se desea determinar el error estadístico tomando los datos obtenidos aplicando la ecuación obtenida y compararlos con los datos obtenidos en la práctica. Por medio de este análisis es posible corroborar que tanto se acerca el modelo a los datos experimentalmente obtenidos. (ver **Tabla 18**)

Tabla 18. Determinación del error porcentual del análisis estadístico
Contenido de DAG

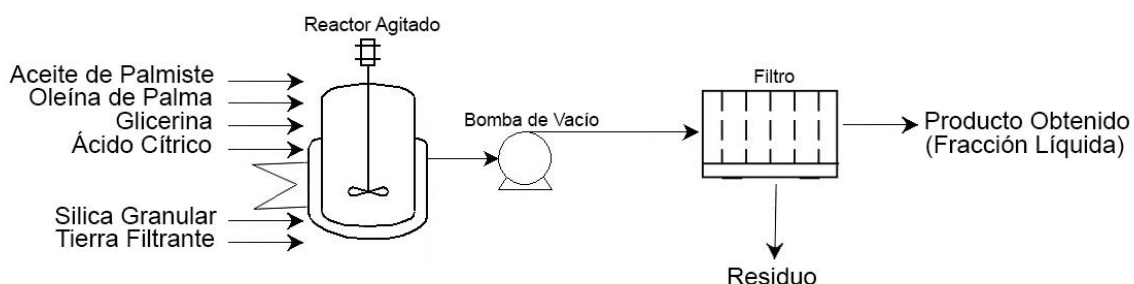
MUESTRA	EXPERIMENTAL	ESTADÍSTICO	ERROR
2	34,601	33,064	4%
3	28,832	28,395	2%
4	36,828	36,391	1%
5	32,459	29,805	8%
6	31,528	32,459	3%

Se obtiene que el error del análisis estadístico no es mayor al 5% lo que significa que tiene un 95% de certeza y que los modelos estimados para cada una de las muestras en su respectivo tiempo representan correctamente el comportamiento y la interacción de los factores.

4. ESTIMACIÓN DE COSTOS ASOCIADOS AL PROCESO DE MEJORA PROPUESTO

El **Diagrama 3** pretende ilustrar el diagrama de proceso que se ha indicado a lo largo de todo el proyecto (ver **Diagrama 2**). De forma general se observa el reactor encaquetado con agitación, que recibe calentamiento, y conectado a una bomba que permite la presión de vacío en su interior; en donde se lleva a cabo todo el procedimiento y que al finalizarse éste, pasa a un filtro que permite recuperar la fracción líquida y retirar el residuo del procedimiento, que se entiende como la tierra filtrante, silica y demás reactivos adicionados que se obtienen como residuos posteriores a la filtración.

Diagrama 3. Diagrama de Proceso general.



A partir del **Diagrama 3**, se realiza una estimación de costos referida a la alternativa de mejora del proceso, teniendo en cuenta diferentes aspectos, como el costo de la energía requerida en la planta para los equipos; el costo asociado a materias primas, mano de obra, costos de empaque, entre otros.

A continuación, se exponen los costos de los diferentes factores asociados a la producción de aceite con contenido de diglicéridos, bajo el procedimiento desarrollado en esta investigación. La evaluación del proyecto se ha realizado a nivel laboratorio, a excepción de la estimación de costos que se presentara en seguida, que pretende realizar una aproximación a la implicación financiera que conllevaría escalar dicho procedimiento a la planta.

En el **Cuadro 37** se presentan las materias primas requeridas con su costo asociado. (Los datos presentados son suministrados por Sigra S.A; todos (materia prima, equipos de planta, material de empaque y mano de obra) son costos evaluados por la empresa para el año 2017 y proporcionados para el desarrollo de

esta investigación, a manera de estimación, motivo por el cual no se cuenta con detalle de la forma en que se calcula o específicamente a qué aspectos corresponde.)

Cuadro 37. Costos Materias Primas asociadas al procedimiento.

Materia	Función en el procedimiento	Precio (cop)/kg de materia
Aceite de Palmiste	Carga Inicial en el reactor	5199
Oleína de Palma	Carga Inicial en el reactor	2497
Glicerina 99% USP origen vegetal	Carga Inicial en el reactor	2750
Acetato de Potasio	Catalizador	53550
Ácido Cítrico	Detiene la reacción	3118
Silica granular		7908
Tierra Filtrante		2205
BHT (Exclusivo para producción en planta)	Antioxidante Sintético (extiende tiempo de vida)	20900

A partir de los Costos de las Materias Primas asociadas al procedimiento, se realiza una estimación del costo implicado para realizar un ensayo a nivel laboratorio, de la misma manera en que se ha desarrollado el procedimiento a lo largo de toda la investigación, sabiendo que para dicho calculo, solo se tendrán en cuenta a los valores asociados a las materias primas requeridas como se puede observar en el **Cuadro 38**.

Cuadro 38. Cálculo del Costo de Realización de un Ensayo en el laboratorio

MATERIA PRIMA	CANTIDAD REQUERIDA (Kg)	COSTO CANTIDAD REQUERIDA
Aceite de Palmiste	0,42	\$2.184
Oleína de Palma	0,18	\$449
Glicerina 99% USP origen vegetal	0,09317	\$256
Acetato de Potasio	0,0016	\$86
Ácido Cítrico	0,0285	\$89
Silica granular	0,0017	\$13
Tierra Filtrante	0,0057	\$13
		\$3.090

Como indica en el **Cuadro 38**, realizar un ensayo para obtención de diglicéridos en Sigra S.A a nivel laboratorio tiene un costo promedio de \$3090. A partir de los ensayos realizados en el diseño experimental planteado inicialmente (ver **Numeral 3.2**) y los pesos obtenidos de aceite como producto, al final de cada uno; se realiza un promedio aritmético que permita conocer la cantidad promedio de aceite obtenida en un ensayo de laboratorio, siendo ésta de 612 gramos. Por lo tanto, en el **Cuadro 39**, se indica el que costo que implica la realización de un ensayo en el laboratorio.

Cuadro 39. Costo de Realización de un Ensayo en el laboratorio.

Costo ensayo en laboratorio	Cantidad producida en un ensayo en laboratorio
\$3.090	612 gramos

A partir de un balance de materia general, se calcula el porcentaje de pérdidas que tiene cada uno de los ensayos realizados (ver Numeral 3,2); teniendo en cuenta la masa del material que entra (Aceite de Palmiste y Oleína de Palma), la masa que se retira durante el procedimiento en forma de muestras, y la masa obtenida al final del procedimiento, que al compararla con la cantidad teórica que se debería obtener, dará una idea del porcentaje de pérdidas que se obtuvo en cada ensayo; lo anterior permite estimar el porcentaje de perdidas promedio del procedimiento, como se puede observar en la **Tabla 19**, éste es del 5,5% aproximado, perdidas que corresponderán a material que queda adherido a la superficie de los recipientes, y pérdidas durante la toma de muestras.

Tabla 19. Porcentaje de perdidas promedio asociadas al procedimiento

	Entra (g)	Sale (muestras) (g)	Obtenido (teorico) (g)	Obtenido (real) (g)	Perdidas (%)
ENSAYO 1	692,3	31,26	661,04	633,5	4,17
ENSAYO 2	664	30,25	633,75	560	11,64
ENSAYO 3	693	32,01	660,99	642,5	2,80
ENSAYO 4	632,1	31,24	600,86	580	3,47
				PROMEDIO	5,52

Además de los elementos ya nombrados, la producción de aceite con contenido de DAG en la planta, tiene varias implicaciones adicionales a las del laboratorio.

Los siguientes son factores que implican costos determinantes para la producción en Sigra.

Cuadro 40. Costo Equipos de Planta.

	(COP)/Kg DAG producido
Costo Equipos de Planta	95-100

Para el costo en los equipos de planta (Reactor y Filtro prensa) presentados en el **Cuadro 40**, la empresa calcula un promedio, éste incluye costos fijos y variables de los equipos en producción durante el periodo de 1 año.

Cuadro 41. Costo Material de Empaque.

	(COP)/Kg DAG producido
Costo Material de Empaque	425-430

El **Cuadro 41** presenta los costos que implicaría la operación de empaque, éste incluye los siguientes materiales: Cartón, Zuncho, Estiba, Grapas y Strech.

Cuadro 42. Costo Mano de Obra en producción.

	(COP)/Kg DAG producido
Costo Mano de Obra en producción	490

A partir de la información anterior, se estimarán los costos que conllevaría producir 10 toneladas de aceite con contenido de DAG, debido a que esta es la cantidad mínima producida en una corrida en la empresa. Para el cálculo que se realiza en el **Cuadro 42**, se tiene en cuenta el porcentaje de pérdidas calculado para el procedimiento (5%).

Tabla 20. Cálculo del Costo de Producción (10 Ton) en planta (Sigra S.A)

Factor	Costo x Kg	Costo x 10 Ton
Materia Prima	\$ 5.050	\$ 53.025.000
BHT	-	\$ 20.900
Equipos de Planta	\$ 100	\$ 1.050.000
Material de Empaque	\$ 430	\$ 4.515.000
Mano de Obra	\$ 490	\$ 5.145.000
		\$ 63.755.900

La **Tabla 20** permite concluir que producir 10 toneladas en la planta de Sigrá S.A tendría implicaciones económicas aproximadas de **\$ 63.755.900**.

5. CONCLUSIONES

- Para el proceso de obtención de diglicéridos en Sigra S.A, a partir de los ensayos analizados, de manera general, se obtienen los contenidos de DAG más altos en las muestras 4, que corresponden al tiempo 30 minutos de reacción, de los 60 minutos que transcurren de ésta. A partir de éstos, el contenido de DAG disminuye, por lo que se entiende que, para el procedimiento estudiado, la reacción debe transcurrir en un tiempo máximo de 30 minutos; tiempo durante el cual, las condiciones deben ser las que mejores resultados reportaron en el diseño de experimentos, referido al contenido de DAG encontrado; estas son, temperatura de 180° y una relación triglicéridos y glicerol del 15%.
- El diagnóstico para el proceso que actualmente Sigra realiza la producción de grasas con contenido de diglicéridos, evidencia que éste se encuentra en investigación a nivel laboratorio; el procedimiento describe las etapas para una reacción de glicerólisis química catalizada a través de Hidróxido de Sodio (NaOH) y cuyos productos de reacción son una mezcla de aceites y el glicerol (glicerina).
- Las variables que, por bibliografía y por los hallazgos de la investigación, más inciden sobre el efecto del rendimiento de diglicéridos en el producto y tienen influencia directa sobre la variable de interés son; la temperatura, pues afecta la solubilidad del glicerol en la fuente de triglicéridos, la agitación, como solución al problema de miscibilidad entre los sustratos de la glicerólisis, la materia prima, por aportar el contenido de triglicéridos que reaccionan y el catalizador, debido al control sobre la reacción que éste genera.
- Las condiciones de operación para los factores seleccionados para el diseño experimental son, 15% para la relación de aceite y glicerol y temperaturas de 180°C, según se observa en los resultados, y en análisis de tiempo que permitió realizar el muestreo constante durante el procedimiento, y su posterior análisis como diseños independientes, evidencian ser críticos en la medida de la reacción de glicerólisis, al afectar el grado de solubilidad del glicerol en la fase TAG, así como la interacción de las dos fases.
- La investigación concluye que producir 10 toneladas en la planta de Sigra S.A bajo las condiciones seleccionadas en este proyecto como apropiadas, tendría implicaciones económicas aproximadas de \$ 63.755.900; lo cual incluye costos de materias primas asociadas al procedimiento, equipos de planta, material de empaque, mano de obra en producción, teniendo en cuenta el porcentaje de perdidas promedio representado por el proceso, siendo éste del 5%.

- El rendimiento mas alto de digliceridos obtenido durante la investigación fue de aproximadamente 35,95% (ensayo 3 del diseño de experimentos, muestra 4), comparado con el porcentaje que se alcanza sin aplicar el tratamiento aquí estudiado, que es de aproximadamente 20-30%, se evidencia un aumento significativo; y comparado con el primer ensayo realizado como diagnostico del procedimiento, se obtiene un contenido similar (aproxidamente 35% de DAG en el diagnostico), pero en éste se requirieron 2 corridas del procedimiento descrito para el mismo producto, lo cual alcanzó el contenido que se obtuvo en esta investigación bajo un solo tratamiento.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis detallado y enfocado a la influencia del tiempo sobre el contenido de DAG en el producto final, pues esta investigación lo tuvo en cuenta como una variable asociada al análisis realizado, no como un análisis enfocado a éste. Como lo demuestran los diversos diseños experimentales realizados en cada tiempo, se entiende que el tiempo de reacción influye directamente en el producto de interés; por lo tanto se recomienda estudiarlo con una variable de interés en detalle durante la reacción y posterior al detenimiento de ésta.
- Estudiar el mecanismo de reacción y la consecución de etapas como reacciones de la glicerólisis química, con el fin de asociar esta información a la influencia del tiempo transcurrido y concluir de qué manera, estos factores se relacionan e influyen en el contenido de DAG en el producto. Se recomienda estudiar a profundidad la parte química de las reacciones, pues los resultados obtenidos generan demasiados vacíos que deben ser fundamentados entendiendo cómo se desarrollan las reacciones y sus respectivos mecanismos.
- Realizar un seguimiento constante durante los 30 minutos de reacción sugeridos, por medio de muestreo, con el fin de observar el comportamiento de los componentes de interés de manera más frecuente, pues durante la investigación solo se tomaron muestras en la mitad y al finalizar dicho tiempo.
- Hacer énfasis en el estudio de la variable tiempo una vez finaliza la reacción. De manera general se observa en los ensayos realizados (con excepción del ensayo 4), que una vez finalizada la reacción y la posterior filtración, el contenido de DAG decae, posible indicio que exista alguna interacción que permite que ocurra una de las tres reacciones.
- De ser posible, se recomienda estudiar factores que durante este proyecto no se incluyeron en la investigación por limitaciones físicas en la empresa; entre ellos, el estudio del efecto de la agitación durante la reacción, el uso de solventes como medio de mejora para el problema de miscibilidad y el uso de diversos catalizadores, incluyendo enzimas.
- Una vez obtenida la información sugerida, y obtenido un contenido de DAG aceptable para la empresa, realizar la ingeniería de detalle de la propuesta, que permita el montaje del proceso, incluyendo los equipos y especificaciones realizadas en la ingeniería básica.

- Determinar el equilibrio de fases de la reacción de glicerólisis, con sus respectivas etapas, en términos cuantitativos, con el fin de comprender la forma en que se distribuyen los compuestos (MAG, DAG y TAG) en cada etapa

BIBLIOGRAFÍA

ADITIVOS ALIMENTARIOS. Mono y Digliceridos de Acidos Grasos. En: Emulsionantes.

ANDERSON, Erik. Glycerolysis for Lowering Free Fatty Acid Levels. Superior Process Technologies: Render Magazine; 2014.

ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY. Inventores: JACOBS, Lewis, LEE, Immok y POPPE, George. Fecha de solicitud: 3, Octubre, 2002. s.l., patente de investigación. US 7081542 B2. 25, Julio, 2006.

CARNÉ, Sergi. Monoglicéridos de ácidos orgánicos para el control de patógenos y mejora de la salud intestinal en pollos [En línea]. s.l.: Industrial Técnica Pecuaria S.A, 2015. [Citado: 2017-09-26]. Disponible: <http://seleccionesavicolas.com/avicultura/2015/10/monogliceridos-de-acidos-organicos-para-el-control-de-patogenos-y-mejora-de-la-salud-intestinal-en-pollos>.

s.n. Catálisis homogénea [En línea]. México: Biblioteca digital, 1997. [Citado: 2017-10-01]. Disponible: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_6.htm

FERRETTI, Cristian, et al. Síntesis de monoglicéridos por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol sobre catalizadores óxidos con propiedades ácido-básicas. Chile: Congreso Iberoamérica de catálisis, 2010.

FONTES MONTERO, José Luiz, et al. Química sustentable. Santafe de Argentina: Universidad Nacional del Litoral, 2004.

GÓMEZ, Constanza. Sigra le apuesta al negocio del aceite de consumo masivo [En línea]. Bogotá D.C.: Portafolio, 2012. [Citado: 2017-10-03]. Disponible: <http://www.portafolio.co/economia/finanzas/sigra-le-apuesta-negocio-aceite-consumo-masivo-99752>.

GARCIA MELENDEZ, Milagrosa. Diseño de una instalación para la producción de Biodiesel a partir de aceites de fritura usados a escala de planta piloto. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Facultad Ingenierías. España. Universidad de Cadiz. 2013. 60-68 p.

GUNSTONE, Frank D. Modifying Lipids for use in food. Inglaterra: Woohhead Publishing Limited; 2006. 234 p.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 33p.c.

_____ Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 36p. 2008.

_____ Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C.: El instituto, 1998. 23p.

KAN ACADEMY. Tipos de catalizadores [En línea]. s.l.: Khanacademy, 2017. [Citado:2017-10-11]. Disponible:
<http://www.sanutricion.org.ar/files/upload/files/soja.pdf>

KRISTENSEN, Janni, et al. Diacylglycerol synthesis by enzymatic glycerolysis: Screening of commercially available lipases. vol. 82. no. 5. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005. p. 329-334.

KUMAR SINGH, Abhshek y MUKHOPADHYAY, Mausumi. Response surface methodology for optimizing the glycerolysis reaction of olive oil by candida rugosa lipase. [En línea]. Surat, Gujarat, India: Department of Chemical Engineering, Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology. 2012. [Citado: 2017-08-14]. Disponible: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1451-9372/2014/1451-93721200117S.pdf>.

s.n. Lípidos neutros [En línea]. Chile: Universidad de Talca, 2008. [Citado: 2017-08-14]. Disponible:
<http://ftp.otalca.cl/profesores/raherrera/biorom2008/contenido/cibertexto/lip/lipid33.htm>

LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la Reacción de Transesterificación del Aceite de Higuera en la obtención de Biodiesel. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingenierías. 2003. p. 67-89.

MARTÍN PÉREZ, Pedro. El aceite de oliva y sus propiedades [En línea]. España, Agüimes: Centro de salud de Agüimes. s.f. Citado: [2017-mes-día]. Disponible:
<http://www.centrodesaluddeaguimes.com/nutriaceite2.htm#.Wh7-cobiYdU>.

MEDINA VILLADIEGO, Mauricio. Esterificación y Transesterificación de Aceites Residuales para Obtener Biodiesel [En línea]. Caldas: Universidad de Caldas. 2015. Citado: [2017-08-28]. Disponible:
<http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n40/n40a03.pdf>

MENDOZA RIVERA, Henry y BAUTISTA, Gloria. Diseño experimental [En línea]. Colombia: Universidad Nacional de Colombia. 2002. Citado: [2017-07-15]. Disponible: http://168.176.60.11/cursos/ciencias/2000352/html/un2/cont_218-38.html.

MONTOYA MÁRQUEZ, José Alberto. Diseños experimentales ¿qué son y cómo se utilizan en las ciencias acuáticas?. Puerto Ángel, Oaxaca: Instituto de Recursos, Universidad del Mar, 2011.

NOUREDDINI, Hossein. A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil [En línea]. Lincoln: Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications, 2004. Citado: [2017-09-10]. Disponible: <https://pdfs.semanticscholar.org/72b3/514d0378b0b1bf515003020ea95098702e85.pdf>

OLEOFINOS. Aceite de Palmiste (PKO o Palm Kernell Oil) [En línea]. México: Industrializadora Oleofinos S.A. de C.V., 2015. [Citado: 2017-09-22]. Disponible: <http://www.oleofinos.com.mx/helado-aceite-de-palmiste.php>

PEREZ, William y ECHEVERRI, David. Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo Hidrotalcita Dopados con Fe^{3+} para la Producción de Monoglicéridos y Diglicéridos de Aceite de Soya. Colombia: Grupo Procesos Químicos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia; 2015. Inf. tecnol. Vol.26 No.2

QIN, Feng, et al. Promotional Effects of CeO_2 on Stability and Activity of CaO for the Glycerolysis of Triglycerides. s.l.: Catalysis Letters, 2016. Vol. 146. Ed.7. p. 1273-1282.

REATEGUI ROMERO, Warren y SALAS BARRERA, Fernando Javier. Estudio del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir del aceite de palma en un reactor por lotes. Peru: Facultad de Ingeniería de Sistemas e Informática, Universidad Nacional de la Amazonía Peruana; 2013. Rev. P+L Vol.8 No.1

RIDNER, Edgardo, et al. Soja, propiedades nutricionales y su impacto en la salud [En línea]. Buenos Aires: Grupo Q S.A.: Sociedad Argentina de nutrición, 2016. 1 ed. [Citado: 2017-10-15]. Disponible: <http://www.sanutricion.org.ar/files/upload/files/soja.pdf>

SALVADOR SANCHEZ, Gerardo. Medición del ruido en la línea de transmisión eléctrica generado por electrodomésticos, para aplicaciones de PLC. Trabajo de Grado. Licenciatura en Ingeniería en Electrónica y Comunicaciones. México, Cholula, Puebla: Universidad de las Américas Puebla. 2009. [Citado: 2017-09-19]. Disponible:

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lem/salvador_s_g/capitulo4.pdf

SÁNCHEZ CEPILLO, Diego Iván. Diseño óptimo de laminados en materiales compuestos. Aplicación del MEF y el método de las superficies de respuesta. Trabajo de Grado. Master en Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica. Francia: European Telecommunications Standards Institute. s.f. [Citado: 2017-09-23]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>

SHEK ARAÚJO, Gabriel Enrique. Evaluación del Comportamiento Dinámico del Proceso de Obtención de Biodisel por Vía Enzimática. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Cartagena de Indias D.T.Y C.: Universidad de Cartagena. Facultad de Ingenierías. 2012. p. 67-89.

SOPORTE DE MINITAB. ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken? [En línea]. Estados Unidos: Minitab Inc, 2017. [Citado: 2017-09-25]. Disponible: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>

s.n. Statistics Toolbox [En línea]. Evanston, Illinois: Northwestern University. s.f. Citado: [2017-07-09]. Disponible: <http://www.ece.northwestern.edu/local-apps/matlabhelp/toolbox/stats/doe6.html>.

YANG, Tiankui, et al. Diacylglycerols from butterfat: Production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties. Australia: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004. vol. 81. no. 10. p. 979-987.

ZHONG, Nanjing, et al. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013.

ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

ZHONG, Nanjing, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. s.l: European Journal of Lipid science and Technology, 2014.

ZHONG, Nanjing, et al. Low-Temperature Chemical Glycerolysis: An Evaluation of Substrates Miscibility on Reaction Rate. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 88, no. 7, 2011. p. 1077-1079.

ZHONG, Nanjing, et al. Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. s.l: Journal of the American Oil Chemists' Society, 2017.

ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Application
Note: 10192

Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel via Method ASTM D6584

James Chang, Thermo Fisher Scientific Inc., San Jose, CA, USA
Robert Biniakewitz, Thermo Fisher Scientific Inc., Somerset, NJ, USA
Gail Harkey, Thermo Fisher Scientific Inc., Schaumburg, IL, USA

Key Words

- TRACE GC Ultra
- ASTM 6584
- Biodiesel
- GC/FID
- Glycerin

Introduction

Biodiesel has gained recent popularity as a clean burning alternative fuel produced from domestic, renewable resources. Fuel-grade biodiesel is made from natural oils derived from soybean, canola, olive, or other plant oils or animal fats. These oils can be obtained from either natural oils crushed from plant seeds or from recycled, used oils (i.e., fryer oils). Biodiesel is made through a chemical process of transesterification whereby glycerin is separated from the fat or vegetable oil. The process results in two major products: Fatty Acid Methyl Esters (or biodiesel) and glycerin. The latter can be further used to produce soaps and other products. Once separated from glycerin, biodiesel can be blended with petroleum diesel in various concentrations that can be used in diesel engines with little or no modifications. Biodiesel blends are denoted as "BXX" with "XX" representing the percentage of biodiesel contained in the blend (e.g., B20 is 20% biodiesel, 80% petroleum diesel).

Free and bonded glycerin content of the finished biodiesel product indicates the quality of the product. A high glycerin content may cause problems in a fuel system that can lead to injector clogging and formation of deposits in injector nozzles, pistons, and valves.¹ The American Society for Testing and Materials (ASTM) has designated certain standards for the amount of free and total glycerin content in a finished biodiesel B100 product. Through this method, the analyst can determine the amount of free and total glycerin in the range of 0.005 to 0.05 mass % and 0.05 to 0.5 mass %, respectively. Analyzing the amount of free and total glycerin in the form of mono-, di- or triglycerides during the esterification process is mandatory when manufacturing biodiesel. ASTM has determined a cutoff value of 0.240% by mass as the amount of total glycerin that can be present in B100.²

ASTM D 6584 specifies the use of a gas chromatograph (GC) equipped with a cold on-column injector and an FID detector. In this application, we demonstrate the use of the Thermo Scientific TRACE GC Ultra™ and a PTV injector in simulated on-column mode to obtain rapid and accurate results when using the ASTM specifications.

Experimental

Materials and Sample Preparation

Reagents consisting of *n*-heptane, and *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) were obtained from Thermo Fisher Scientific. Calibration and internal standards were obtained as an ASTM D6584 Individual Standard Solution and Internal Standards Kit, # 44918-U from Supelco (Bellefonte, PA). Analytes in the standard solution kit were glycerol (CAS 56-81-5), triolein (CAS 122-32-7), 1-mono (cis-9-octadecenyl)-rac-glycerol (CAS 111-03-5) and 1,3-diolein (CAS 2465-32-9). The internal standards were identified as butanetriol (internal standard #1) and tricaprín (internal standard #2). All standard solutions were diluted in pyridine. Standards and samples were treated in an identical manner by weighing out approximately 100 mg of sample or standard, adding the internal standards, adding 100 µL of MSTFA and allowing the mixture to stand at room temperature for at least 20 minutes. 8 mL of *n*-heptane were added to each sample and standard, mixed, and analyzed on the GC.

Thermo
SCIENTIFIC

Analysis

A Thermo Scientific TRACE GC Ultra equipped with a Programmable Temperature Vaporizing (PTV) inlet in simulated on-column configuration and a flame ionization detector (FID) was used. Injections were performed with a Thermo Scientific AS3000 liquid autosampler. A 5% phenyl fused silica capillary column (10 m x 0.32 mm ID x 0.1 µm film thickness) was connected to an uncoated, deactivated 5 m x 0.53 mm ID fused silica pre-column with a press-tight fitting. 1 µL of each derivatized sample and standard was injected into the TRACE GC Ultra. Instrument conditions are shown in Table 1. A detailed view of the PTV inlet method parameters is shown in Figure 1. Thermo Scientific ChromQuest™ 4.2 software was used for data acquisition and analysis. Calculation of total glycerin was performed based upon normalized relative retention times for glycerin, monoglycerides, diglycerides and triglycerides as specified in ASTM 6584.²

GC oven	50 °C for 1 min, 15 °C/min to 180 °C, hold 0 min, 7 °C/min to 230 °C, hold 0 min, 30 °C/min to 380 °C, hold 8 min
Carrier gas	Helium at 3.0 mL/min, constant flow
Detector	FID at 400 °C, ignition threshold 0.5 mA, H ₂ flow at 35 mL/min, air at 350 mL/min, N ₂ (make-up) at 30 mL/min

Table 1: Instrument conditions

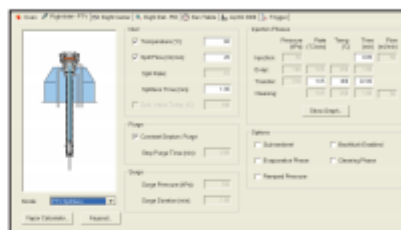


Figure 1: PTV conditions for simulated on-column injections

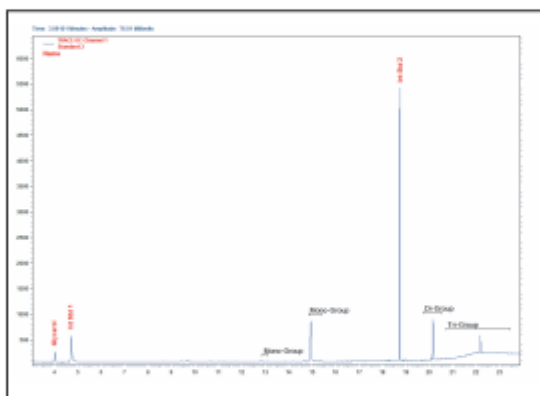
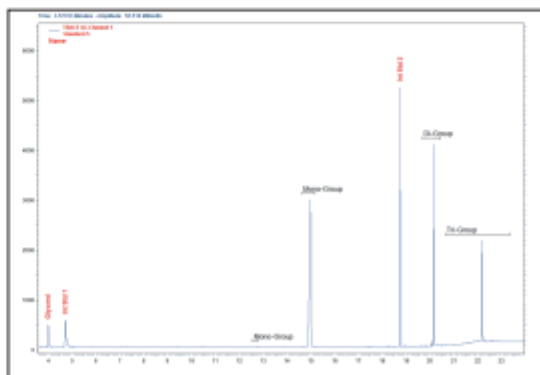


Figure 2a: Typical chromatogram for lowest level calibration standard

Figure 2b: Typical chromatogram for highest level calibration standard



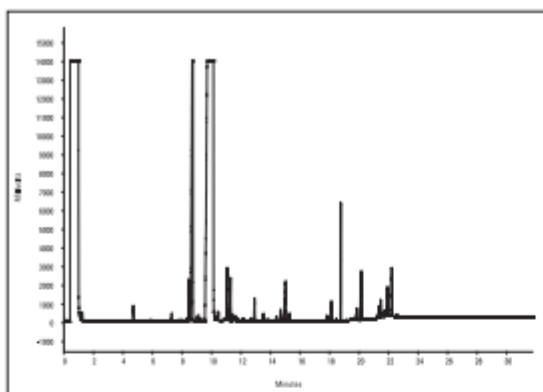


Figure 3: Typical chromatogram obtained from biodiesel derived from olive oil

Results and Discussion

Typical chromatograms for the low and high level standards are shown in Figure 2. A sample of biodiesel obtained from olive oil is shown in Figure 3. Calibration curves obtained from the 5-level standard set are shown in Figure 4 for each of the calibrant peaks, demonstrating good linearity for single replicate injections.

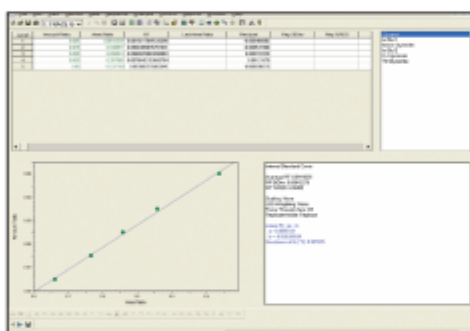


Figure 4c: Calibration curve for glycerol

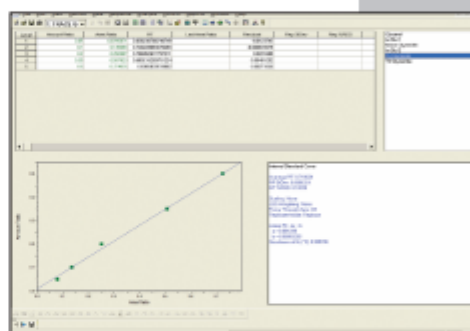


Figure 4c: Calibration curve for diglyceride

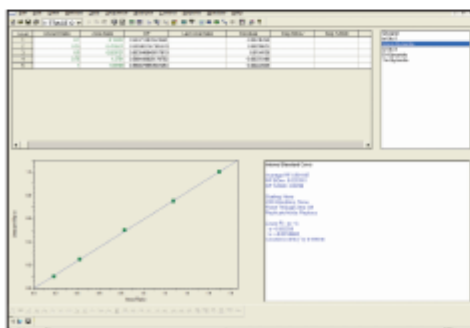


Figure 4c: Calibration curve for monoglyceride

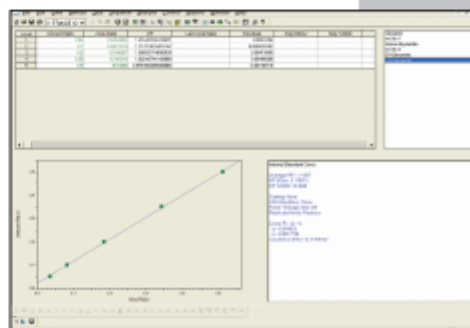


Figure 4c: Calibration curve for triglyceride

Glycerin along with each group of glyceride (mono-, di- and triglyceride) was calculated according to the ASTM method. Each group of glyceride was multiplied by its specific multiplier as specified in ASTM 6584. All groups were summed to obtain the total glycerin in the biodiesel sample. The free and total adjusted glycerin mass percent was reported as shown in Figure 5.

Conclusion

ASTM 6584 specifies the use of a Cold On-column injector. The TRACE GC Ultra gas chromatograph can be fitted with either a dedicated cold on-column inlet or a PTV injector that can be set up for use as a simulated on-column inlet, delivering equivalent results in compliance with the ASTM method specifications. All peaks of the calibrators were detected with either injector. The PTV was heated to 400 °C after injection and was held at this temperature for the duration of the GC run time, which resulted in excellent shapes for the peaks eluting at the end of the run (i.e., triglycerides).

The PTV inlet can be used in a conventional split/splitless application as well as in applications that call for a cold on-column configuration. The versatility of this inlet makes it an attractive option for labs that run ASTM 6584, but also need to run other GC applications on the same system.

With increased interest in biodiesel production, the issue of product quality will be an ongoing concern. We have demonstrated that the TRACE GC Ultra for determination of free and total glycerin provides excellent chromatographic data in an easy-to-use format for compliance with ASTM specifications.

References

1. Kemp, W.H. *Biodiesel Basics and Beyond: A Comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm*. Astex Press: Tamworth, Ontario, Canada, 2006.
2. ASTM International. 2000. Test method for determination of free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography. Designation D 6584-00. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

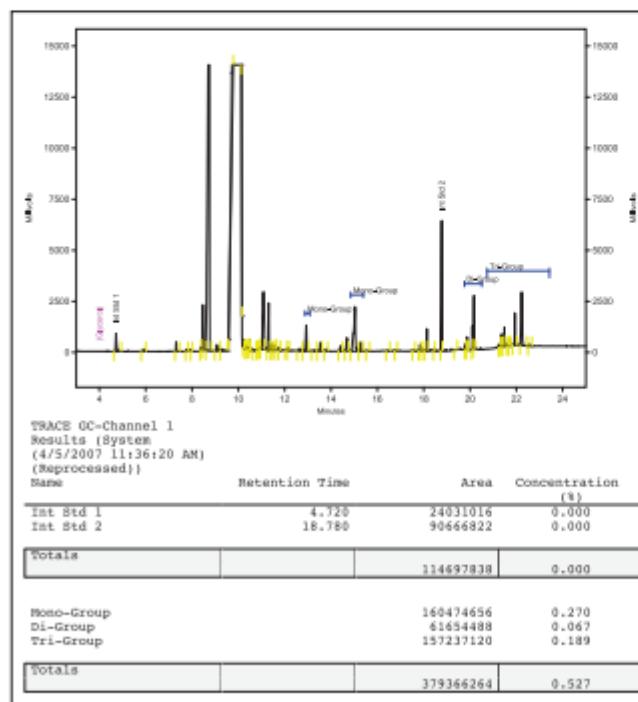


Figure 5: Typical report for an "unknown" biodiesel sample

In addition to these offices, Thermo Fisher Scientific maintains a network of representative organizations throughout the world.

- Australia +61 2 8844 9500
- Austria +43 1 333 50340
- Belgium +32 2 482 30 30
- Canada +1 800 532 4752
- China +86 10 5850 3588
- Denmark +45 70 23 62 60
- France +33 1 60 92 48 00
- Germany +49 6103 408 1014
- India +91 22 6742 9434
- Italy +39 02 950 591
- Japan +81 45 453 9100
- Latin America +1 808 276 5659
- Netherlands +31 76 587 98 88
- South Africa +27 11 570 1840
- Spain +34 91 657 4530
- Sweden/Norway/Finland +46 8 555 468 00
- Switzerland +41 61 48784 00
- UK +44 1442 293555
- USA +1 800 532 4752

www.thermo.com

ISO 9001

ISO 9001:2008 Certified
Thermo (Europe) Ltd, 5800, Italy is ISO Certified.

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

AN12002_1_05/07M

Part of Thermo Fisher Scientific

Thermo
SCIENTIFIC

ANEXO B
DESCRIPCIÓN PROCEDIMIENTO PARA ENSAYOS
ENSAYOS PRELIMINARES

DESCRIPCIÓN	AUMENTO DE AGITACIÓN EN REACCIÓN				
	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	61	45	-21	598,5
ADICIONAR GLICERINA	2	60	45	-22	60,5
SECAR	100	60	45	-21	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	0	-21	6
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	45	-20	10
SECAR	60	62	45	-20	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	6
SUBIR TEMPERATURA DE REACCIÓN	20	120	45	-20	-
REACCIÓN	60	120	975	-19	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	120	-	-	6
TOMA DE MUESTRA 4	30	120	-	-	6
TOMA DE MUESTRA 5	45	120	-	-	6
TOMA DE MUESTRA 6	60	120	-	-	6
ENFRIAR	23	95	23	-19	-
TIEMPO DE ESPERA	35	92	23	-19	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	90	45	-19	24
AGITAR	30	90	45	-19	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-19	1,92
AGITAR	5	90	45	-19	-
SECAR	120	105	45	-19	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	105	45	-19	5,7
ENFRIAR	15	95	45	-19	-
FILTRAR	15	-	-	-	530
TOMA DE MUESTRA 7					
TOTAL	8,32	90,9	94,5	-19,7	700,6

DESCRIPCIÓN	CAMBIO DE MATERIA PRIMA				
	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	75	45	-22	601
ADICIONAR GLICERINA	4	70	43	-20	60,5
SECAR	100	61	43	-20	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	-	-	6
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	43	-18,5	10
SECAR	60	62	43	-18,5	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	62	-	-	6
SUBIR TEMPERATURA DE REACCIÓN	17	120	43	-18,5	-
REACCIÓN	60	120	25	-18,5	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	122	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 4	30	120	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 5	45	122	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	6
ENFRIAR	24	90	45	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-17,5	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	1	90	45	-	28,6
AGITAR	30	90	45	-18,5	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-18	1,71
AGITAR	5	90	45	-18	-
SECAR	120	106	45	-18	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	105	45	-18	5,72
ENFRIAR	15	92	45	-18	-
FILTRAR	15	-	-	-	604,85
TOMA DE MUESTRA 7					
TOTAL	8,30	91,9	39,5	-18,7	707,5

DESCRIPCIÓN	CAMBIO CATALIZADOR AC K				
	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	42	-21	615
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-21	60,52
SECAR	100	61	42	-21	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	6
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-21	8
SECAR	60	62	42	-21	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	62	-	-	6
SUBIR TEMPERATURA DE REACCIÓN	21	120	42	-20,5	-
REACCIÓN	60	122	25	-	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	121	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 4	30	121	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 5	45	121	25	-	6
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	6
ENFRIAR	30	95	25	-20	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-20	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	91	45	-	28,6
AGITAR	30	91	45	-20	-
ADICIONAR SILICA	2	91	45	-	1,7
AGITAR	5	91	45	-19,5	-
SECAR	120	105	45	-19,5	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	100	45	-19	5,76
ENFRIAR	15	95	45	-19	-
FILTRAR	20	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 7	2	-	-	-	6
TOTAL	8,53	91,0	38,1	-20,2	719,6

ENSAYO 1 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
	A	T (°C)	-1	120	
	B	catalizador	0	Ac K	
	C	Aceite/Gli	1	15%	
ENSAYO 1					
DESCRIPCIÓN	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-20	602
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-19	90,3
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	0	0	5,25
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	7
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,47
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	120	42	-19	-
REACCIÓN	60	120	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	121	25	-	5,15
TOMA DE MUESTRA 4	30	121	25	-	5,05
TOMA DE MUESTRA 5	45	121	25	-	5,14
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	5,2
ENFIRAR	30	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CÍTRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-17	-
SECAR	120	105	45	-17	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	106	45	-17	5,8
ESPERAR SIN VACIO	1	106	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-17	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 7	2	-	-	-	5,5
TOTAL	8,50	90,5	37,7	-16,9	668,6

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 2 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	1	180	
	B	catalizador	0	Ack	
	C	Aceite/Gli	-1	5%	
	ENSAYO 2				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	61	45	-20	603,2
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-20	30,16
SECAR	100	61	42	-20	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	60	-	-	5,19
ADICIONAR CATALIZADOR	2	60	42	-19	6,6
ESPERAR SIN VACIO	1	60	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,29
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	25	180	42	-18	-
REACCION	60	181	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	181	25	-	4,71
TOMA DE MUESTRA 4	30	182	25	-	5,15
TOMA DE MUESTRA 5	45	181	25	-	4,91
TOMA DE MUESTRA 6	60	181	25	-	5,01
ENFIRAR	40	95	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	91	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	91	45	-18	28,7
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	91	45	-17	1,71
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	5	91	45	-16	-
SECAR	120	106	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,72
ESPERAR SIN VACIO	1	100	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,3
TOTAL	8,78	103,9	39,3	-16,4	640,5

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 3 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	1	180	
	B	catalizador	0	Ac K	
	C	Aceite/Gli	1	15%	
	ENSAYO 3				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-20	602
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-19	91
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	60	-	-	5,49
ADICIONAR CATALIZADOR	2	60	42	-19	7
ESPERAR SIN VACIO	1	60	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,45
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	30	181	42	-19	-
REACCION	60	181	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	181	25	-	5,79
TOMA DE MUESTRA 4	30	181	25	-	5,11
TOMA DE MUESTRA 5	45	181	25	-	5,08
TOMA DE MUESTRA 6	60	181	25	-	5,09
ENFIRAR	30	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,3
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,75
ESPERAR SIN VACIO	1	100	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,7
TOTAL	8,70	104,0	39,3	-16,4	668,5

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 4 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	-1	120	
	B	catalizador	0	Ac K	
	C	Aceite/Gli	-1	5%	
ENSAYO 4					
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-20	602
ADICIONAR GLICERINA	2	60	42	-20	30,1
SECAR	100	60	42	-20	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	5,44
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	6,6
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	61	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,37
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	30	120	42	-18	-
REACCION	60	121	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	121	25	-	5,12
TOMA DE MUESTRA 4	30	121	25	-	5,17
TOMA DE MUESTRA 5	45	121	25	-	5,04
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	5,1
ENFIRAR	30	91	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,6
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	106	45	-16	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,73
ESPERAR SIN VACIO	1	100	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,4
TOTAL	8,70	89,7	39,3	-16,4	608,3

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 5 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	0	Ac K	
	C	Aceite/Gli	0	10%	
	ENSAYO 5				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	65	45	-20	605
ADICIONAR GLICERINA	2	65	45	-20	60,6
SECAR	100	61	45	-20	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	-	-	5,43
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	42	-20	6,1
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	62	42	-20	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	5,56
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	61-150	42	-19	-
REACCION	60	152	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	154	25	-	5,35
TOMA DE MUESTRA 4	30	154	25	-	5,68
TOMA DE MUESTRA 5	45	154	25	-	5,27
TOMA DE MUESTRA 6	60	154	25	-	5,23
ENFIRAR	30	150-90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,3
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-16	-
SECAR	120	95	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	95	45	-5	5,7
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,21
TOTAL	8,53	95,3	39,5	-16,7	669,7

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 6 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	-1	NaOH	
	C	Aceite/Gli	1	15%	
	ENSAYO 6				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	61	45	-20	602
ADICIONAR GLICERINA	2	61	42	-20	90,3
SECAR	100	61	42	-20	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	60	-	-	5,25
ADICIONAR CATALIZADOR	2	60	42	-19	10
ESPERAR SIN VACIO	1	60	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,45
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	24	152	42	-18	-
REACCION	60	152	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	152	25	-	5,24
TOMA DE MUESTRA 4	30	152	25	-	5,26
TOMA DE MUESTRA 5	45	150	25	-	5,3
TOMA DE MUESTRA 6	60	152	25	-	5,23
ENFIRAR	35	95	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	91	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	91	45	-18	28,7
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	91	45	-17	1,75
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	5	91	45	-16	-
SECAR	120	106	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,75
ESPERAR SIN VACIO	1	100	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,2
TOTAL	8,68	97,2	39,3	-16,4	701,6

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 7 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	-1	NaOH	
	C	Aceite/Gli	-1	5%	
	ENSAYO 7				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	65	45	-15	601,5
ADICIONAR GLICERINA	2	65	45	-15	31
SECAR	100	63	45	-15	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	63	-	-	5,07
ADICIONAR CATALIZADOR	2	63	42	-15	10 mL
ESPERAR SIN VACIO	1	63	42	-	-
SECAR	60	63	42	-16	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	63	-	-	5,48
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	63-150	42	-18	-
REACCION	60	152	45	-19	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	154	45	-	5,14
TOMA DE MUESTRA 4	30	154	45	-	5,25
TOMA DE MUESTRA 5	45	154	45	-	4,66
TOMA DE MUESTRA 6	60	154	45	-	4,67
ENFIRAR	30	150-90	25	-19	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	25	-19	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-20	28 mL
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-20	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-20	1,81
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-20	-
SECAR	120	95	45	-20	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	95	45	-5	5,74
ESPERAR SIN VACIO	1		45	-	-
ENFRIAR	15		45	-5	-
FILTRAR	15		-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2		-	-	
TOTAL	8,53		42,8	-16,3	

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 9 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	-1	120	
	B	catalizador	-1	NaOH	
	C	Aceite/Gli	0	10%	
	ENSAYO 9				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	65	45	-18	603,5
ADICIONAR GLICERINA	2	62	42	-19	60,5
SECAR	100	62	42	-17	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	0	0	5,19
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	10
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	60	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	60	-	-	5,15
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	120	42	-19	-
REACCION	60	120	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	124	25	-	4,88
TOMA DE MUESTRA 4	30	121	25	-	4,68
TOMA DE MUESTRA 5	45	121	25	-	5,1
TOMA DE MUESTRA 6	60	121	25	-	5,25
ENFIRAR	30	92	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	94	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	92	45	-20	28,3
ESPERAR SIN VACIO	1	92	45	-	-
AGITAR	30	92	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	95	45	-17	1,76
ESPERAR SIN VACIO	1	95	45	-	-
AGITAR	5	95	45	-19	-
SECAR	120	105	45	-18	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	106	45	-20	5,66
ESPERAR SIN VACIO	1	106	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-20	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	
TOTAL	8,50	91,3	37,7	-17,4	

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 10 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	0	AcK	
	C	Aceite/Gli	0	10%	
ENSAYO 10					
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	62	45	-19	602,4
ADICIONAR GLICERINA	2	62	42	-19	60,24
SECAR	100	62	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	-	-	5,28
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	42	-19	6,6
ESPERAR SIN VACIO	1	62	42	-	-
SECAR	60	62	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	62	-	-	5,26
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	19	160	42	-18	-
REACCION	60	155	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	155	25	-	4,89
TOMA DE MUESTRA 4	30	155	25	-	5
TOMA DE MUESTRA 5	45	155	25	-	5,03
TOMA DE MUESTRA 6	60	155	25	-	4,89
ENFIRAR	25	91	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	91	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	91	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	30	91	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	91	45	-17	1,71
ESPERAR SIN VACIO	1	91	45	-	-
AGITAR	5	91	45	-16	-
SECAR	120	104	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	104	45	-5	5,7
ESPERAR SIN VACIO	1	100	45	-	-
ENFRIAR	15	95	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,3
TOTAL	8,43	98,5	39,3	-16,3	669,5


ENSAYO 11 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
	A	T (°C)	-1	120	
	B	catalizador	1	CaO	
	C	Aceite/Gli	0	5%	
ENSAYO 11					
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	62	45	-19	608
ADICIONAR GLICERINA	2	62	42	-19	30,4
SECAR	100	62	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	62	-	-	5,1
ADICIONAR CATALIZADOR	2	62	42	-19	15
ESPERAR SIN VACIO	1	62	42	-	-
SECAR	60	62	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	62	-	-	5,09
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	19	120	42	-18	-
REACCION	60	120	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	120	25	-	5,1
TOMA DE MUESTRA 4	30	120	25	-	5,02
TOMA DE MUESTRA 5	45	122	25	-	5,07
TOMA DE MUESTRA 6	60	122	25	-	5,08
ENFIRAR	20	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	1,71
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,7
ESPERAR SIN VACIO	1	105	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	5,3
TOTAL	8,35	90,2	39,3	-16,3	653,6

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 12 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	1	CaO	
	C	Aceite/Gli	1	15%	
	ENSAYO 12				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-19	601,5
ADICIONAR GLICERINA	2	60	42	-19	70,0
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	5,19
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	23
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	61	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	5,1
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	19	150	42	-18	-
REACCION	60	150	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	150	25	-	5,04
TOMA DE MUESTRA 4	30	150	25	-	5,01
TOMA DE MUESTRA 5	45	150	25	-	5,01
TOMA DE MUESTRA 6	60	150	25	-	5,05
ENFIRAR	15	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	1,71
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,75
ESPERAR SIN VACIO	1	105	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	-
TOTAL	8,27	96,6	39,3	-16,3	700,1

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 13 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	1	180	
	B	catalizador	1	Cao	
	C	Aceite/Gli	0	10%	
	ENSAYO 13				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	62	45	-19	602
ADICIONAR GLICERINA	2	62	42	-19	40,0
SECAR	100	60	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	5,19
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	24
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	61	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	4,47
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	20	181	42	-18	-
REACCION	60	182	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	182	25	-	4,83
TOMA DE MUESTRA 4	30	182	25	-	4,79
TOMA DE MUESTRA 5	45	182	25	-	4,87
TOMA DE MUESTRA 6	60	182	25	-	4,73
ENFIRAR	20	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	1,8
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,9
ESPERAR SIN VACIO	1	105	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	-
TOTAL	8,37	104,0	39,3	-16,3	673,3

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 14 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	1	CaO	
	C	Aceite/Gli	-1	5%	
	ENSAYO 14				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-19	604
ADICIONAR GLICERINA	2	60	42	-19	30,2
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	5
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	25
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	61	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	4,9
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	19		42	-18	-
REACCION	60	150	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	155	25	-	5,06
TOMA DE MUESTRA 4	30	120	25	-	5,1
TOMA DE MUESTRA 5	45	122	25	-	4,9
TOMA DE MUESTRA 6	60	122	25	-	4,01
ENFIRAR	15	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,6
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	-
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	1,71
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,78
ESPERAR SIN VACIO	1	105	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	-
TOTAL	8,27	91,2	39,3	-16,3	664,6

	IDENTIFICACION	VARIABLE	IDENTIFICACION	CONDICION	
ENSAYO 15 DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	A	T (°C)	0	150	
	B	catalizador	0	AcK	
	C	Aceite/Gli	0	10%	
	ENSAYO 15				
DESCRIPCION	t (min)	T (°C)	RPM	P in Hg	CANTIDAD
CARGAR REACTOR	2	60	45	-19	601
ADICIONAR GLICERINA	2	60	42	-19	60,1
SECAR	100	61	42	-19	-
TOMA DE MUESTRA 1	2	61	-	-	5,92
ADICIONAR CATALIZADOR	2	61	42	-19	-
ESPERAR SIN VACIO	1	61	42	-	-
SECAR	60	61	42	-18	-
TOMA DE MUESTRA 2	2	61	-	-	5,76
SUBIR TEMPERATURA DE REACCION	19		42	-18	-
REACCION	60	150	25	-18	-
TOMA DE MUESTRA 3	15	150	25	-	5,05
TOMA DE MUESTRA 4	30	150	25	-	5,04
TOMA DE MUESTRA 5	45	150	25	-	5,39
TOMA DE MUESTRA 6	60	150	25	-	5,17
ENFIRAR	15	90	25	-18	-
TIEMPO DE ESPERA	35	90	45	-18	-
ADICIONAR ACIDO CITRICO	2	90	45	-18	28,5
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	30	90	45	-17	-
ADICIONAR SILICA	2	90	45	-17	1,74
ESPERAR SIN VACIO	1	90	45	-	-
AGITAR	5	90	45	-16	-
SECAR	120	105	45	-16	-
ADICIONAR TIERRRA FILTRANTE	2	105	45	-5	5,7
ESPERAR SIN VACIO	1	105	45	-	-
ENFRIAR	15	90	45	-5	-
FILTRAR	15	-	-	-	-
TOMA DE MUESTRA 6	2	-	-	-	-
TOTAL	8,27	94,4	39,3	-16,3	664,7

	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

**AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL
LUMIERES**

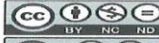


Nosotros Carlos Andrés Martínez Castro y Luisa Fernanda Zapata Camacho en calidad de titulares de la obra Desarrollo de una propuesta de mejora para el proceso de obtención de digitandos en Sigma S.A a nivel laboratorio, elaborada en el año 2017, autorizamos el Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que nos corresponden y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1992, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como autores manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asuman la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autores establecemos las siguientes condiciones de uso de nuestra obra de acuerdo con la licencia Creative Commons que se señala a continuación:

	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

	Atribución - no comercial - sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución - no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución - no comercial - compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://cc.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a sus autores.


De igual forma como autores autorizamos la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

AUTORIZAMOS	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	x	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	x	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaremos, en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		x

Para constancia se firma el presente documento en Bogotá D:C a los 13 días del mes de febrero del año 2018.

LOS AUTORES:

Autor 1		Autor 2	
Nombres	Apellidos	Nombres	Apellidos
Carlos Andrés	Martínez Castro	Luisa Fernanda	Zapata Camacho
Documento de Identificación No	Firma	Documento de Identificación No	Firma
1026572821		1020777580	Luisa Zapata C.