

Desacidificación de aceites mediante adsorción en una columna de lecho fijo sobre carbón activado obtenido a partir de cáscaras de cultivos energéticos

Trabajo Fin de Grado. Ingeniería Química Industrial

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica

Curso 2020-2021

Autor:

María Ramos Cedrés

Tutores:

Candela Díaz García

Laura Díaz Rodríguez

Índice

Resumen	4
1. Introducción	6
1.1. Antecedentes	6
1.2. Materias primas para la producción de biodiésel	7
1.3. Reacciones en la producción de biodiésel	8
1.4. Métodos para reducir el contenido de FFA de los aceites	11
1.4.1. <i>Desacidificación química</i>	11
1.4.2. <i>Desacidificación física</i>	12
1.4.3. <i>Destilación molecular</i>	12
1.4.4. <i>Desacidificación enzimática</i>	13
1.4.5. <i>Extracción líquido-líquido</i>	14
1.4.6. <i>Extracción mediante fluido supercrítico</i>	15
1.4.7. <i>Tecnología de membranas</i>	16
1.4.8. <i>Adsorción</i>	18
1.5. Adsorción como método alternativo a la reacción de esterificación en la producción de biodiésel	18
1.6. Adsorbentes empleados para la desacidificación de aceites	19
1.6.1. <i>Silicato de magnesio</i>	19
1.6.2. <i>Resinas de intercambio iónico</i>	19
1.6.3. <i>Nanopartículas</i>	20
1.6.4. <i>Carbón activo</i>	21
1.7. Objetivo	22
2. Materiales y métodos	23
2.1. Materias primas	23
2.2. Adsorbente	23

2.2.1 Síntesis del adsorbente.....	23
2.3. Instalación experimental.....	24
2.3.1. Sistema en discontinuo.....	24
2.3.2. Sistema en continuo.....	25
2.4. Procedimiento experimental.....	27
2.4.1 Sistema discontinuo.....	27
2.4.2 Sistema continuo.....	27
2.5. Determinación del índice de acidez.....	28
2.6. Porcentaje de reducción de FFA.....	29
2.7. Capacidad de adsorción.....	29
2.8. Experimentos realizados/condiciones de adsorción.....	30
3. Resultados y discusión.....	33
3.1. Adsorción de ácidos grasos libres en modo discontinuo.....	33
3.2. Adsorción de ácidos grasos libres en modo continuo.....	33
3.2.1. Diseño experimental.....	33
3.2.2. Reducción del contenido de ácidos grasos libres y capacidad de adsorción.....	34
3.2.3. Metodología superficie respuesta: reducción máxima del contenido de FFA.....	51
3.2.4. Metodología superficie respuesta: máxima capacidad de adsorción..	60
Conclusiones.....	69
Anexo 1.....	73
Bibliografía.....	81

Resumen

El biodiésel es un combustible alternativo al diésel tradicional, definido químicamente como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales. Sin embargo, los aceites vegetales comestibles provocan no solo que los costos de producción se eleven sino, y más importante, es que la producción de aceites vegetales para este fin compite con la industria alimentaria, por lo que el biodiésel no podría competir con los precios de los combustibles tradicionales. Actualmente, para reducir estos costes de producción, se prefieren aquellas materias primas de bajo coste como son los aceites residuales de fritura o los aceites de cultivos energéticos. El inconveniente de estas materias primas es que presentan un alto contenido en ácidos grasos libres (FFA) que dificultan la reacción de transesterificación produciendo jabón y agua al reaccionar con los catalizadores básicos usados convencionalmente, lo que reduce el rendimiento de la reacción. Por tanto, previo a la reacción de transesterificación, se requiere de la reacción de esterificación para eliminar o reducir los FFA presentes en el aceite, pero esta reacción emplea catalizadores ácidos (H_2SO_4 , HCl), los cuales son corrosivos y perjudiciales para el medioambiente.

Entre los distintos métodos de reducción o eliminación de FFA, se encuentra la adsorción, ya que se trata de una metodología sencilla, en la que no es necesario el uso ni de altas temperaturas ni de sustancias corrosivas. Este trabajo propone la adsorción de FFA utilizando el carbón vegetal sintetizado a partir de las cáscaras del cultivo energético de *Pongamia Pinnata* como adsorbente (confinado en una columna de lecho fijo), como alternativa a la reacción de esterificación.

En este trabajo se utilizó la metodología superficie respuesta (MSR) por tratarse de una rama importante del diseño experimental en el desarrollo de nuevos procesos, en la optimización de su rendimiento y en la mejora del diseño y formulación de nuevos productos. Concretamente, se utilizó la MSR basada en un diseño Box-Behnken (BBD) de tres niveles y tres factores, para evaluar el efecto de los factores: temperatura, masa de adsorbente e índice de acidez inicial del aceite y su interacción sobre la respuesta del sistema en cuanto a la reducción de FFA y la capacidad de adsorción.

Abstract

Biodiesel is an alternative fuel to traditional diesel, chemically defined as a mixture of monoalkyl esters of long-chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats. However, edible vegetable oils cause, not only that production costs are rising, also that the production of vegetable oils for this purpose competes with the food industry, so biodiesel could not compete with traditional fuel prices. Nowadays, in order to reduce these production costs, low-cost feedstocks such as waste frying oils or oils from energy crops are preferred. The disadvantage of these raw materials is that they have a high content of free fatty acids (FFA) that make the transesterification reaction are difficult, producing soap and water when reacting with conventionally used basic catalysts, which reduces the yield of the reaction. Therefore, previously to the transesterification reaction, the esterification reaction is required to eliminate or reduce the FFA present in the oil, but this reaction uses acid catalysts (H_2SO_4 , HCl), which are corrosive and harmful to the environment.

Among the different methods of reduction or elimination of FFA, adsorption can be found, as it is a simple methodology, which does not require the use of high temperatures or corrosive substances. This work proposes the adsorption of FFA using charcoal synthesised from the shells of the *Pongamia Pinnata* energy crop as adsorbent (confined in a fixed bed column), as an alternative to the esterification reaction.

In this work, the response surface methodology (RSM) was used as it is an important part of the experimental design in the development of new processes, in the optimisation of performance, and in the improvement of the design and formulation of new products. Specifically, RSM based on a Box-Behnken design (BBD) with three levels and three factors was used, to evaluate the effect of the factors: temperature, adsorbent mass and initial oil acidity index and their interaction on the system response, FFA reduction and adsorption capacity.

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El biodiésel es definido por la norma ASTM D-6751 (por sus siglas en inglés, American International for Testing and Materials) como “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales”. Se trata de un combustible alternativo equivalente al diésel que representa una alternativa a los combustibles tradicionales, contribuyendo a la conservación del medio ambiente.

Las principales ventajas que presenta el biodiésel son (Ramadhas, 2011; Islam y Yun, 2014; Islam y Ravindra, 2017):

- Es un combustible alternativo que puede utilizarse para los motores diésel convencionales. Puede utilizarse solo o mezclado en cualquier proporción con el diésel.
- No es tóxico, pero además también es biodegradable ya que se degrada cuatro veces más rápido que el diésel; esto se debe a sus propiedades biológicas y a las materias primas.
- Reduce la emisión de las partículas y el monóxido de carbono en comparación con el diésel tradicional. No hay emisiones de compuestos de azufre en su combustión, o si las hay, son muy reducidas.
- El uso del biodiésel puede prolongar la vida de los motores diésel debido a que posee un mejor efecto lubricante en el motor que el diésel tradicional debido a las propiedades de la materia prima (el aceite).
- El consumo de combustible, el autoencendido y la potencia de los motores no se ven relativamente afectados por el biodiésel.
- Es más fácil y seguro de transportar, manipular y almacenar, en comparación con el diésel.
- El biodiésel puede fabricarse a partir de cultivos de semillas oleaginosas no comestibles, como la soja, la *Jatropha Curcas*, la semilla de algodón, la semilla de caucho, ect.

1.2. Materias primas para la producción de biodiésel

La materia prima para la producción del biodiésel se elige en función de la disponibilidad en cada región y se puede hacer uso de cualquier fuente de ácidos grasos (Pinto et al., 2005).

La materia prima representa, aproximadamente, entre 75% y 88% del costo total de producción del biodiésel, por lo que es necesario reducir estos costos para generar un producto competitivo en el mercado (Demirbas, 2008). El reto para cualquier país o región, consiste en la implementación de procesos basados en materias primas autóctonas, los cuales se deben optimizar para obtener un biodiésel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo frente a los combustibles tradicionales, pero que, además, cumpla con las especificaciones internacionales de calidad para su uso como combustible en los motores (Herrera y Andres, 2008).

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción mundial del biodiésel provienen de aceites vegetales comestibles principalmente del aceite de colza en Europa y Canadá, y aceite de soja en Estados Unidos (Andersen y Weinbach, 2010). Este tipo de semillas oleaginosas refinadas de baja acidez, en las que se incluye también las semillas de girasol, el tabaco, ect., pueden dar lugar a biodiésel, pero que no es competitivo con el diésel tradicional como consecuencia de los altos precios de su producción (Loterio et al., 2005). Esto ha conducido a que actualmente se prefieran aceites o grasas de bajo coste como; grasas animales, aceites vegetales de desecho o aceites vegetales crudos no comestibles como fuentes potenciales para la fabricación de biodiésel.

Las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, el sebo de búfalo, la manteca de cerdo, la grasa de ave y los aceites de pescado, pueden utilizarse también como materia prima para obtener biodiésel (Feddern et al, 2011).

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes del tratamiento de aceite como residuo (Herrera y Andres, 2008). Además de los aceites de fritura, otra de las materias primas de bajo coste, son aquellas que se obtienen de los cultivos energéticos. Los cultivos energéticos son cultivos de bajo costo, que tienen un bajo mantenimiento, y se cultivan únicamente con el fin de producir energía. Los cultivos energéticos con destino industrial pueden representar una oportunidad estratégica en el uso de la tierra y la generación de ingresos; sin embargo,

se ven afectados por la competencia de las tierras para cultivos comestibles debido al aumento de la demanda de alimentos, lo que conduce a una menor disponibilidad de materia prima ralentizando la producción de biodiésel (Bianchi et al., 2011).

El crecimiento de las industrias de producción de biodiésel y la falta de tierras aptas para la producción de aceite de cultivos energéticos ha provocado la aparición de los aceites a partir de algas. Se trata de plantas que crecen muy rápidamente, es posible cultivarlas durante todo el año, y su cultivo no requiere ni tierras fértiles ni agua limpia por lo que su rendimiento es mucho más alto que el de cualquier otro cultivo; además, en ciertos casos la composición de lípidos puede ser regulada a través de la adición o restricción de ciertos componentes de la dieta (Medina et al., 2012)

El problema de las materias primas de bajo coste es que poseen alto contenido de ácidos grasos libres o FFA (Free Fatty Acid), lo que conduce a bajos rendimientos de la reacción de producción del biodiésel pues se general compuestos no deseados.

1.3. Reacciones en la producción de biodiésel

Entre los diferentes métodos de obtención del biodiésel se encuentra la transesterificación, la cual se ha convertido en el proceso de obtención de biodiésel más exitoso.

La transesterificación consiste en una transformación, mediante alcoholes de cadena corta como el metanol y el etanol, de las moléculas grandes y ramificadas de los triglicéridos presente en los aceites y las grasas, a moléculas más pequeñas y de cadena lineal, similares a las encontradas en el diésel tradicional produciendo, además, glicerina como subproducto (Ramadhas, 2011).

Los triglicéridos, como principal componente del aceite vegetal consisten en tres ácidos grasos de cadena larga esterificados en una estructura de glicerol. Cuando los triglicéridos reaccionan con el alcohol, las tres cadenas de ácidos grasos se liberan del esqueleto del glicerol y se combinan con el alcohol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos FAME (Fatty Acid Methyl Ester) (Islam y Ravindra, 2017).

El proceso global de la transesterificación es una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas en las que el diglicérido y el monoglicérido son productos intermedios. Esta reacción se puede observar en la figura 1.1:

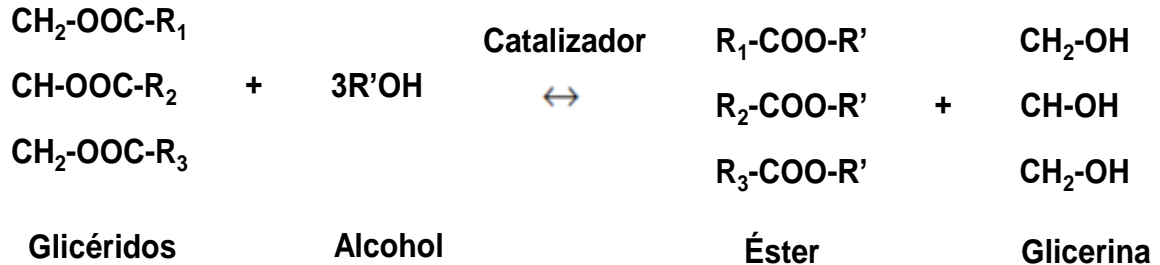


Figura 1.1. Reacción global de transesterificación (Marchetti, 2010).

Existen reacciones de transesterificación catalizadas y no catalizadas, la transesterificación no catalítica tiene lugar en condiciones altas de presión y/o temperatura para lograr una alta tasa de conversión; por lo tanto, se trata de una reacción con un alto consumo energético. En cuanto a la transesterificación catalítica, se favorece la tasa de conversión del biodiésel en un “tiempo breve” (de varias horas), pero el tratamiento posterior es más complejo (Tyagi et al, 2019).

La reacción de transesterificación puede ser catalizada tanto por catalizadores ácidos como alcalinos. La transesterificación mediante los catalizadores alcalinos es mucho más rápida y es la más utilizada comercialmente, donde el hidróxido de sodio y de potasio son los más usados como catalizadores industriales básicos, ya que suelen ser relativamente baratos y también muy activos. Desde el punto de vista del proceso, los catalizadores homogéneos son corrosivos, sólo pueden utilizarse una vez, además requieren de mucha energía en las operaciones de separación y conducen a la formación de residuos y la contaminación ambiental (Meher et al., 2006).

Además, con el uso de catalizadores convencionales básicos, se forman jabones y agua al neutralizarse los posibles ácidos grasos libres que puedan estar presentes en la materia prima.

En la figura 1.2 se muestra la reacción de saponificación en la que se produce el jabón y el agua, al reaccionar con el catalizador de hidróxido potásico.



Figura 1.2. Reacción de saponificación (Knothe et al., 2005).

La formación de jabón es una reacción secundaria no deseada, ya que consume parcialmente el catalizador. El rendimiento de la reacción disminuye y complica los pasos de separación del éster y el glicerol, así como de purificación. La eliminación de estos catalizadores, tras las reacciones, implica un coste adicional al producto final; además, la dificultad de reciclar y generar grandes cantidades de residuos provoca que, los catalizadores tradicionales, sean menos favorables. (Pinto, et al, 2005). Según la bibliografía consultada los aceites con contenido de FFA superior al 2 % del total del aceite/grasa, necesitan mayor cantidad de catalizador para compensar a aquel que se pierde en la formación del jabón o añadir un paso previo a la reacción de transesterificación, como un pretratamiento, que reduzca el contenido de los FFA del aceite o grasa de alimentación (Tyagi, et al., 2019).

Uno de los métodos tradicionales para reducir el contenido de FFA es a través del uso de un catalizador ácido, como el ácido sulfúrico, para esterificar los FFA a ésteres metílicos como se muestra en la figura 1.3.

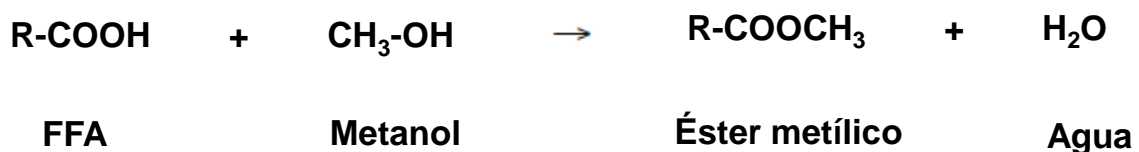


Figura 1.3. Esterificación de los FFA (Knothe et al., 2005).

Este proceso puede utilizarse como pretratamiento para reducir los FFA presentes en el aceite, pero el uso de catalizadores ácidos genera problemas medioambientales y son corrosivos para los equipos, lo que ha conducido a investigar otros procedimientos para reducir el contenido de FFA de la materia prima.

1.4. Métodos para reducir el contenido de FFA de los aceites

Aunque la esterificación es el método más utilizado para eliminar o reducir los FFA de los aceites, existen otros métodos químicos o físicos cuyas principales características se describen a continuación.

1.4.1. Desacidificación química

La neutralización o desacidificación química, tiene como objetivo eliminar todos los componentes no deseados y se compone por el conjunto de procesos unitarios desgomado, neutralización, lavados, secado, decoloración y desodorización.

Este proceso consiste en eliminar los ácidos grasos libres (entre otros compuestos) mediante la neutralización a través de un proceso con un medio alcalino, normalmente hidróxido sódico (sosa cáustica), ya que se trata de una base fuerte capaz de neutralizar los ácidos grasos libres. La reacción que se lleva a cabo en este proceso se muestra en la figura 1.4.



Figura 1.4. Reacción de neutralización de los FFA (Blanco, 2007).

Los jabones formados se separan del aceite mediante centrifugación. Este método se trata de uno de los más empleados debido a la alta reducción de los FFA. Karabulut et al. (2005) demostraron que el proceso de neutralización elimina eficazmente los FFA a través de la centrifugación del jabón de sodio y se logró una reducción del 2,096 % al 0,087 % de los FFA del aceite de avellana.

Sin embargo, la neutralización para la desacidificación tiene muchas limitaciones (Liu et al., 2001). Una parte de los glicéridos puede ser saponificada por el álcali, y la separación de estos de la pasta de jabón formada es muy difícil, lo que da lugar a una pérdida elevada del aceite neutro.

Uno de los parámetros que se debe optimizar es la cantidad de sosa que se le añade y que depende de la concentración de FFA inicial en el aceite por lo que se debe utilizar la menor cantidad para minimizar la pérdida de aceite neutro.

La pérdida de los glicéridos, así como el elevado coste que supone el tratamiento de las aguas residuales generadas durante el proceso, hace que el método de neutralización no sea el más apropiado para la desacidificación de los aceites.

1.4.2. Desacidificación física

La desacidificación física se basa en la eliminación de los FFA del aceite mediante un proceso de destilación. Este proceso de refinado consta de tres etapas: desgomado, decoloración y desodorización (desacidificación) (Manan et al., 2009).

Este proceso está basado en la mayor volatilidad de los FFA frente a la de los triglicéridos (Simon y Cvengros, 2010). El proceso más utilizado consiste en someter al aceite a una destilación por vapor a alta temperatura ($190 < T (^{\circ}\text{C}) < 270$) y baja presión ($133 < P (\text{Pa}) < 800$) (Carlson, 1996).

Este proceso no necesita sosa cáustica para eliminar los FFA, provoca menos pérdidas de aceite neutro y permite reducir los costes del proceso; sin embargo, la destilación por vapor para la desacidificación al requerir altas temperaturas y grandes cantidades de vapor y energía da lugar a una baja eficiencia (Liu et al., 2001).

A pesar de las ventajas que presenta este método frente a la desacidificación química, no es posible aplicarlo para todos los aceites. Cuando se trata de un aceite de baja calidad, es decir, cuando el grado de productos indeseables que hay que eliminar o minimizar es grande, es aconsejable efectuar una refinación química ya que es un proceso más rápido y fácil que un proceso basado en operaciones físicas (Blanco, 2007).

1.4.3. Destilación molecular

En la destilación molecular, la mezcla a tratar se pone en contacto con una superficie de evaporación, es decir, una superficie caliente, produciendo una formación de una película donde se produce una transferencia de calor y masa, y aquel compuesto más volátil comenzará a evaporarse, hasta chocar con una superficie más fría donde se condensará. Para conseguir una alta eficiencia en este proceso se debe reducir la trayectoria libre de las moléculas, es decir, la distancia que la molécula puede viajar antes de chocar con otra molécula o con la superficie de condensación (Cardona et al., 2005).

Este proceso trabaja a una presión muy baja (0,01 mbar), por lo que los compuestos se evaporan a bajas temperaturas, consiguiendo altas volatilidades

relativas de los distintos compuestos, y con tiempos de residencia cortos (Martinello et al., 2007a). El método de destilación se basa en la diferencia que existe, a presión reducida, entre el punto de ebullición y el peso molecular característico de cada componente.

La destilación molecular es uno de los métodos más adecuados para separar y purificar aquellos compuestos termosensibles o que presenten un alto peso molecular (Cvengros et al., 1999).

Martinello et al. (2007b) estudiaron la desacidificación del aceite de semilla de uva a través de la destilación molecular y redujeron el contenido de FFA del aceite desde un 2,75 % a un valor inferior al 0,1 %.

Martins et al. (2005) investigaron la separación de los ácidos grasos libres del destilado desodorizante del aceite de soja mediante destilación molecular, utilizando un rango de temperatura del evaporador entre 100 °C y 180 °C. Concluyeron que la eliminación de los FFA es superior al 96% cuando el rango de temperatura se sitúa entre 140 °C y 160 °C.

A pesar de que este proceso pueda separar eficazmente los FFA, ya que estos son muchos más volátiles que los triglicéridos presentes en el aceite, el coste de la tecnología que implica este proceso es muy elevada.

1.4.4. Desacidificación enzimática

Se trata de un método de la biorrefinería alternativo para la desacidificación de los aceites vegetales con alto contenido en FFA en el que aprovecha la capacidad de las lipasas microbianas para sintetizar el triglicérido. Se trata de una esterificación microbiana a través de las lipasas, que parece ser más ventajosa que la esterificación química, ya que esta última trabaja a temperaturas más altas. El proceso de la lipasa microbiana también es prometedor en cuanto a la calidad final de los aceites refinados y la pérdida de refinado (Sengupta y Bhattacharyya, 1992). El potencial de un proceso de desacidificación enzimática para el refinado depende de varias variables como la concentración de enzimas, la temperatura y el tiempo de reacción, la concentración de glicerol, la presión empleada, etc.

Von der Haar et al. (2015) examinaron diferentes lipasas inmovilizadas para comprobar su capacidad para esterificar los FFA con monoacilglicerol (MAG) como aceptor de grupos alcalinos. La lipasa que obtuvo mejores resultados en la

desacidificación del aceite fue la *Rhizomucor miehei*, obteniendo una reducción de FFA desde 6 % hasta el 0,6 %, a 50 °C durante 22 h, y con una cantidad estequiométrica de MAG.

Bhattacharyya y Bhattacharyya (1989) redujeron el contenido de FFA del aceite de salvado de arroz del 30 % al 3,6 % mediante la esterificación de los FFA utilizando la lipasa *Mucor miehe* y añadiendo una cantidad estequiométrica de glicerol. En estudio similar, Sengupta y Bhattacharyya (1992) demostraron que los FFA se redujeron del 24,5 % al 3,8 % del aceite de mohua al tratarlo con un 10 % de lipasa *Mucor Miehei*, añadiendo una cantidad estequiométrica de glicerol durante 20 horas a una temperatura de 60 °C y una presión de 267 Pa.

Sin embargo, el principal problema que presenta este método es el elevado precio de las enzimas.

1.4.5. Extracción líquido-líquido

La extracción mediante disolventes (líquido-líquido) es otro posible método utilizado para la eliminación de FFA presentes en los aceites. Este método puede desarrollarse a presión atmosférica y temperatura ambiente, lo que permite reducir el consumo de energía y evita la pérdida de compuestos. La diferencia de solubilidad de los FFA y los triglicéridos con diferentes disolventes orgánicos es lo que permite realizar la desacidificación de aceite, y, debido a la diferencia de los puntos de ebullición entre el disolvente, los FFA y el aceite refinado, se permite recuperar el disolvente de la corriente de extracción fácilmente; de hecho, la separación se puede realizar por evaporación o destilación a temperaturas relativamente bajas (<80 °C), que pueden reducirse aún más (55 °C) utilizando un vacío moderado (Pina y Meirelles, 2000).

Obtener un proceso con buenos resultados y con mayor eficiencia dependerá de la elección del disolvente, del cual habrá que tener en cuenta su solubilidad, propiedades físicas, su recuperación, el coste comercial y la toxicidad que presente.

Entre los diferentes disolventes que se pueden encontrar está el hexano, cuya principal ventaja es la capacidad de disolver el aceite. Sin embargo, este solvente tiene como inconveniente su grado de inflamabilidad y toxicidad (Wakelyn y Wan, 2005). Los disolventes alcohólicos como el etanol, metanol, acetona e isopropanol son una alternativa al hexano para la extracción de los FFA de los aceites vegetales (Johnson y Lusas, 1983; Tir et al., 2012; Turkay y Civelekoglu, 1991).

Pina y Meirelles (2000) estudiaron la desacidificación del aceite de maíz mediante una extracción líquido-líquido, utilizando como disolvente etanol diluido con un 6 % de agua. El resultado demostró que se puede obtener un aceite refinado con un contenido en FFA menor del 0,3 % a través de la extracción líquido-líquido a temperatura y presión atmosférica con disolvente, siempre y cuando el aceite de entrada no tenga un porcentaje de FFA mayor al 3,5 % y que la pérdida de aceite neutro era menor al 5 % en peso.

En general, la extracción por alcohol para la desacidificación necesita una gran cantidad de disolvente y muchas etapas de extracción debido a la limitada solubilidad de los FFA en el alcohol (Pina y Meirelles, 2000; Turkay y Civelekoglu 1991). Además, aunque la solubilidad de los ácidos grasos y de los triglicéridos es diferente con cada uno de los disolventes, no se ha podido lograr una separación completa, debido a la baja solubilidad de los triglicéridos, que aumenta en proporción directa a su contenido de FFA, por lo que, al final, provoca una pérdida del aceite neutro.

1.4.6. Extracción mediante fluido supercrítico

La extracción mediante un fluido supercrítico se define como aquella extracción con un disolvente forzado a unas condiciones de temperatura y presión superior o cerca a la de su punto crítico. Bajo estas condiciones el disolvente posee características tanto de gas y de líquido, y, posee propiedades como una alta difusividad y una baja viscosidad, lo que permite realizar una extracción más rápida. Además, los fluidos supercríticos permiten la modificación de su solubilidad, con un ligero cambio en su presión y/o su temperatura.

Algunos de los disolventes más utilizados en este proceso, son el etileno, el dióxido de carbono, propano, óxido nitroso y nitrógeno, siendo el dióxido de carbono el más común ya que posee una serie de propiedades deseables y atractivas sobre los disolventes orgánicos utilizados en otros procesos, como son; una baja toxicidad, seguridad, la facilidad de separación, el bajo coste, la facilidad para conseguir sus condiciones críticas y la disponibilidad (Bartle y Clifford, 1992).

Los ácidos grasos son más solubles en el CO₂ que los triglicéridos a determinadas temperaturas y presiones. Brunetti et al. (1989) investigaron la desacidificación de aceite de alta acidez con CO₂ a presiones de 20 MPa y 30 MPa, y temperaturas de 40 °C y 60 °C, y, llegaron a la conclusión de que el porcentaje de

reducción era mayor a 20 MPa y 60 °C y, aumentaba a medida que disminuía la concentración de FFA del aceite.

Ooi et al. (1996) demostraron que el aceite de palma crudo podía procesarse mediante la extracción de fluido supercrítico con CO₂ en continuo. El aceite obtenido del proceso contenía menos del 0,1 % de FFA y la solubilidad del aceite en el CO₂ aumentaba con la presión.

Este método posee importantes ventajas como que se trata de una extracción rápida que se puede realizar a bajas temperaturas y con un disolvente inerte, pero se trata de una tecnología de alto coste, por lo tanto, se recomienda utilizarse para desacidificar aceites y grasas con un alto porcentaje inicial de FFA, y cuando se necesite obtener una alta pureza y calidad de los componentes extraídos (Bhosle et al., 2005).

1.4.7. Tecnología de membranas

El proceso de membrana es un proceso notablemente sencillo que ofrece muchas ventajas sobre los procesos convencionales: bajo consumo de energía, funcionamiento a temperatura ambiente, sin necesidad de adición de productos químicos, y retención de nutrientes y otros componentes deseables. Debido a las enormes posibilidades de ahorro de energía y al potencial de mejora de la calidad del aceite, el aceite comestible se ha convertido en una de las principales áreas de aplicación de las membranas (Bhosle y Subramaniam, 2004). El peso molecular de los ácidos grasos es <300 Da (unidad de masa atómica o Dalton) y el de los triglicéridos es >800 Da, por lo que el proceso ideal utilizaría una membrana hidrofóbica con poros tan precisos que pudieran separar eficazmente los FFA de los triglicéridos (Raman et al., 1994).

Keurentjes et al. (1991) estudiaron la combinación de una membrana hidrofóbica en serie con una membrana hidrofílica para la eliminación de los FFA. En primer lugar, se añadió hidróxido de sodio acuoso para formar sales de sodio de los ácidos grasos y posteriormente se añadió isopropanol para formar un sistema de dos líquidos inmiscibles. Por tanto, por un lado se obtuvo el agua, el isopropanol y los jabones, y por otro, el aceite con una cantidad mínima de isopropanol. Sin embargo, no se presentaron datos que demuestren que se puede producir aceite libre de FFA mediante este modelo.

Keurentjes et al. (1992) utilizaron una membrana de ultrafiltración de fibra hueca para extraer los FFA del aceite utilizando 1,2-butanediol como extractor. La fase del aceite circulaba por dentro de las fibras y el butanodiol por fuera de las fibras. Las

membranas se pudieron utilizar con éxito, pero la superficie de la membrana necesaria para la extracción de los FFA era relativamente alta, por lo que no se trata de un modelo viable.

La separación de los FFA del aceite se ha intentado en disolventes como el hexano y la acetona. Se observó una separación parcial de los ácidos grasos en hexano cuando se utilizó la membrana de nanofiltración (Raman et al., 1996). Este proceso de desacidificación logró obtener una reducción del 40% en la concentración de FFA y de una reducción superior al 50% en la energía en un aceite modelo que contiene un 20% de aceite de soja con un 2% de FFA.

Sen Gupta (1977) estudió la desacidificación utilizando membranas de ultrafiltración (UF). Concluyó que para el caso de los aceites con bajos FFA y altas concentraciones de fosfolípidos, como lo son los aceites de soja y colza, los aceites se podían neutralizar directamente con amoníaco y luego ultrafiltrarlo. Sin embargo, para aquellos aceites que contienen bajas cantidades de fosfolípidos (por ejemplo, el aceite de pescado), se añadió lecitina a la mezcla antes de la filtración. Casi ninguno de los fosfolípidos permeó a través de la membrana de UF y más del 90% de los FFA fueron rechazados.

Kumar y Bhowmick (1996) investigaron la desacidificación llevando a cabo la extracción de los triglicéridos y ácidos grasos con etanol. Los extractos fueron tratados a través de las membranas, a una temperatura de 50-70°C, de polisulfona, poliamida y acetato de celulosa. Observaron que, no solamente la presencia de ácidos grasos en la alimentación, sino que la presencia de componentes polares, como lo son los monoglicéridos y los diglicéridos, juegan un papel importante en la separación. Los triglicéridos, a temperatura ambiente, presentan una baja solubilidad en el etanol, por lo que la fase extracto obtenida de la extracción del alcohol presenta un alto contenido en FFA. Estos autores estudiaron la tecnología de membranas para la desacidificación del aceite de salvado de arroz y del aceite de cacahuete y concluyeron que las membranas de poliamida son más adecuadas para la separación de ácidos grasos y triglicéridos, lo que se puede deber a que estas son ligeramente menos hidrofílicas y menos propensas a la compactación.

1.4.8. Adsorción

La adsorción es otro método alternativo adecuado para reducir el contenido de los FFA en el aceite. Se trata de un método sencillo que se puede realizar a baja temperatura, además no necesita catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico que es necesario en la reacción de esterificación, ni el uso de reactivos adicionales como el alcohol, por tanto, los costes de las materias primas se reducen.

1.5. Adsorción como método alternativo a la reacción de esterificación en la producción de biodiésel

El fundamento de la adsorción consiste en la separación de una sustancia en una fase fluida y su acumulación en la superficie del adsorbente sólido. Se trata por tanto de un fenómeno interfacial entre un fluido y un sólido. Los adsorbentes sólidos necesitan áreas superficiales muy elevadas y una estructura porosa para que las moléculas de adsorbato (componente que se desea eliminar) puedan acceder a los sitios activos (Vilarrasa, E., 2014).

El fluido a tratar, que posee una concentración constante de adsorbato, pasa por el lecho donde se encuentra el adsorbente. El adsorbato se va quedando impregnado en el adsorbente, por lo que su capacidad de adsorción va disminuyendo, hasta que este se satura completamente, esto se le conoce como punto de ruptura, y el tiempo en el que tarda de alcanzar este punto como tiempo de ruptura. En este momento, la concentración a la salida va a ser la misma que la concentración a la entrada o incluso superior, ya que el adsorbente puede llegar a desadsorber el componente que se ha acumulado en su superficie.

Este tratamiento permite reducir las pérdidas de aceite neutro y la formación de jabón en la producción de biodiésel. Recientemente, hay diferentes estudios que investigan la adsorción de los FFA mediante silicato de magnesio, resinas iónicas, nanopartículas y diferentes tipos de carbones activos.

1.6. Adsorbentes empleados para la desacidificación de aceites

A continuación, se describen los principales adsorbentes encontrados en bibliografía para la desacidificación de aceites. Entre los adsorbentes empleados se encuentran el silicato de magnesio, el carbón activo, etc.

1.6.1. *Silicato de magnesio*

Este adsorbente posee una superficie por una parte hidrofóbica y por otra hidrofílica, por lo que tiene la capacidad de adsorber materiales hidrofílicos como la glicerina, los monoglicéridos y los diglicéridos. Posee una gran capacidad de purificación de los aceites de fritura especialmente para los que se utilizan para la obtención de biodiésel.

Clowutimon et al. (2011) estudiaron la adsorción de los ácidos grasos libres presentes en el aceite de palma crudo a través de silicato de magnesio con varias proporciones de sílice y óxido de magnesio (SiO_2/MgO). El adsorbente lo prepararon a partir de una disolución de sulfato de magnesio precipitada junto con una disolución de silicato de sodio derivada de las cáscaras de arroz. La adsorción se llevó a cabo a 50 °C durante 1 hora con 1 gramo de adsorbente/50 gramos de aceite. Los resultados indicaron que el SiO_2/MgO preparado con una relación molar de 1,99:1 tenía la mayor capacidad de adsorción (185 mg/g) y a mayor cantidad de silicato de magnesio se reducía la capacidad de adsorción.

En un estudio similar, Assawasaengrat et al. (2015) investigaron la eficiencia de la adsorción variando las relaciones molares del SiO_2/MgO (0,31:1, 0,76:1, 2,04:1) y los gramos de adsorbente (1 g, 2 g, 3 g) a una temperatura de 60 °C durante 5 horas. Demostraron que para la relación de 2,04:1 y 3 g de adsorbente, se obtenía una eficiencia de eliminación de FFA del 77,39% y una capacidad de adsorción de 52,57 mg/g concluyendo que la eficacia de adsorción aumenta al aumentar el contenido de sílice en el silicato de magnesio.

1.6.2. *Resinas de intercambio iónico*

Se trata de un material sintético polimerizado y constituido de pequeñas esferas que permite el intercambio de los cationes y aniones. Este método, a escala industrial tiene diversas aplicaciones como la de purificación, tratamiento de aguas, análisis químico, etc., lo que permite ofrecer soluciones a diferentes problemas.

Maddikeri et al. (2012) investigaron el comportamiento de la adsorción de los ácidos grasos saturados (ácido esteárico) e insaturados (ácido oleico) sobre diferentes resinas poliméricas de intercambio iónico (Indion 810, Indion 850, Indion 860) en función de la temperatura y la concentración inicial del adsorbente. Estos autores observaron que el proceso de adsorción está controlado por la interacción entre el hidrógeno del grupo ácido y el par de electrones del grupo amino de las resinas. Concluyeron que el Indion 860 ofrece una mayor capacidad de adsorción en comparación con Indion 810 e Indion 850 y que se requieren 5 h de tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio.

Jamal y Boulanger (2010) estudiaron la cantidad de FFA del aceite de soja desgomado que pueden eliminar por adsorción mediante dos resinas (Amberlite MB-150 y Dowex Monosphere MR-450), con y sin la presencia de metanol. Comprobaron que la cantidad de ácido oleico eliminado es directamente proporcional a la carga de resina. La máxima eliminación ocurrió para la carga de resina más alta evaluada en este estudio (20 % de carga en peso del aceite). Las resinas Amberlite MB-150 y Dowex Monosphere MR-450 UPW dieron lugar a una eliminación del 98,0 % y 95,3 % de ácido oleico de la fracción de aceite de soja a las 8 h, respectivamente.

Díaz y Brito (2014) utilizaron una resina de intercambio aniónico Dowex 550A para estudiar la adsorción de FFA como paso previo a la transesterificación, en tres tipos de aceites distintos: aceite de girasol comercial, aceite de fritura y aceite de *Jatropha Curcas*. Concluyeron que la resina presenta una gran eficacia para la eliminación de los FFA.

1.6.3. Nanopartículas

Las nanopartículas magnéticas tienen bastante interés en los procesos de separación porque pueden recuperarse fácilmente, además se trata de un adsorbente no tóxico y de bajo coste.

Cano, M. et al (2012) estudiaron la adsorción de ácido oleico y otros FFA a partir de una disolución orgánica de hexano-etanol, utilizando nanopartículas magnéticas de Fe_2O_3 (MNP). Descubrieron que los MNP eliminaban los FFA de la disolución orgánica de forma eficiente y selectiva. El estudio del modelo de adsorción permitió demostrar una mayor rapidez del proceso de adsorción a temperatura ambiente alcanzando el equilibrio en menos de dos horas y que los MNP son capaces, en este tiempo, de eliminar el 85% de los FFA.

1.6.4. Carbón activo

Se trata de uno de los adsorbentes más utilizado y común en aplicaciones industriales como, por ejemplo, depuración de agua y de aire, eliminación de olores, almacenamiento de gases, etc. El carbón activo se consigue calcinando materiales ricos en carbón como madera o diferentes biomásas.

La bentonita se trata de un buen adsorbente para especies orgánicas ya que presenta una elevada superficie específica, alta porosidad y actividad superficial (Alemdaroglu et al., 2003). Demirbas et al. (2006) estudiaron la adsorción del ácido esteárico en la bentonita a tres temperaturas diferentes (298 K, 308 K y 318 K). Concluyeron que la capacidad de adsorción de la bentonita disminuye con el aumento de la temperatura. Además, los resultados experimentales mostraron que la bentonita es un adsorbente eficiente a temperatura ambiente.

La caolinita no tratada, fue investigada por Sari y Ipýldak (2006) para la adsorción de ácido esteárico a las temperaturas de 25 °C, 35 °C y 45 °C. Los experimentos de adsorción realizados indicaron que la capacidad de adsorción de caolinita es espontánea y exotérmica, y disminuía con el aumento de la temperatura, por lo que demostraron que la caolinita utilizada en este estudio es un adsorbente adecuado para la adsorción de ácido esteárico, y, al igual que la bentonita, a temperatura ambiente.

La montmorillonita es otro adsorbente estudiado por Freitas et al. (2009). Estos autores investigaron la adsorción de ácidos grasos a 25 °C durante 1 hora. A través del parámetro de equilibrio, demostraron que la montmorillonita es un buen adsorbente para los distintos ácidos estudiados (ácido cáprico, láurico, mirístico, palmítico y esterárico) y que la adsorción de los ácidos grasos libres sigue la isoterma de Langmüir.

Por otra parte, la obtención de los aceites para la producción de combustibles a partir de las semillas procedentes de cultivos energéticos es una tendencia que ha ido evolucionando en los últimos años, pero el gran problema es la cantidad de residuos generados por las cáscaras de las semillas ya que poseen un alto contenido en celulosa y lignina que dificulta la degradación o su digestión. Por lo que, Díaz et al. (2020), estudiaron la adsorción de los FFA de aceites obtenidos de la extracción de las semillas de *Jatropha Curcas* y *Pongamia pinnata*, utilizando como adsorbentes el carbón vegetal obtenido de las cáscaras de ambas semillas. Comparando los resultados obtenidos pudieron concluir que el carbón vegetal a partir de las cáscaras de *Pongamia Pinnata*, se trata de un adsorbente viable para la eliminación de FFA para aceites no comestibles,

ya que para un aceite de acidez inicial de 10,5 mg KOH/g, durante 150 minutos, se obtiene una capacidad de adsorción de 526,7 mg/g y un porcentaje de reducción del 77,3 %.

El uso de las cáscaras de semillas permite tener un sistema de producción cerrado, donde los residuos se utilizan y se mantienen en un bucle de producción y uso (Díaz et al., 2020). Por lo que el uso de estas semillas no solo es una alternativa viable para sintetizar carbón vegetal con el fin de la eliminación o reducción de los FFA de los aceites provenientes de los cultivos energéticos, sino que además permite favorecer la economía circular de los gobiernos y la sociedad, al reducir tanto las materias primas como la producción de desechos, protegiendo el medio ambiente y, así, previniendo la contaminación y facilitando el desarrollo sostenible.

1.7. Objetivo

El objetivo de este trabajo es el estudio de la adsorción de ácidos grasos libres, como alternativa al proceso de esterificación, sobre carbones activos sintetizados a partir de las cáscaras de las semillas del cultivo energético de la *Pongamia Pinnata*, mediante un lecho fijo. Se estudiará la reducción de los ácidos grasos libres y la capacidad de adsorción del adsorbente para la desacidificación del aceite, además de evaluar el efecto de varias condiciones experimentales como son la temperatura, el índice de acidez inicial y la cantidad de adsorbente empleado, a través de la metodología superficie-respuesta, haciendo uso del diseño Box-Behnken (BBD).

2. Materiales y métodos

A continuación, se describen los materiales y los métodos empleados durante el desarrollo de este trabajo.

2.1. Materias primas

En este estudio se emplearon dos tipos de aceite: un aceite de fritura con un índice de acidez inicial de 4,23 mg KOH/ g de aceite y un aceite simulado obtenido a partir de un aceite de girasol comercial al que se le añadió ácido oleico (Labrem) para conseguir el contenido de ácidos grasos libres deseado.

2.2. Adsorbente

En este trabajo se empleó carbón obtenido a partir de cáscaras de *Pongamia Pinnata* como adsorbente para la eliminación de FFA presente en los aceites.

Este adsorbente fue seleccionado de un trabajo previo realizado por el grupo de investigación de “Catálisis Heterogénea” de la Universidad de La Laguna denominado “Valorization of energy crop shells as potential green adsorbents for free fatty acid removal oils for biodiesel production” (Díaz et al., 2020). De los seis materiales sintetizados y probados como adsorbentes para la desacidificación del aceite, el mencionado anteriormente mostró la mayor capacidad de adsorción de FFA.

2.2.1 Síntesis del adsorbente

Para preparar el adsorbente, las cáscaras de las semillas de *Pongamia Pinnata* se trituraron en un molino de bolas (Pulverisette 6 de la marca Fritsch), durante un total de 30 minutos. Después de triturar perfectamente las cáscaras, se carbonizaron en una mufla (Thermo Scientific Heraeus) en presencia de aire durante 10 horas a 500 °C.

El material obtenido se tamizó y se seleccionó la fracción con un tamaño de partícula inferior a las 400 µm. En la figura 2.1 se muestra el aspecto del adsorbente obtenido.



Figura 2.1. Adsorbente obtenido a partir de las cáscaras de *Pongamia Pinnata*.

Según Díaz et al. (2020) este adsorbente presentó una superficie BET de 2,46 m²/g, un volumen de poro de 0,004 cm³/g y un diámetro medio de poro de 6,07 nm.

2.3. Instalación experimental

Antes de proceder al estudio de la adsorción de FFA en continuo, se realizó un experimento previo en discontinuo con el fin de corroborar la capacidad de adsorción del carbón sintetizado según el procedimiento llevado a cabo por Díaz et al. (2020).

A continuación, se describe la instalación utilizada para la operación en discontinuo y en continuo.

2.3.1. Sistema en discontinuo

En la figura 2.2 se muestra un diagrama del equipo experimental empleado en la operación en discontinuo. El sistema consta de una placa agitadora sobre la que se dispone un vaso de precipitado, en el que se introducirá el aceite y el adsorbente.

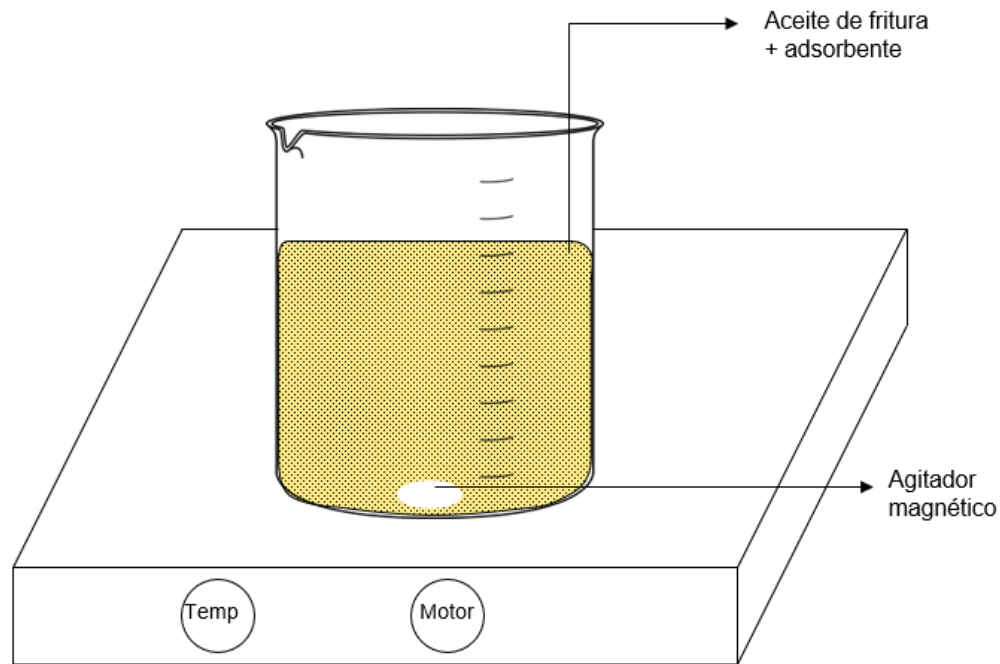


Figura 2.2. Diagrama del equipo experimental para la adsorción del sistema discontinuo.

2.3.2. Sistema en continuo

En la figura 2.3 se muestra un diagrama del equipo empleado en el modo de operación continua con sus elementos. El sistema consta de un tanque, donde se introduce el aceite a desacidificar, con un agitador digital, modelo Stirrer DLS de la marca VELP Scientifica, en funcionamiento durante todo el experimento, a unas 400 revoluciones por minuto (rpm), para mantener la disolución en todo momento bien homogeneizada. Además, consta de una bomba peristáltica (Pumpdrive 5101 de SP standard) utilizada para impulsar el aceite hacia el lecho con un caudal de 1mL/min. El aceite entra por la parte inferior del lecho y las muestras del aceite, tras pasar por el adsorbente, se recogen en una probeta de 10 mL, por la parte superior para posteriormente ser analizada.

Tanto el tanque como el lecho presentan un encamisado por donde circula agua de refrigeración, que permite mantener la temperatura constante. El agua de refrigeración se controlaba a través de un baño termostatzado (HMT 200).

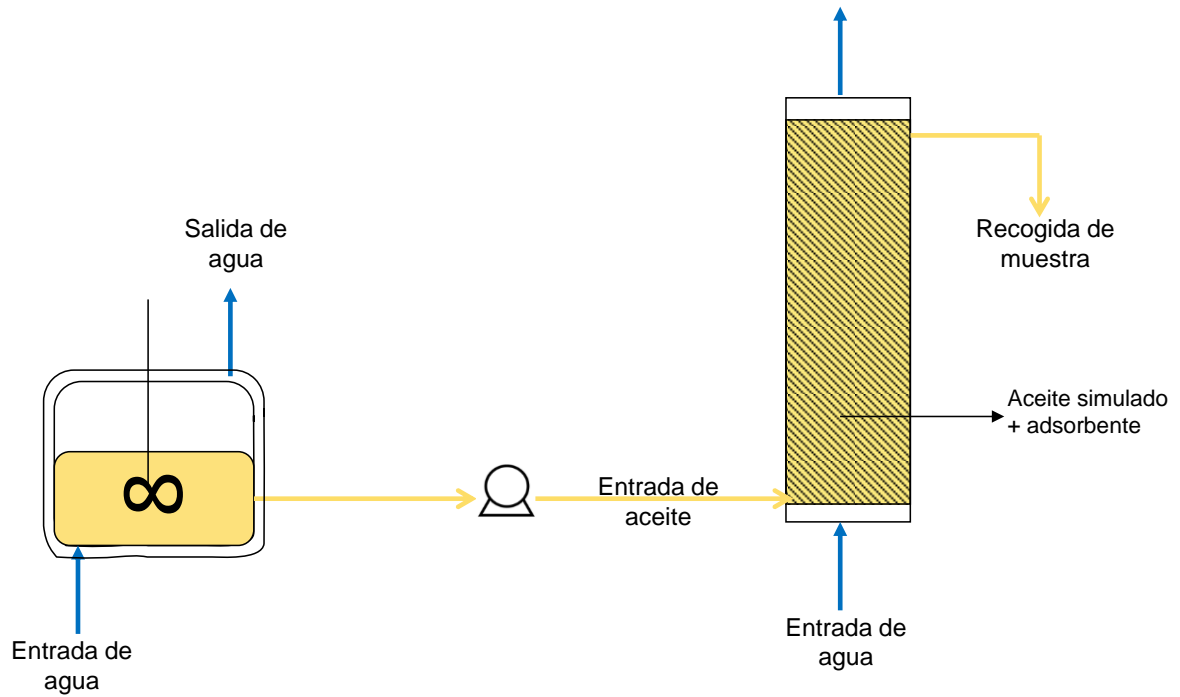


Figura 2.3. Diagrama del equipo experimental para la adsorción del sistema continuo.

En la figura 2.4 se muestra una fotografía del sistema empleado en los experimentos realizadas de forma continua.



Figura 2.4. Equipo experimental para la adsorción del sistema continuo.

2.4. Procedimiento experimental

A continuación, se detalla el procedimiento seguido en cada uno de los modos de operación.

2.4.1 Sistema discontinuo

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos por Díaz et al. (2020) en el estudio de “Valorization of energy crop shells as potential green adsorbents for free fatty acid removal oils for biodiesel production” se llevó a cabo la adsorción en modo discontinuo.

En primer lugar, se pesaron 10 g de aceite de fritura con una acidez inicial de 4,23 mg KOH/ g y 1 g de adsorbente, y se mezclaron con un agitador magnético durante aproximadamente 150 minutos, a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo establecido, la mezcla se centrifugó durante media hora. Cuando el aceite se separó del adsorbente, se tomó una muestra de aceite y se determinó su índice de acidez según el procedimiento descrito en el apartado 2.5.

2.4.2 Sistema continuo

Los experimentos de adsorción en continuo se realizaron de la siguiente manera. En primer lugar, se preparó la disolución del aceite simulado, con el aceite de girasol y el ácido oleico, y se pesaron los gramos de adsorbente necesarios. A continuación, se añadió en el tanque el aceite simulado y se encendió el agitador a unos 400 rpm. Se preparó el lecho introduciendo lana de vidrio en la parte inferior, luego el adsorbente, y de nuevo, lana de vidrio para evitar pérdidas del adsorbente con el paso del aceite. Luego, se le conectaron las mangueras de refrigeración. Antes de comenzar cada uno de los experimentos, se ajustó la temperatura de trabajo y se esperó a que se estabilizara.

Para iniciar el experimento, se activó la bomba, que permite el paso del aceite, a través del lecho. Las muestras de aceite desacidificado se recogen a la salida en probetas de 10 mL y se apuntaba el tiempo que tardaba en llenarse.

Por cada experimento, se toman unas 10 muestras, y se centrifugaron para eliminar cualquier resto de adsorbente que se pudiera haber arrastrado durante la operación. Tras centrifugar las muestras, se midió el índice de acidez de cada una de ellas según el procedimiento descrito en el apartado 2.5.

Al acabar cada experimento, se desconectó el lecho del sistema para poder lavarlo y se vaciaba el tanque, que se llenaba con otro aceite para comenzar otro experimento en distintas condiciones iniciales.

2.5. Determinación del índice de acidez

El índice de acidez (IA) se define como el número de miligramos de hidróxido potásico necesario para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de aceite. La determinación se realiza de acuerdo a la norma europea UNE-EN-14104.

La determinación se basa en disolver una porción de la muestra a analizar en un disolvente mixto, una disolución de dietiléter y etanol al 95% mezclado en proporción 1+1 en volumen (500mL de dietiléter + 500mL etanol), y se valora con una disolución diluida de KOH, utilizando como indicador la fenolftaleína para conocer el punto final de la valoración.

El procedimiento que se siguió para la valoración del índice de acidez es la siguiente: primero se pesaron 5 g de muestra y se introdujeron en un matraz de 100 mL. A continuación, se disolvieron en 25 mL de la disolución de dietiléter y etanol y se le añadieron 5-6 gotas de fenolftaleína. Se valoró la mezcla con la disolución de KOH, manteniendo la mezcla en continua agitación hasta alcanzar el punto de equivalencia, que ocurre cuando una sola gota de la disolución de KOH provoca un cambio de color evidente y que persista durante más de 15 segundos.

El índice de acidez se determinó a partir de la ecuación 2.1:

$$IA \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ de muestra}} \right) = \frac{56,1 \times V \text{ (mL)} \times C \left(\frac{mol}{L} \right)}{m \text{ (g)}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde el 56,1 es la masa molecular del hidróxido potásico, V es el volumen de disolución de hidróxido potásico empleado para alcanzar el punto de equivalencia, C es a concentración de la disolución de hidróxido potásico, que en este caso se utilizó con una concentración de 0,1 mol/l, y por último m el peso de la muestra, en gramos.

2.6. Porcentaje de reducción de FFA

En este trabajo también se ha determinado el porcentaje de reducción de FFA definido como la cantidad de FFA que han sido eliminados con respecto a la cantidad de FFA inicial. Para su determinación se empleó la ecuación 2.2:

$$\% \text{ Reducción FFA} = \frac{IA_0 - IA_f}{IA_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde IA_0 es el índice de acidez inicial del aceite y IA_f es el índice de acidez del mismo después de ser sometido al proceso de adsorción.

2.7. Capacidad de adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción del carbón se utilizó la siguiente ecuación 2.3:

$$q_t = (C_0 - C_f) \times \frac{V_{aceite}}{m_{ads}} \quad \left[\frac{\text{mgFFA}}{100 \text{ g aceite}} \right] \quad \text{Ec. 2.3}$$

Si se tiene en cuenta que el porcentaje de FFA viene dado por la ecuación 2.4 y el volumen de aceite por la ecuación 2.5:

$$\% \text{ FFA} = 0,5 \times IA \quad \left[\frac{\text{gFFA}}{100 \text{ g aceite}} \right] \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$V_{aceite} = Q_{aceite} \times t \quad [L] \quad \text{Ec. 2.5}$$

Entonces la capacidad de adsorción a un tiempo "t" (q_t) viene dada por la ecuación 2.6:

$$q_t = \frac{Q_{aceite} \times t \times 5 \times \rho_{aceite} \times (IA_0 - IA_f)}{m_{ads}} \quad \left[\frac{\text{mgFFA}}{100 \text{ g aceite}} \right] \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde:

- Q_{aceite} es el caudal de paso del aceite por el adsorbente. En este estudio se fijó a 1 mL/min.
- t es el tiempo en el que el aceite está en contacto con el adsorbente, es decir el tiempo de residencia.
- IA_0 y IA_f es el índice de acidez inicial y final respectivamente.
- ρ_{aceite} es la densidad del aceite, que toma el valor de 875 g/L.
- m_{ads} es la masa de adsorbente que se utiliza en cada experimento.

2.8. Experimentos realizados/condiciones de adsorción

En este trabajo se utilizó la metodología superficie respuesta (MSR) por tratarse de una rama importante del diseño experimental en el desarrollo de nuevos procesos, en la optimización de su rendimiento y en la mejora del diseño y formulación de nuevos productos. Concretamente, se utilizó la metodología superficie de respuesta basada en un diseño Box-Behnken (BBD) de tres niveles y tres factores, para evaluar el efecto de los factores y su interacción sobre la respuesta del sistema.

La MSR consta de tres pasos: diseño de los experimentos, modelización de la superficie-respuesta y optimización de las variables de respuesta. En este trabajo las variables respuestas investigadas son el porcentaje máximo de reducción de los FFA (% máx. de reducción de FFA) y la capacidad máxima de adsorción (q máx. de adsorción).

Se eligió el diseño BBD basado la MSR por ser el diseño más efectivo que el resto de diseños MSR (como los diseños factoriales completos y diseño compuesto central), y porque requiere un menor conjunto de datos experimentales para el caso de tres variables independientes (Chueluecha et al., 2017; Ferreira et al., 2007).

En este estudio, las tres variables principales que afectan a la adsorción de los FFA y, por lo tanto, se escogieron como variables de investigación: la temperatura (X_1), la cantidad de adsorbente (X_2) y el índice de acidez inicial del adsorbente (X_3). Para cada variable se aplicaron tres niveles, el bajo (-1), el medio (0) y el alto (+1). La tabla 2.1 resume las variables independientes y dependientes que se usaron para la realización de los experimentos, así como los rangos y los niveles que toman cada de una de las variables dependientes.

Tabla 2.1. Variables con sus rangos y niveles para cada variable de respuesta en BBD.

		Símbolo	Nivel de los factores		
			-1	0	1
Variables independientes (factores)	T (°C)	X ₁	25	35	45
	m _{ads} (g)	X ₂	1	1,5	2
	IA _o (mg KOH/g)	X ₃	2	6,5	11
Variables dependientes	Reducción FFA _{máx} (%)	Y ₁	Optimizar		
	q _t (mg/g)	Y ₂			

Los resultados se analizaron estadísticamente utilizando Statgraphics Centurion XVI, versión 16.1.18 (StatPonit Technologies, Inc.).

En primer lugar, se estimó la relación entre las tres variables independientes (X₁, X₂ y X₃) y las respuestas de las variables dependientes (Reducción de FFA_{máx}, Y₁, y q máx. de adsorción, Y₂) mediante un modelo de regresión múltiple. Concretamente, la relación entre todas las variables se expresó mediante el modelo de regresión polinómica que se muestra en la ecuación 2.7.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde Y es la variable de respuesta (Y₁ o Y₂), X_i y X_j son las diferentes variables independientes, β_i, β_{ii} y β_{ij}, son los coeficientes lineales, los coeficientes al cuadrado y los coeficientes de interacción, respectivamente y β₀ es el parámetro de intercepción. Esta ecuación permite visualizar los efectos de cada parámetro y sus interacciones en la respuesta, ya que un signo positivo delante de los términos indica un efecto sinérgico, mientras que un signo negativo indica un efecto antagónico (Liu et al., 2016).

Para evaluar la calidad de la ecuación del modelo se aplicó el análisis de la varianza, también conocido como análisis ANOVA. Este análisis además de la significación y la adecuación del modelo de regresión, permite conocer el efecto de los

términos individuales significativos y su interacción en la variable de respuesta (Wu et al., 2016). Este estudio también proporciona el valor p , el cual se utiliza como una herramienta para comprobar la significación de cada coeficiente; cuanto menor sea el valor p , más significativo será el coeficiente correspondiente. La significación de la ecuación del modelo se evaluó estadísticamente calculando el valor p con un nivel de significación del 95% ($p < 0,05$). La bondad del ajuste del modelo se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R_{Adj}^2), y la buena reproducibilidad de los datos experimentales se determinó mediante el error puro (Fan et al., 2015).

Los efectos individuales de las variables, así como sus interacciones y los efectos cuadráticos se pueden analizar a través del diagrama de Pareto.

Para poder visualizar las relaciones entre las variables respuestas y las variables independientes, se generaron perfiles de superficie de respuesta en 3D y gráficos de contorno de la ecuación de regresión polinómica ajustada.

3. Resultados y discusión

En este apartado se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo.

3.1. Adsorción de ácidos grasos libres en modo discontinuo

Tal y como se comentó en la parte experimental de este trabajo, previo al estudio de la adsorción de FFA en modo continuo, se llevó a cabo un estudio en modo discontinuo para evaluar y corroborar la capacidad de adsorción del material sintetizado. Para ello se sometió al aceite de fritura al proceso de adsorción; Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados experimento previo.

IA_o (mg KOH/g)	4,23
IA_f (mg KOH/g)	1,42
Reducción FFA (%)	66,43
q_t (mg/g)	140,5

Se observó una reducción en el índice de acidez del aceite de fritura del 66,43%, estando de acuerdo con los valores obtenidos por Díaz et al. (2020).

3.2. Adsorción de ácidos grasos libres en modo continuo

Una vez evaluada la capacidad de adsorción del material sintetizado se procedió al estudio del proceso en forma continua. En primer lugar, se realizó el diseño experimental.

3.2.1. Diseño experimental

De acuerdo con el diseño BBD, se realizaron un total 15 experimentos, con tres réplicas en el punto central y en orden aleatorio. El diseño de la matriz de los experimentos se muestra en la siguiente tabla 3.2.

Tabla 3.2. Matriz del diseño experimental Box-Behnken

Experimento	T (°C)	m _{ads} (g)	IA _o (mg KOH/g)
1	45	2	6,5
2	25	1,5	2
3	25	2	6,5
4	35	2	2
5	35	1	2
6	25	1,5	11
7	45	1,5	11
8	35	1	11
9	45	1	6,5
10	45	1,5	2
11	25	1	6,5
12	35	2	11
13	35	1,5	6,5
14	35	1,5	6,5
15	35	1,5	6,5

Se realizaron los 15 experimentos y, por cada uno de ellos, se determinó el porcentaje de reducción de contenido de FFA y la capacidad de adsorción según las ecuaciones 2.2 y 2.6 respectivamente.

3.2.2. Reducción del contenido de ácidos grasos libres y capacidad de adsorción

La variación de la reducción de ácidos grasos libres con el tiempo para cada uno de los 15 experimentos de la tabla 3.2, así como la variación de la capacidad de adsorción con el tiempo se muestran en las figuras 3.1-3.15. Además, los valores de todos los resultados experimentales obtenidos se recogen en las tablas A1-A15, Anexo 1.

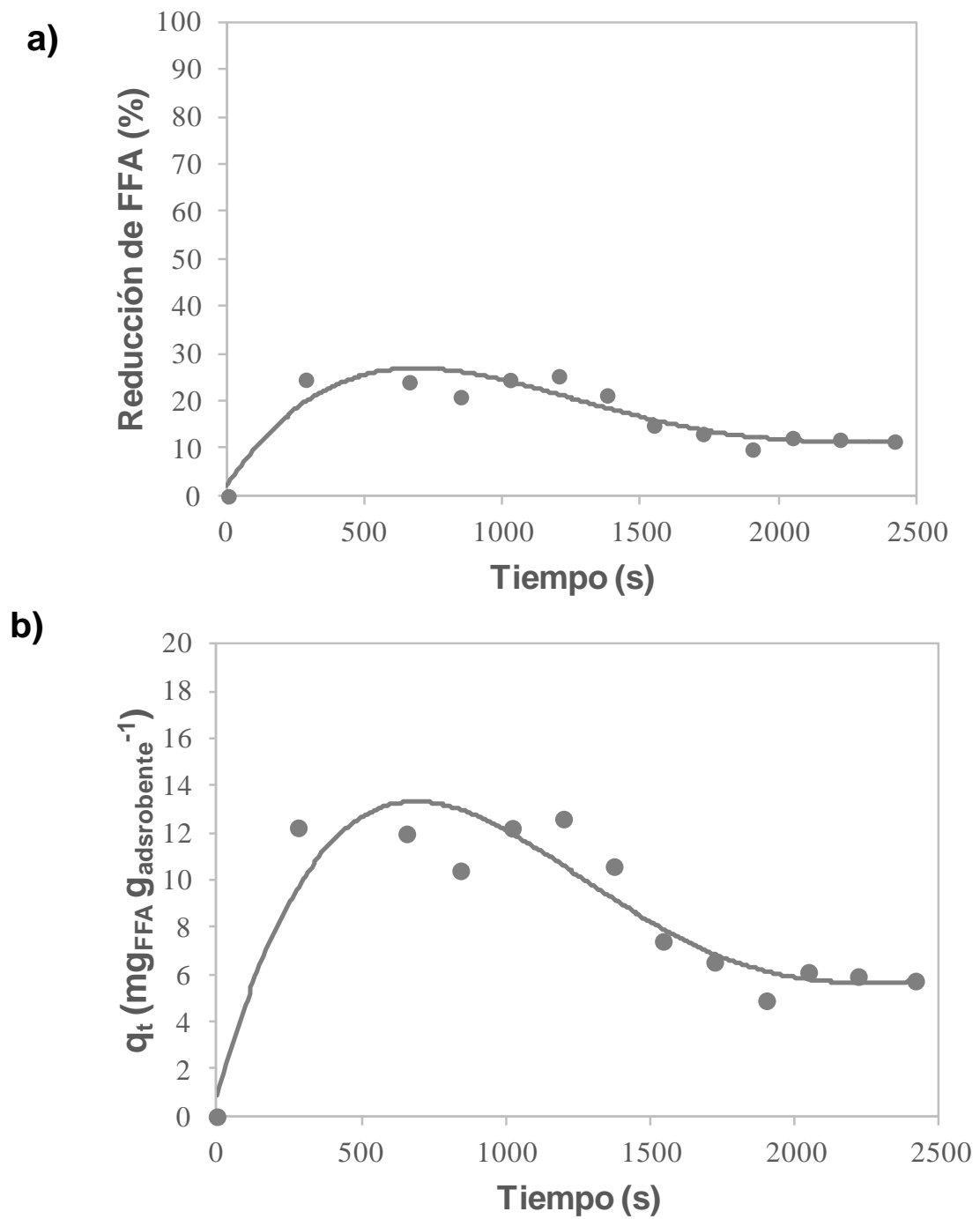


Figura 3.1. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 1 ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=2\text{ g}$, $IA_0=6,5\text{ mg KOH/g}$).

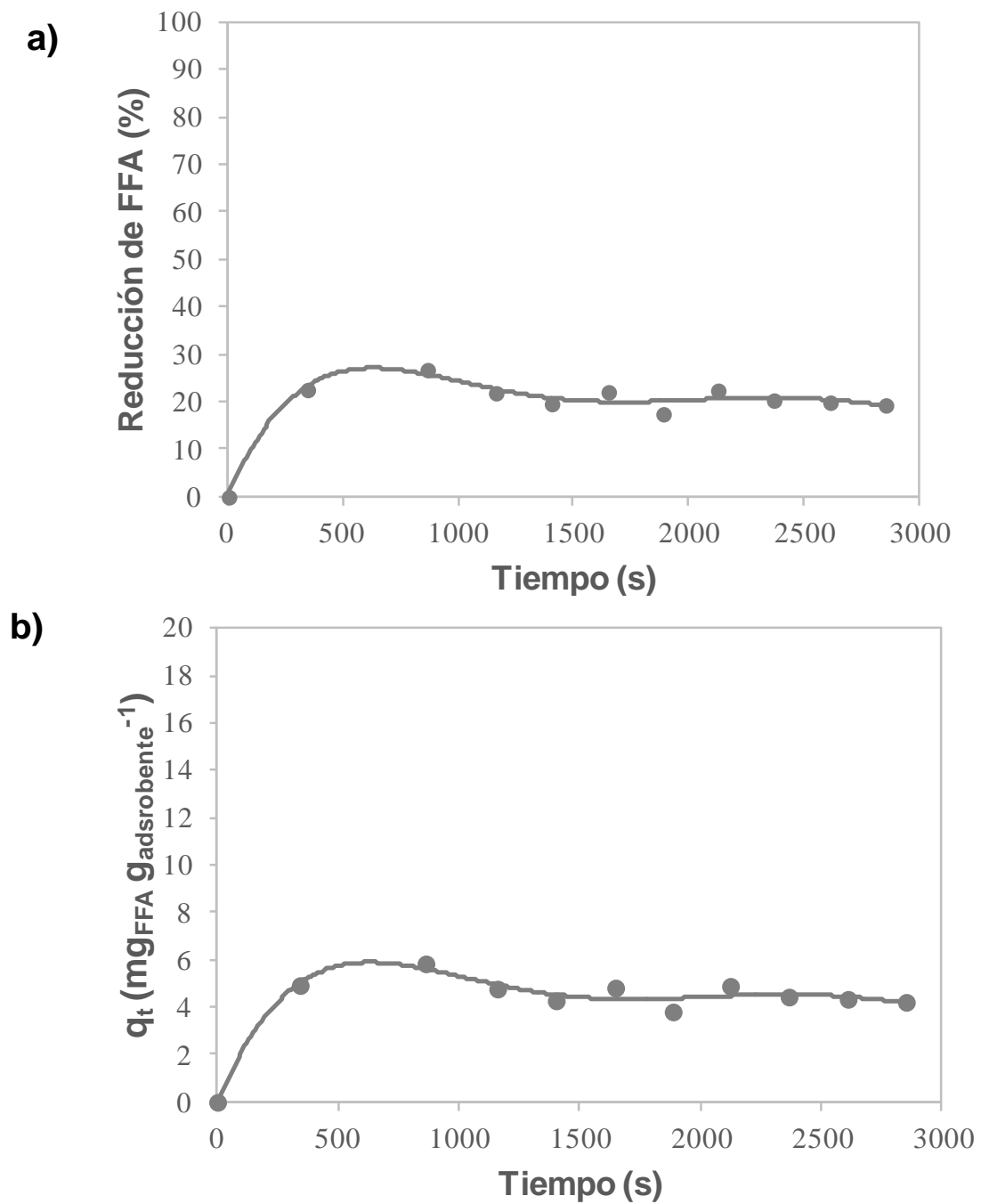


Figura 3.2. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 2 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}= 1,5\text{ g}$, $IA_o= 2\text{ mg KOH/g}$).

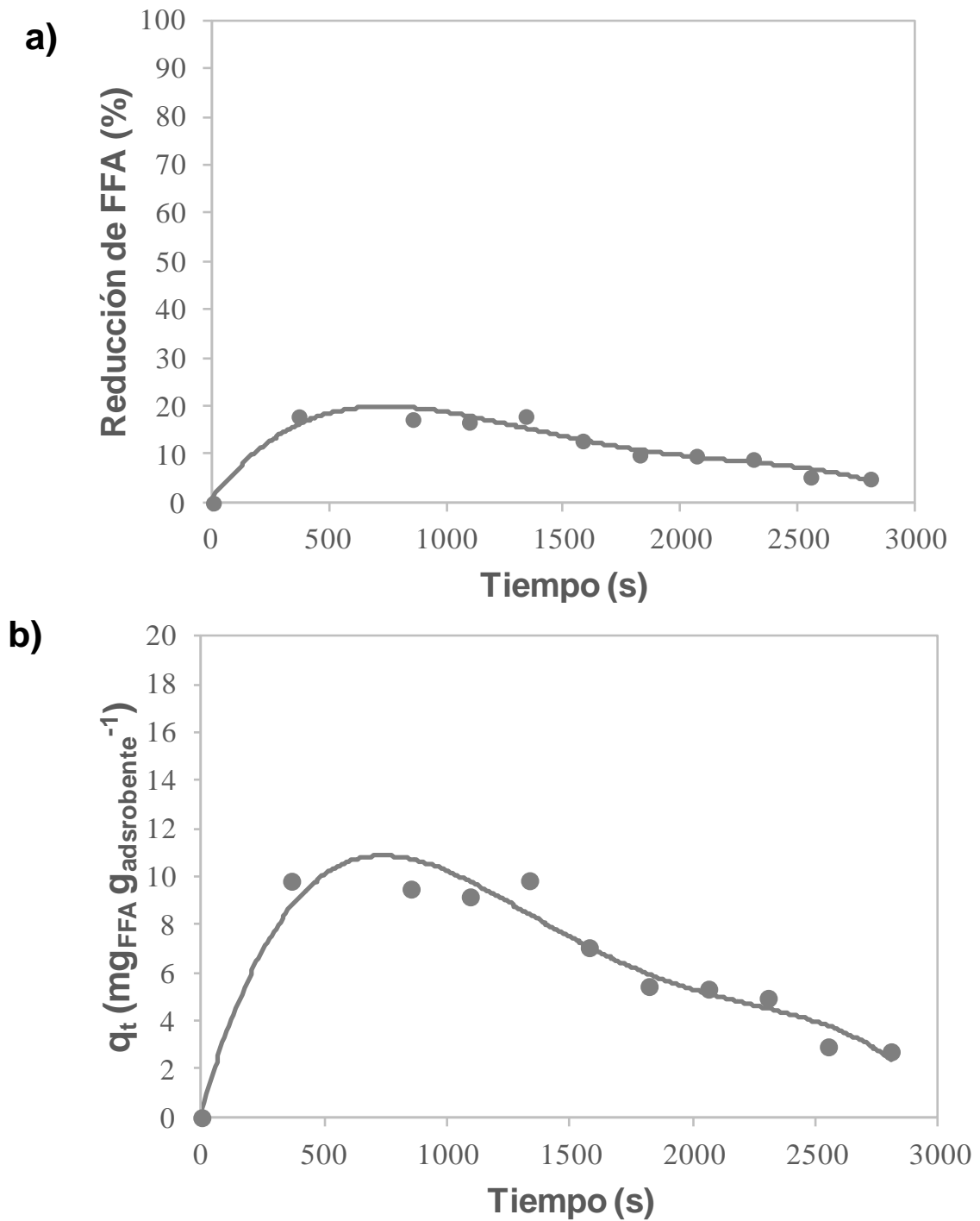


Figura 3.3. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 3 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=2\text{ g}$, $IA_0=6,5\text{ mg KOH/g}$).

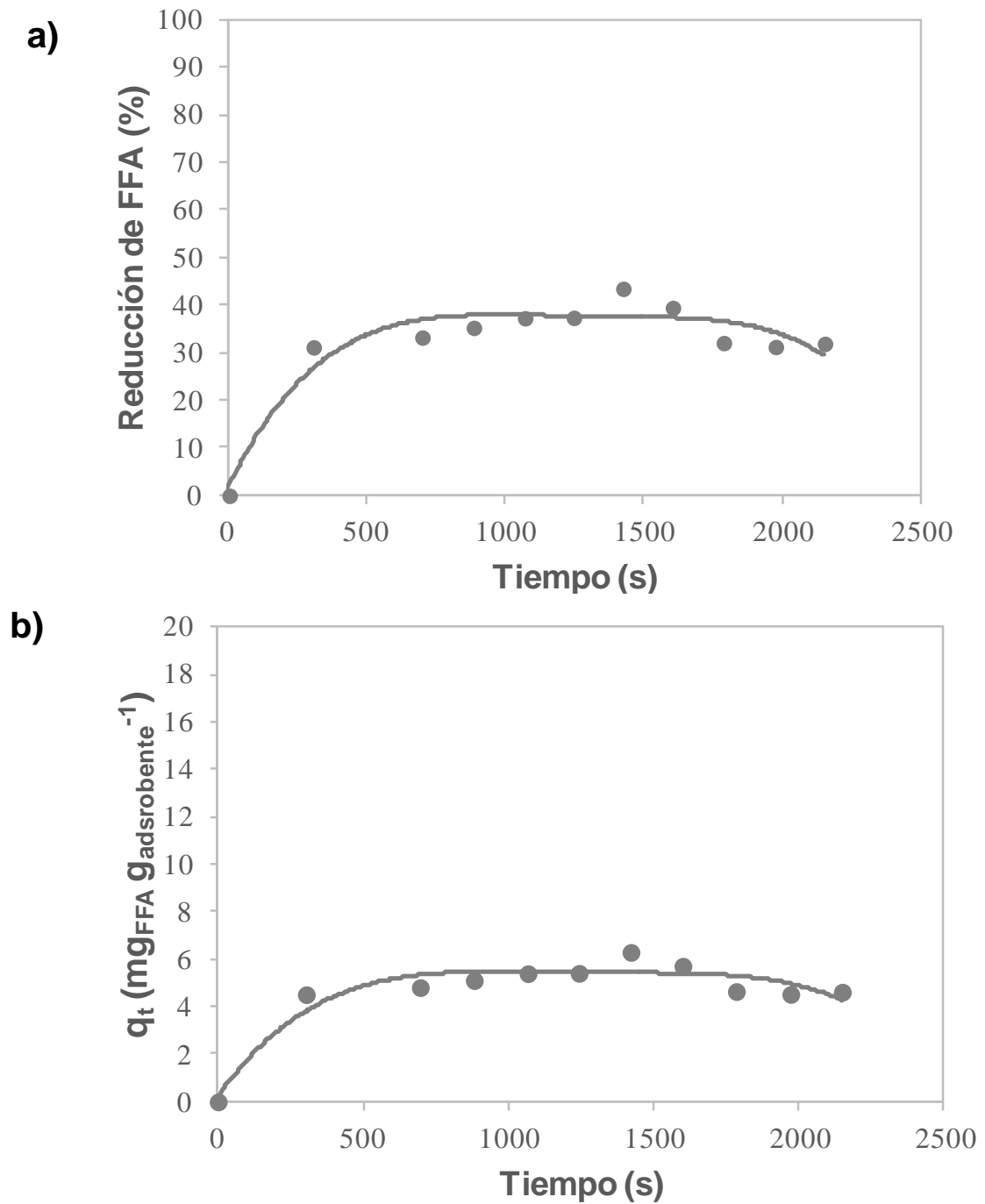


Figura 3.4. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 4 ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=2\text{ g}$, $IA_0=2\text{ mg KOH/g}$).

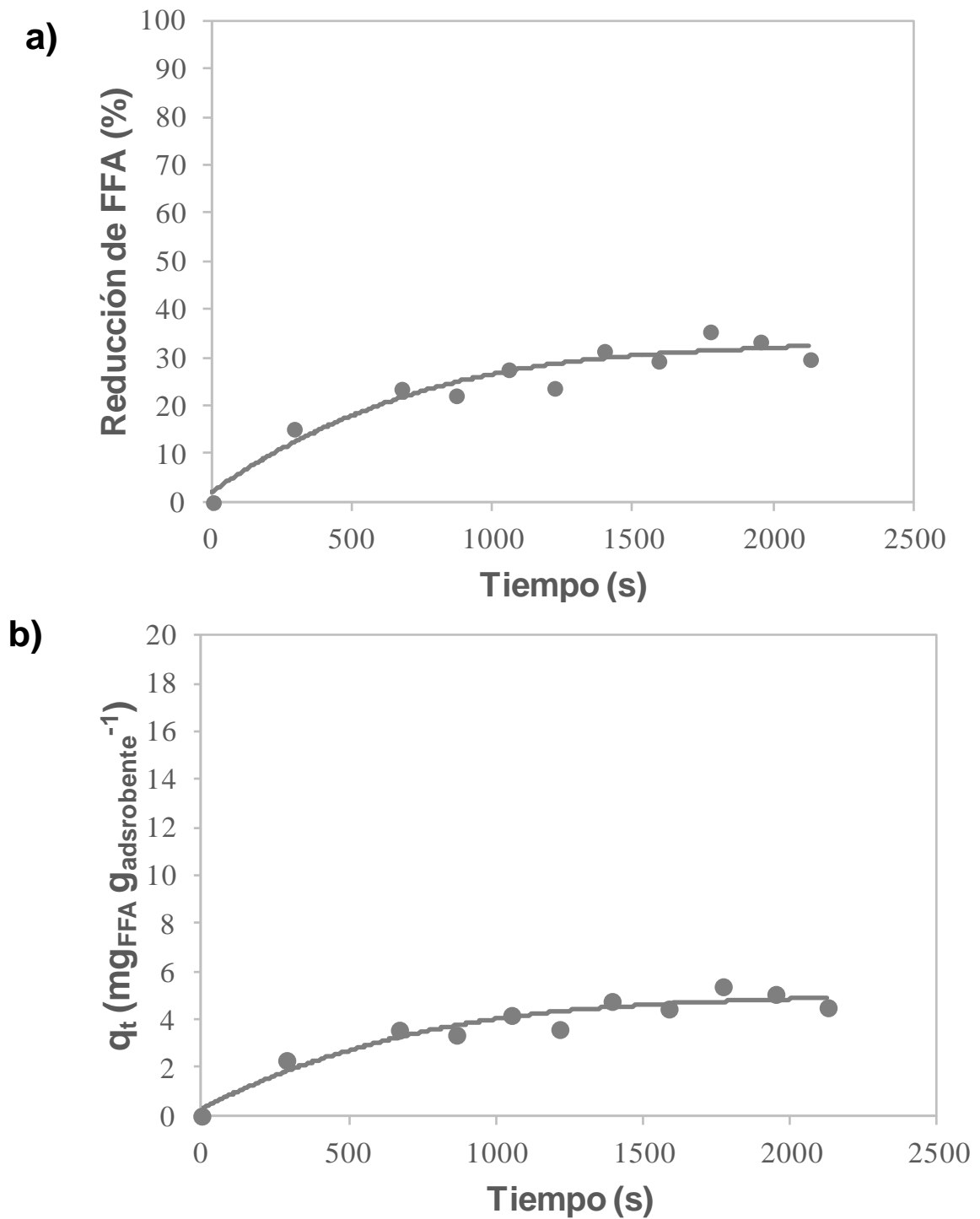


Figura 3.5. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 5 ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=1\text{ g}$, $IA_0=2\text{ mg KOH/g}$).

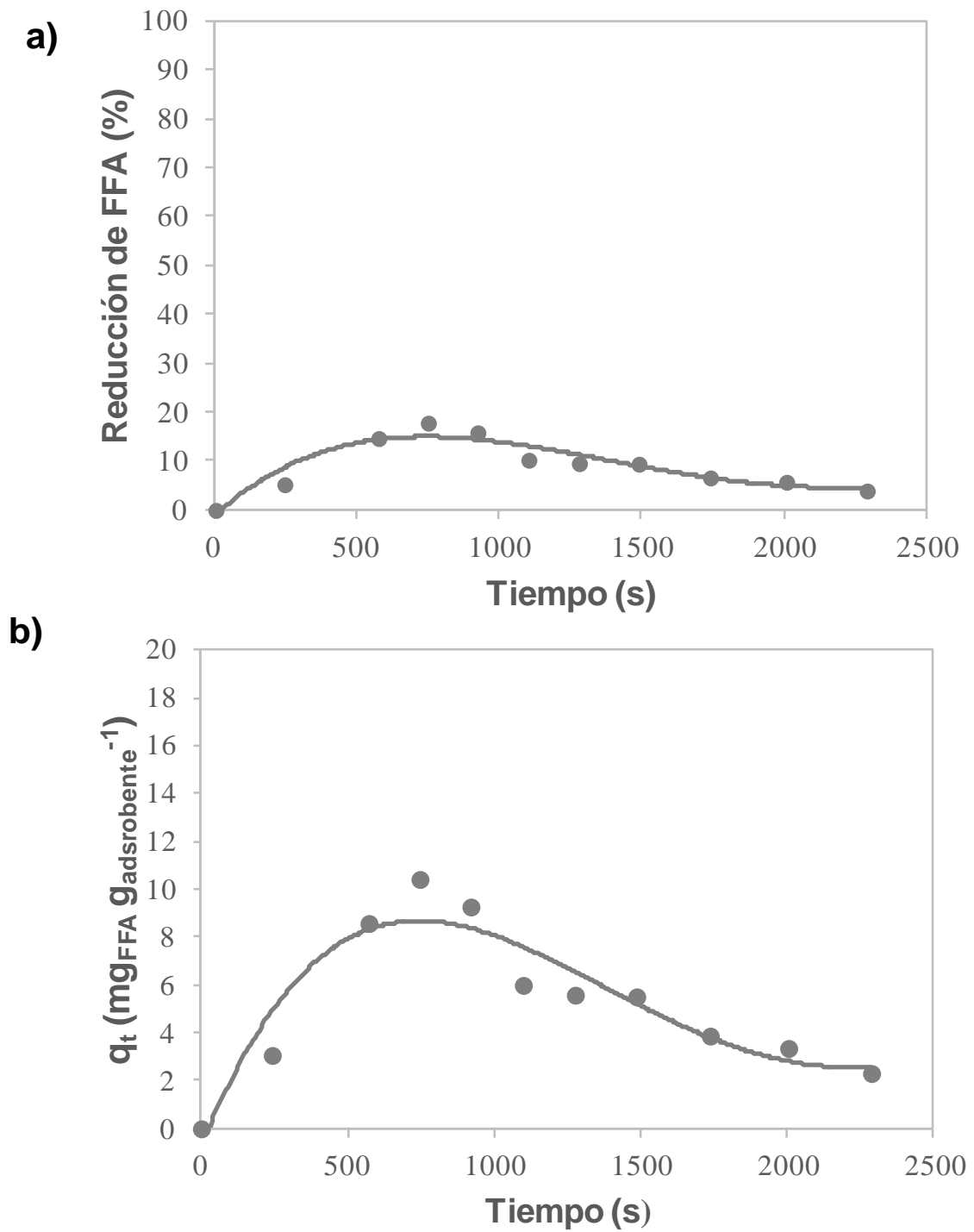


Figura 3.6. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 6 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}= 1,5\text{ g}$, $IA_o= 11\text{ mg KOH/g}$).

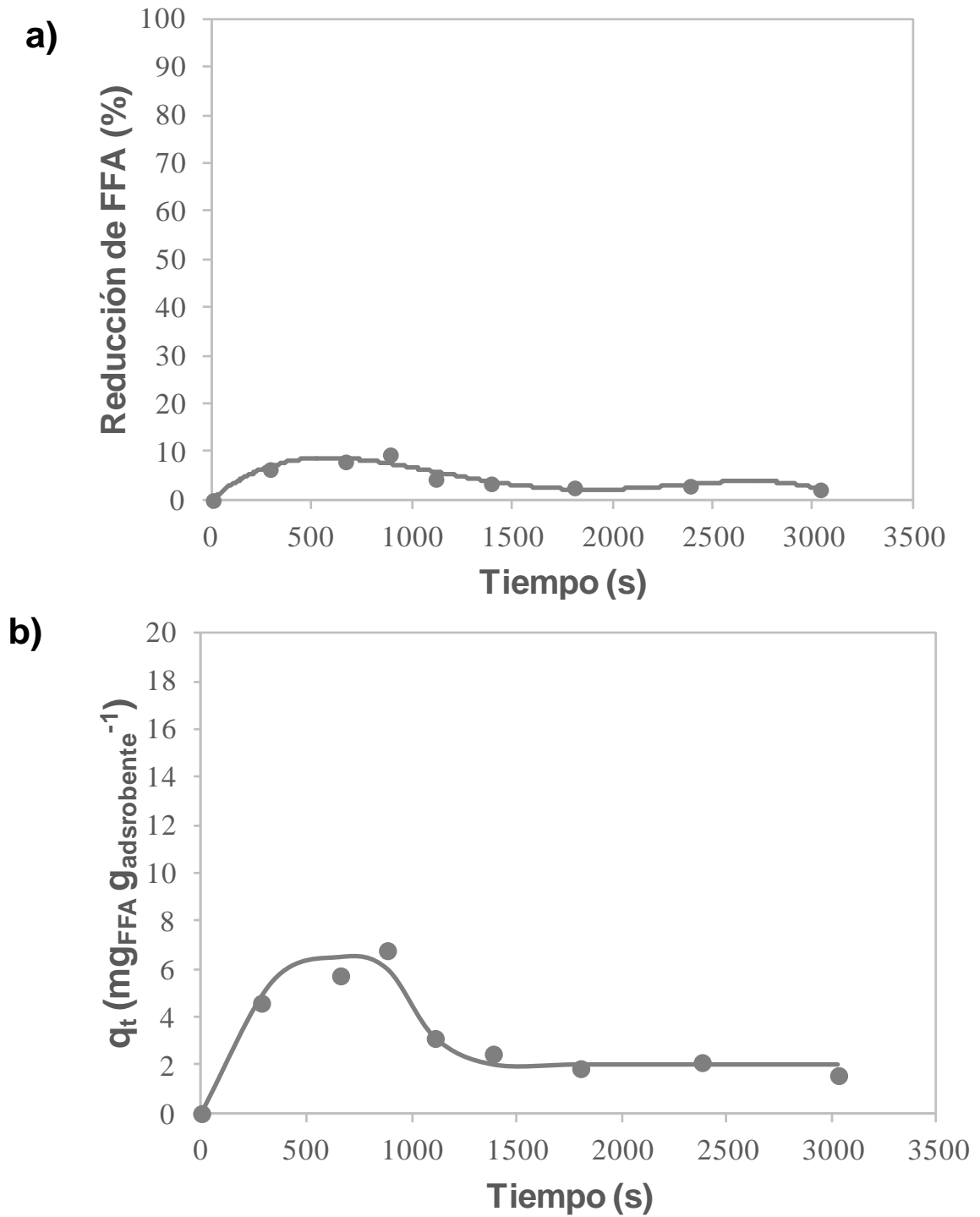


Figura 3.7. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 7 ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}= 1,5\text{ g}$, $IA_o= 11\text{ mg KOH/g}$).

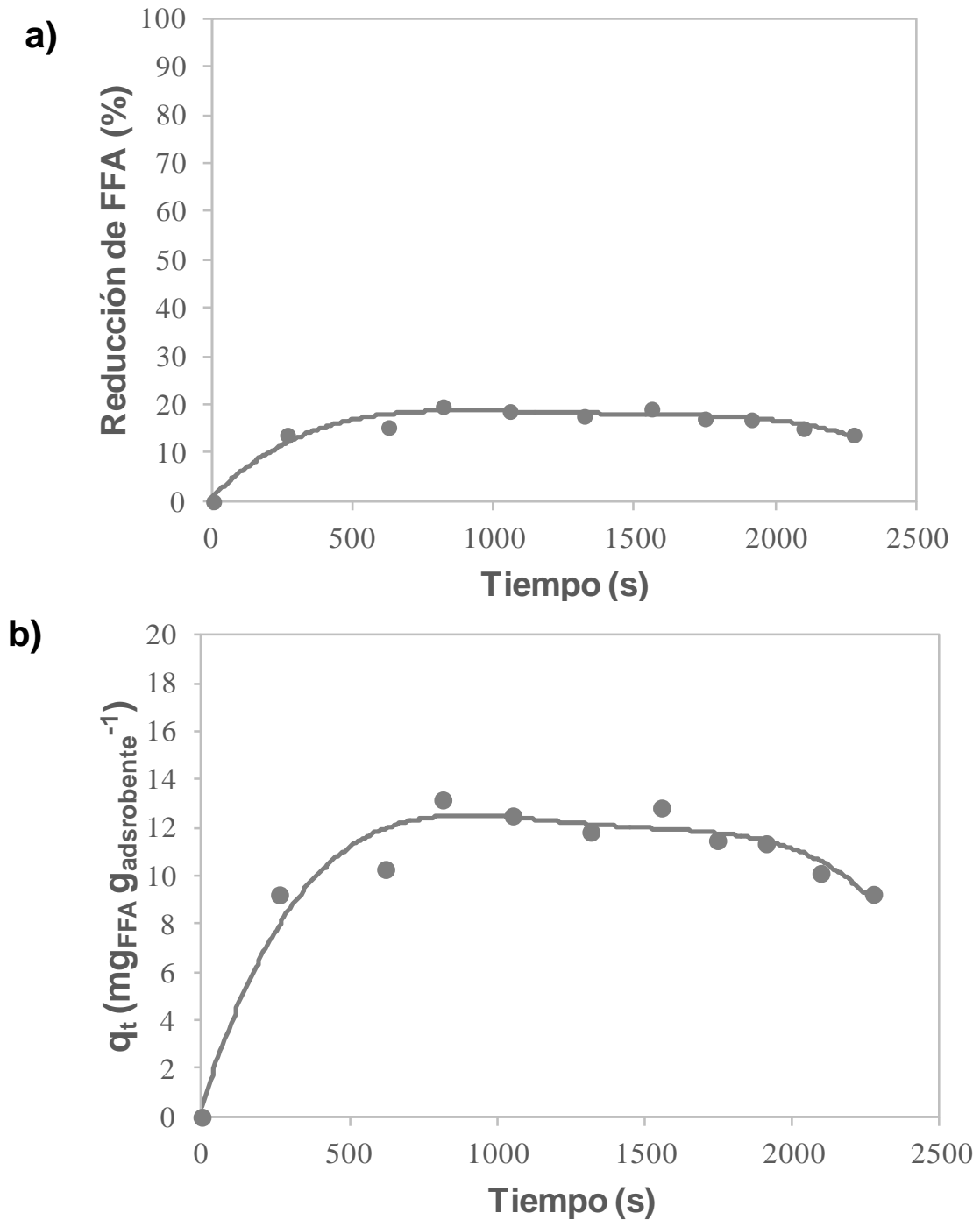


Figura 3.8. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 8 ($T= 35^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{ads}}= 1 \text{ g}$, $IA_0= 11 \text{ mg KOH/g}$).

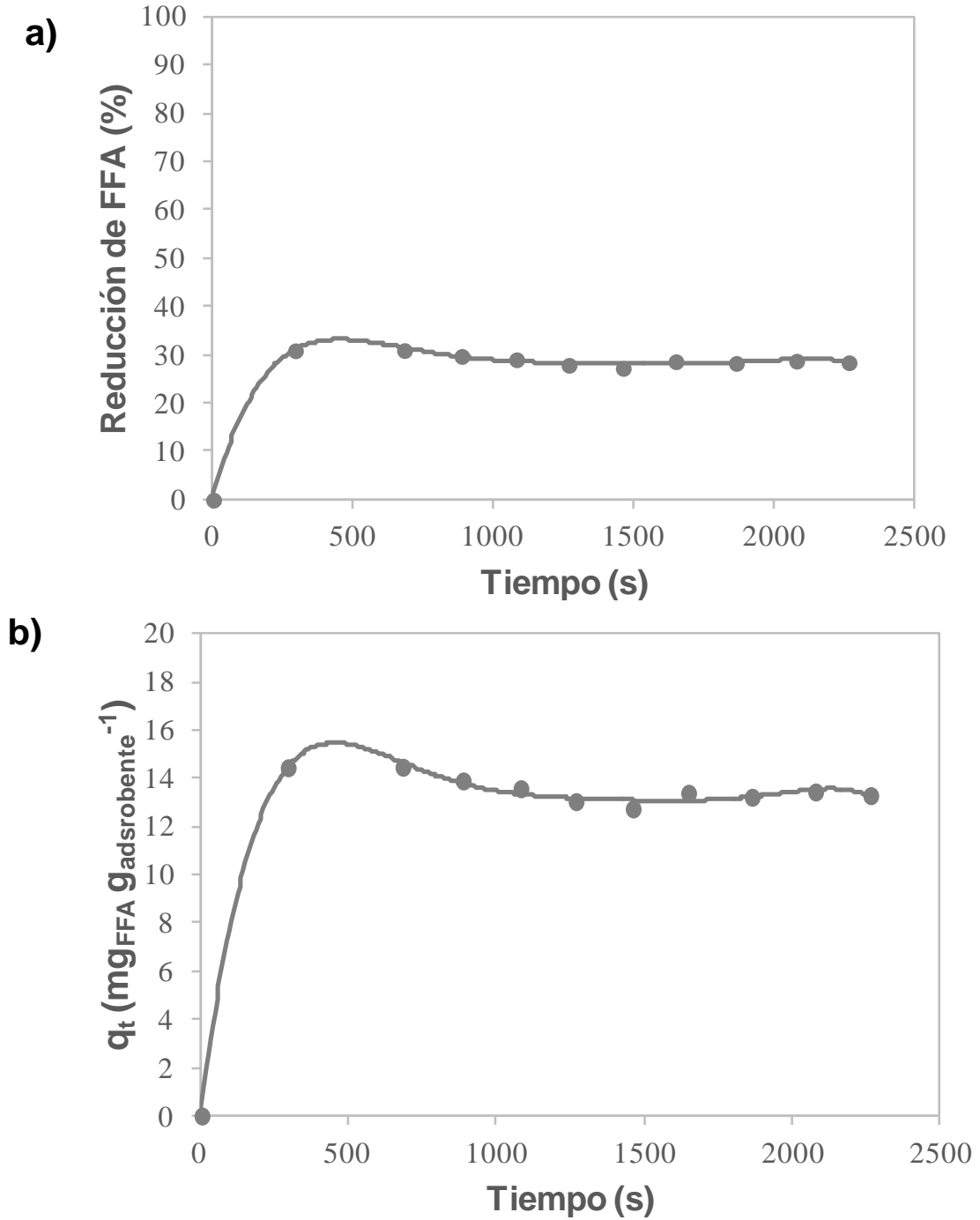


Figura 3.9. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 9 ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=1\text{ g}$, $IA_0=6,5\text{ mg KOH/g}$).

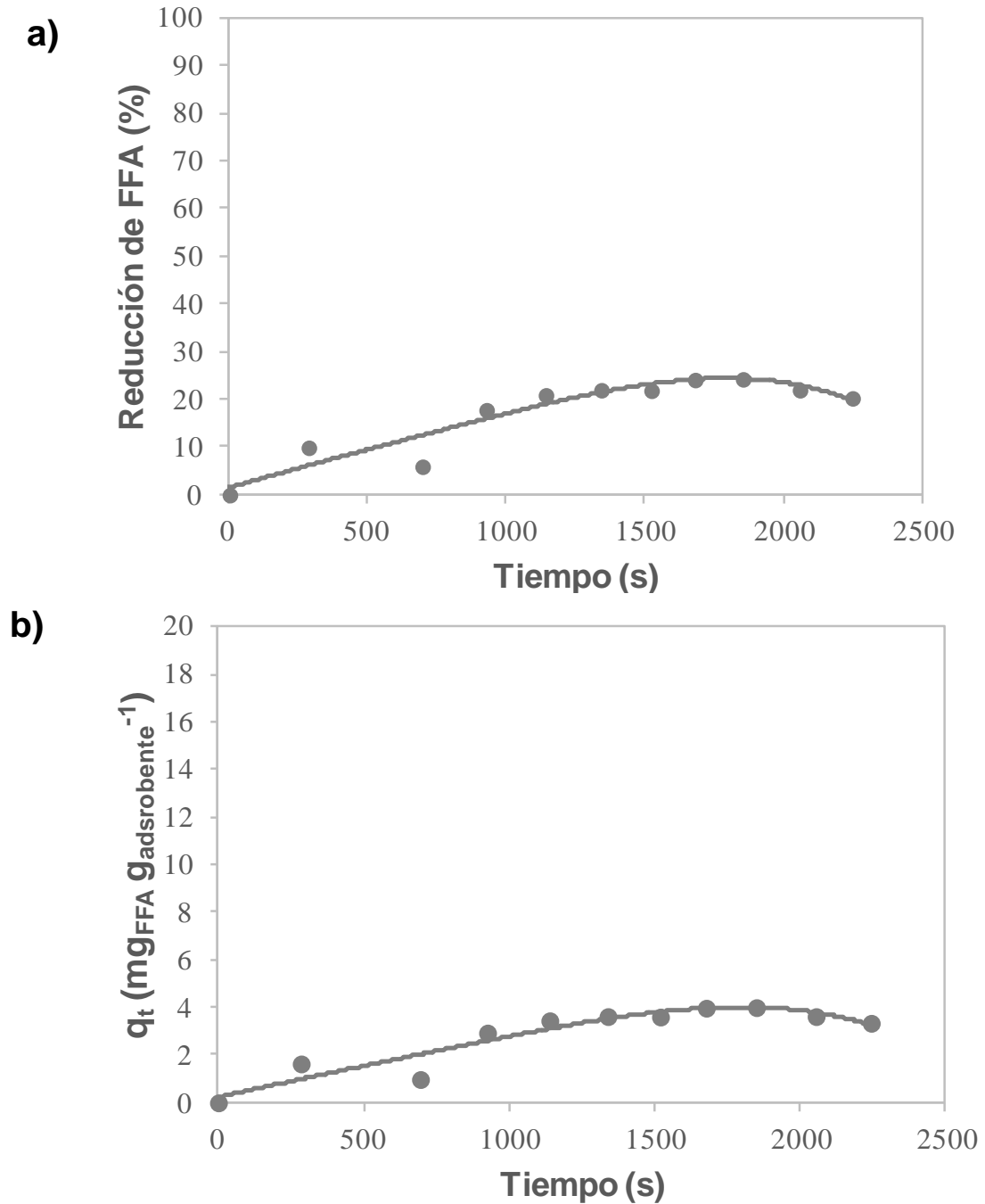


Figura 3.10. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 10 ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{ads}}=1,5\text{ g}$, $IA_0=2\text{ mg KOH/g}$).

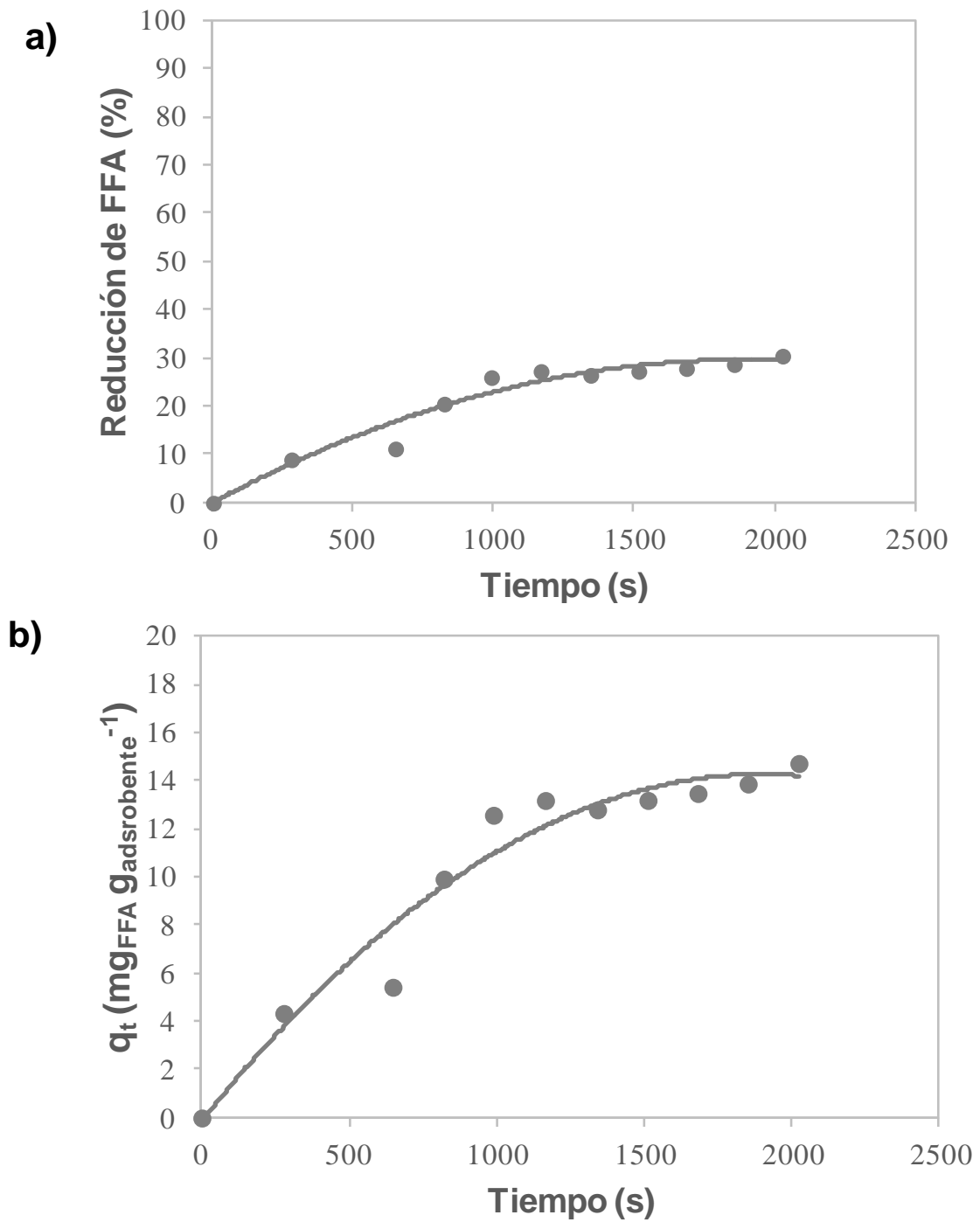


Figura 3.11. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 11 ($T=25$ °C, $m_{ads}= 1$ g, $IA_o= 6,5$ mg KOH/g).

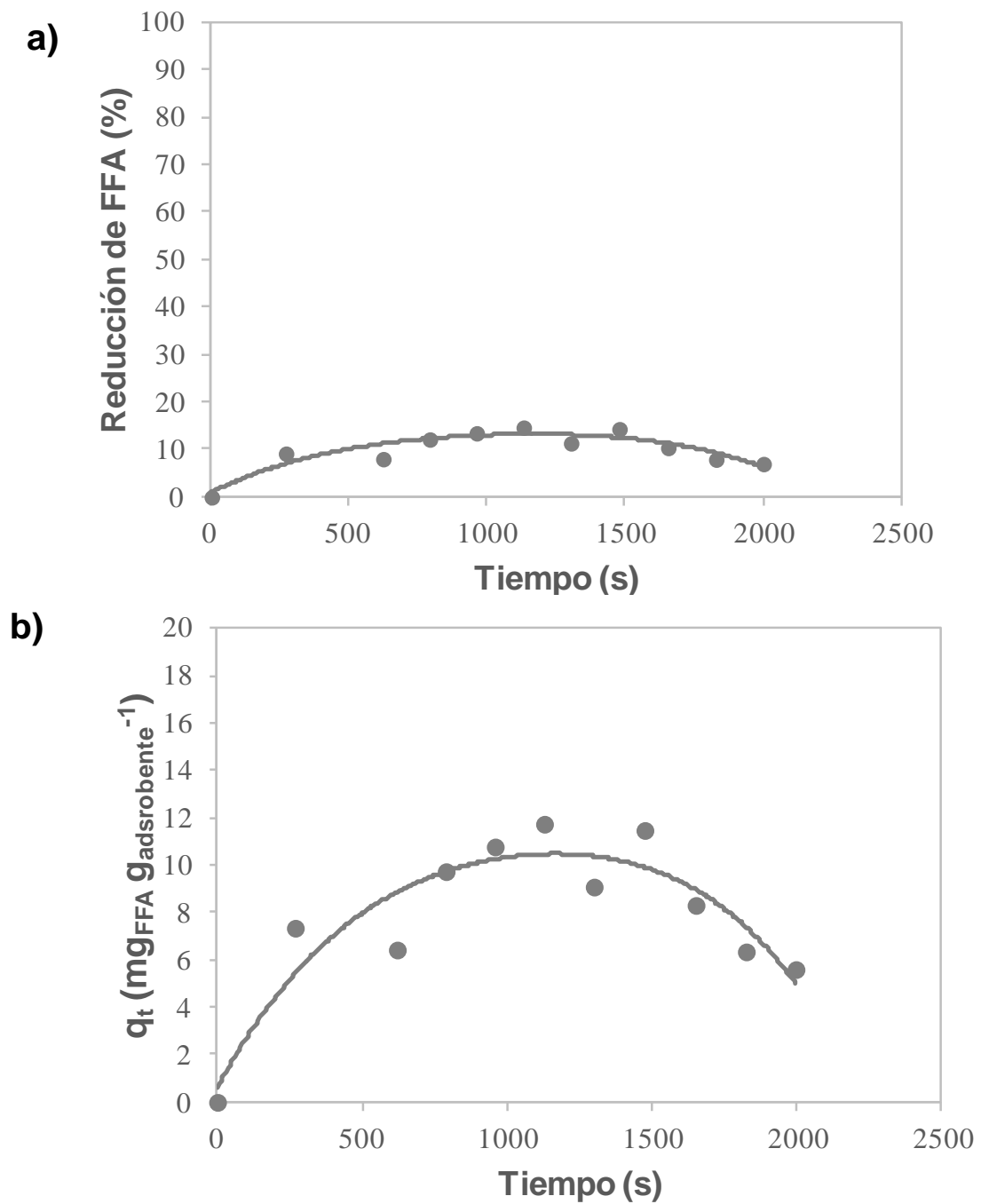


Figura 3.12. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 12 ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=2\text{ g}$, $IA_0=11\text{ mg KOH/g}$).

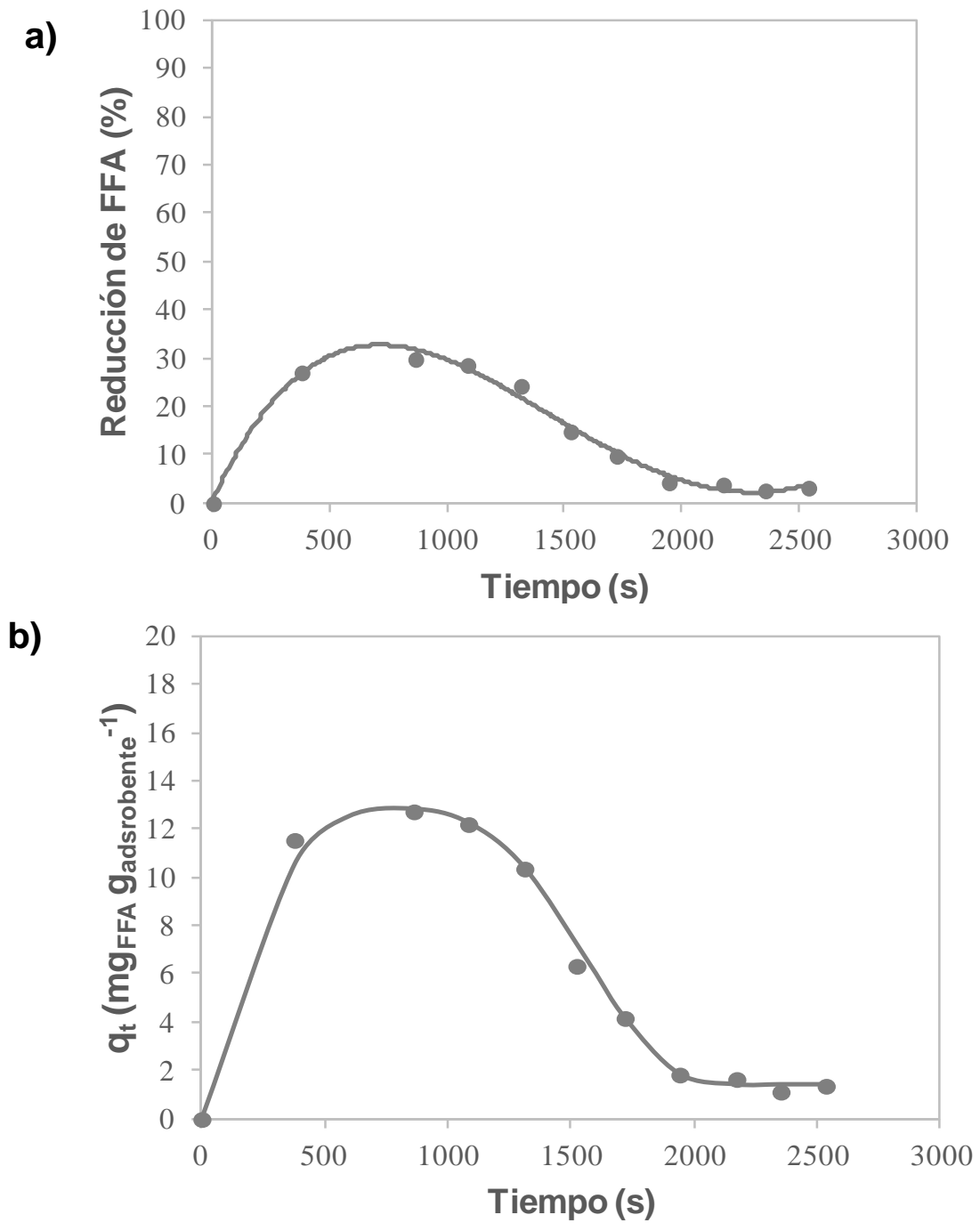


Figura 3.13. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 13 ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=1,5\text{ g}$, $IA_0=6,5\text{ mg KOH/g}$).

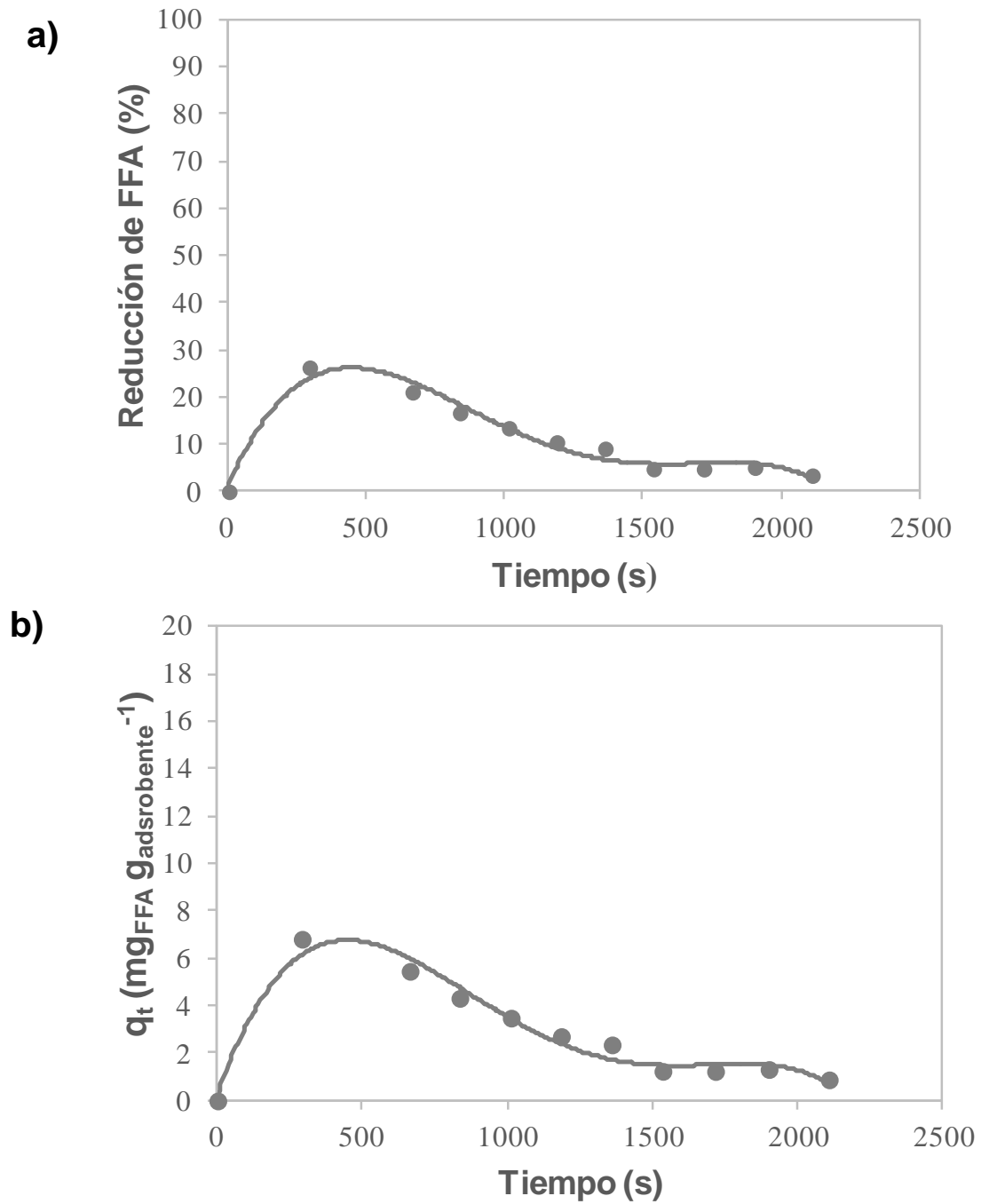


Figura 3.14. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 14 ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{ads}=1,5\text{ g}$, $IA_0=6,5\text{ mg KOH/g}$).

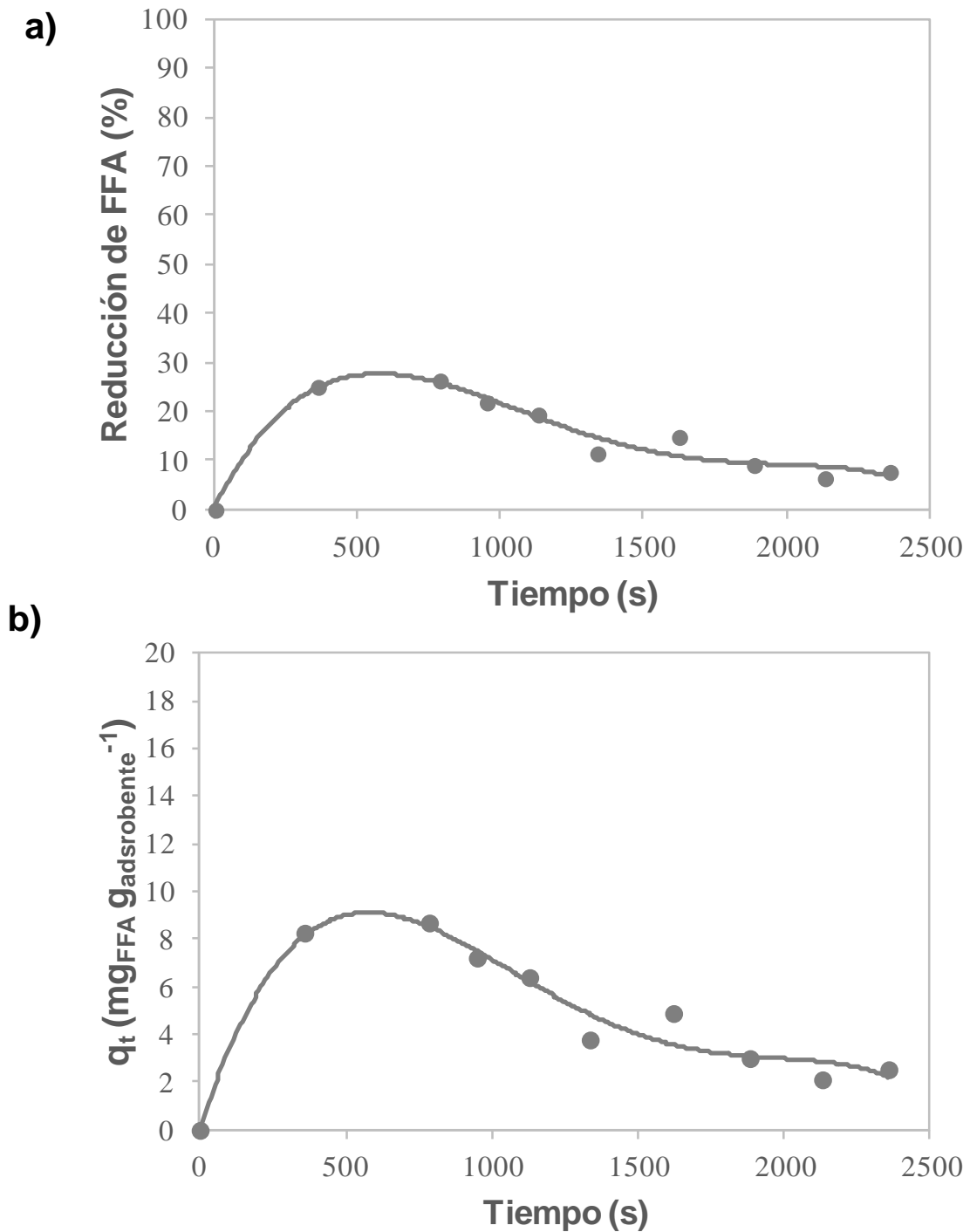


Figura 3.15. a) Porcentaje de reducción del contenido de FFA y b) capacidad de adsorción frente al tiempo para el experimento 15 ($T=35$ °C, $m_{ads}= 1,5$ g, $IA_0= 6,5$ mg KOH/g).

De forma general se observa que a cortos tiempos de operación se producen las máximas reducciones en el contenido de FFA y, por tanto, las máximas capacidades de adsorción, para luego mantenerse en el tiempo o ir disminuyendo. Si bien es cierto que, dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, m_{ads} , IA_o) estas tendencias varían.

En la tabla 3.3 y la tabla 3.4 se muestran el porcentaje máximo de reducción y la máxima capacidad de adsorción para cada uno de los experimentos realizados, respectivamente.

Tabla 3.3. Porcentaje de reducción del contenido de FFA para cada uno de los experimentos.

Experimento	T (°C)	m_{ads} (g)	IA_o (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)
1	45	2	6,5	25,4
2	25	1,5	2	26,8
3	25	2	6,5	18,0
4	35	2	2	43,6
5	35	1	2	35,5
6	25	1,5	11	17,9
7	45	1,5	11	9,5
8	35	1	11	19,7
9	45	1	6,5	31,0
10	45	1,5	2	24,3
11	25	1	6,5	30,5
12	35	2	11	14,7
13	35	1,5	6,5	29,9
14	35	1,5	6,5	26,3
15	35	1,5	6,5	26,4

Tabla 3.4. Capacidad máxima de adsorción para cada uno de los experimentos.

Experimento	T (°C)	m _{ads} (g)	IA _o (mg KOH/g)	q _{máx} (mg/g)
1	45	2	6,5	12,6
2	25	1,5	2	5,8
3	25	2	6,5	9,9
4	35	2	2	6,3
5	35	1	2	5,4
6	25	1,5	11	10,4
7	45	1,5	11	6,8
8	35	1	11	13,2
9	45	1	6,5	14,5
10	45	1,5	2	4
11	25	1	6,5	14,7
12	35	2	11	11,7
13	35	1,5	6,5	12,8
14	35	1,5	6,5	6,8
15	35	1,5	6,5	8,7

3.2.3. Metodología superficie respuesta: reducción máxima del contenido de FFA

- **Ecuación modelo ajustado**

La ecuación que ajusta la relación entre la variable respuesta (Reducción máxima del contenido de FFA) con las variables independientes (T, m_{ads}, IA_o), se trata de una ecuación polinómica de segundo orden. La función de regresión se muestra en la ecuación 3.1.

$$\text{Reducción FFA}_{\text{máx}}(\%) = 9,15778 + 3,17847 T - 51,0139 m_{\text{ads}} + 3,27891 IA_o - 0,0502917 T^2 + 0,345 T m_{\text{ads}} - 0,0327778 T IA_o + 14,8833 m_{\text{ads}}^2 - 1,45556 m_{\text{ads}} IA_o - 0,142181 IA_o^2 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Además, en la tabla 3.5 se muestran los valores de la reducción máxima del contenido de FFA predichos usando el modelo ajustado para los 15 experimentos y se compara con los valores observados. En dicha tabla también se muestra los valores del residuo definidos como la diferencia entre los valores observados y los predichos.

Tabla 3.5. Resultados estimados para Reducción $FFA_{m\acute{a}x}$.

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuos	Inferior 95,0% para Media	Superior 95,0% para Media
1	25,4	25,7	-0,3	12,9545	38,4455
2	26,8	27,075	-0,275	14,3295	39,8205
3	18,0	23,0	-5,0	10,2545	35,7455
4	43,6	38,325	5,275	25,5795	51,0705
5	35,5	35,525	-0,025	22,7795	48,2705
6	17,9	12,925	4,975	0,179505	25,6705
7	9,5	9,225	0,275	-3,52049	21,9705
8	19,7	24,975	-5,275	12,2295	37,7205
9	31,0	26,0	5,0	13,2545	38,7455
10	24,3	29,275	-4,975	16,5295	42,0205
11	30,5	30,2	0,3	17,4545	42,9455
12	14,7	14,675	0,025	1,92951	27,4205
13	29,9	27,5333	2,36667	19,0363	36,0303
14	26,3	27,5333	-1,23333	19,0363	36,0303
15	26,4	27,5333	-1,23333	19,0363	36,0303

- **Análisis ANOVA**

En la tabla 3.6 se muestran los resultados del análisis estadístico ANOVA.

Tabla 3.6. Análisis ANOVA.

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T	1,125	1	1,125	0,27	0,6564
B:m _{ads}	28,125	1	28,125	6,69	0,1226
C:IA _o	584,82	1	584,82	139,13	0,0071
AA	93,3878	1	93,3878	22,22	0,0422
AB	11,9025	1	11,9025	2,83	0,2345
AC	8,7025	1	8,7025	2,07	0,2868
BB	51,1185	1	51,1185	12,16	0,0733
BC	42,9025	1	42,9025	10,21	0,0856
CC	30,6078	1	30,6078	7,28	0,1143

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Falta de ajuste	155,485	3	51,8283	12,33	0,0759
Error puro	8,40667	2	4,20333		
Total (corr.)	1026,5	14			
R^2	0,840339				
R_{Adj}^2	0,55295				

El coeficiente de determinación ($R^2= 0,840339$) indica que el modelo, así ajustado, explica el 84,0339% del porcentaje máximo de reducción de los FFA, por lo que el 15,97 % de la variación total no fue explicada por el modelo. El coeficiente de determinación ajustado ($R_{Adj}^2= 0,55295$) indica que existe diferencia entre los valores experimentales y los valores predichos. Según Hashemzadeh y Sadrameli (2018) para que el modelo pueda predecir la respuesta de forma significativa y explicar el 95% de la variabilidad, la diferencia de estos dos términos (R^2 y R_{Adj}^2) debe ser inferior a 0,2. En este caso la diferencia entre ambos valores está próximo a 0,2.

La tabla 3.6 demostró que los términos significativos del modelo ($p < 0,05$) son el coeficiente lineal IA_0 y el coeficiente del término cuadrático T^2 .

El valor-p de la falta de ajuste fue de 0,0759, por lo que $p > 0,05$, lo que indica que es estadísticamente insignificante, lo que confirma la bondad del ajuste y la idoneidad del modelo de regresión obtenido (Chueluecha et al.,2007; Fan et al.,2015). Por lo que la ecuación 3.1 describe satisfactoriamente la relación entre las variables y función respuesta. Esto se puede ver en la Figura 3.16 si se comparan los datos obtenidos de los experimentos con los predichos mediante la ecuación 3.1.

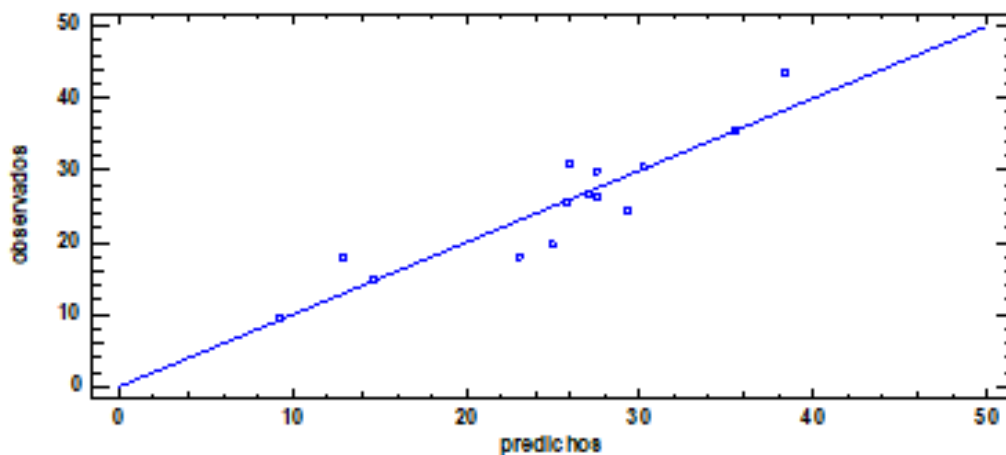


Figura 3.16. Gráfica de observados frente a los predichos del % de reducción máxima de FFA.

- **Diagrama de Pareto Estandarizado**

En la figura 3.17 se ilustra el diagrama de Pareto, que permite la visualización de los efectos individuales de las variables, así como sus interacciones y los efectos cuadráticos.

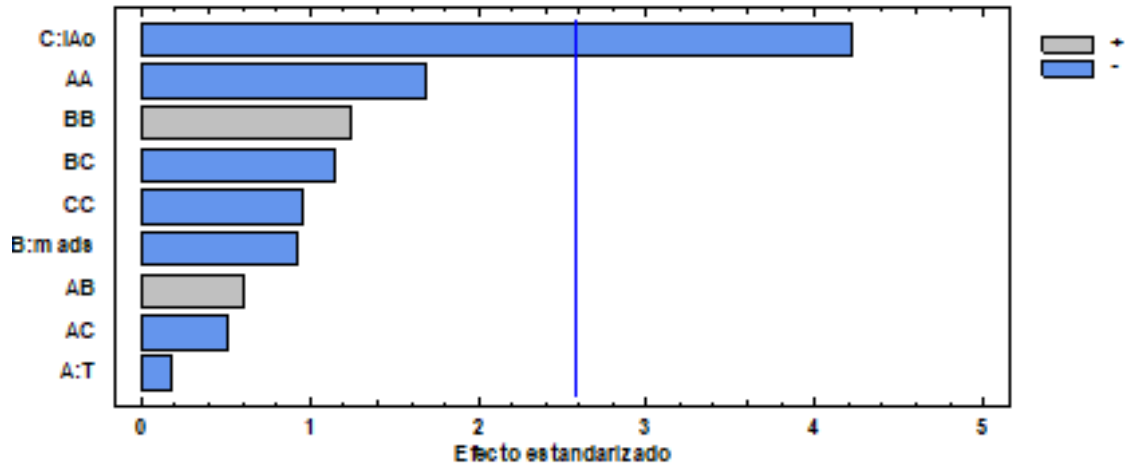


Figura 3.17. Diagrama de Pareto.

La longitud de cada barra es proporcional al valor absoluto de su coeficiente de regresión asociado o efecto estimado. Los efectos de todos los parámetros, interacciones y términos cuadráticos están estandarizados (cada efecto se divide por su error estándar). El orden en que se muestran las barras corresponde al orden del tamaño del efecto. El gráfico incluye una línea vertical que corresponde al límite del 95% que indica la significación estadística. Por tanto, un efecto es significativo si su barra correspondiente cruza esta línea vertical (Rezzoug et al., 2005).

Como se muestra en la figura 3.17, el índice de acidez inicial es el que tiene mayor influencia en la reducción de los FFA, seguida de la T².

- **Efectos principales**

El gráfico de efectos principales (figura 3.18) muestra el cambio de cada factor, en los rangos estudiados, manteniendo todos los demás a un nivel constante. Una pendiente o curvatura pronunciada indica la sensibilidad de la respuesta a ese factor (Kirubakaran y Selvan, 2018). En la figura 3.18 se observa que el índice de acidez inicial muestra la mayor pendiente, esto indica que es el factor más influyente, en comparación con la masa de adsorbente y la temperatura.

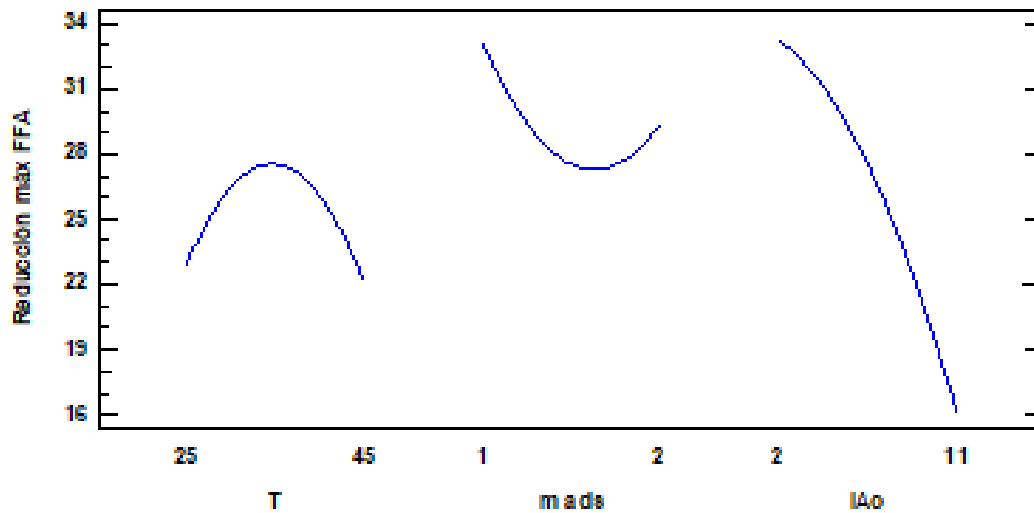


Figura 3.18. Efectos principales para la reducción de FFA.

- **Gráficos superficie-respuesta**

El modelo de regresión obtenido se utilizó para calcular la superficie-respuesta. Los perfiles estimados de la superficie-respuesta y los gráficos de contornos se muestran en las figuras 3.19-3.21. En las figuras 3.19a-3.21a se muestran los gráficos superficie-respuesta de la reducción máxima del contenido de los FFA en función de la masa de adsorbente y la temperatura (figura 3.19a), el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente (figura 3.20a) y el índice de acidez inicial y la temperatura (figura 3.21a). En todos los casos la tercera variable se fijó como un valor constante (valor medio del rango estudiado).

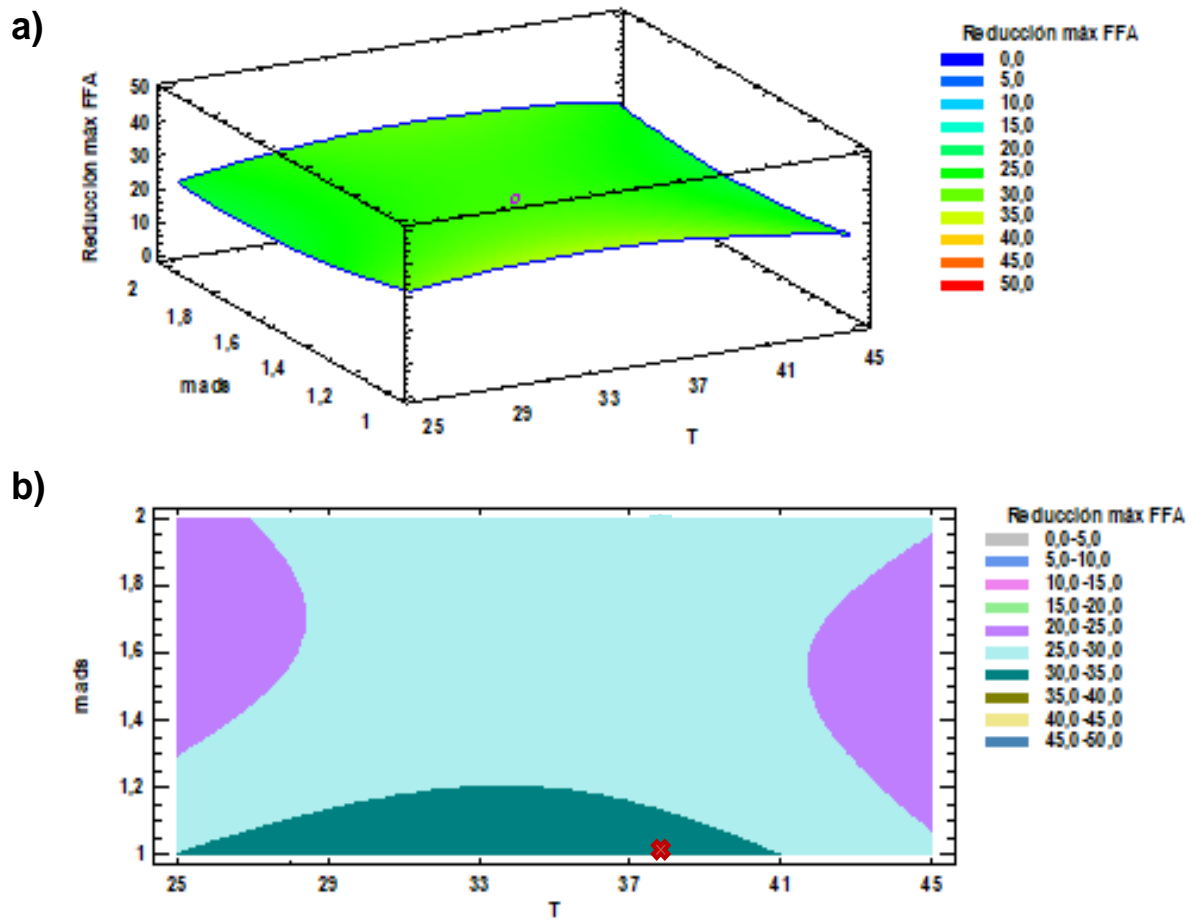


Figura 3.19. a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre la masa de adsorbente y la temperatura con una acidez inicial de 6,5 mg KOH/g sobre el porcentaje máximo de reducción de los FFA.

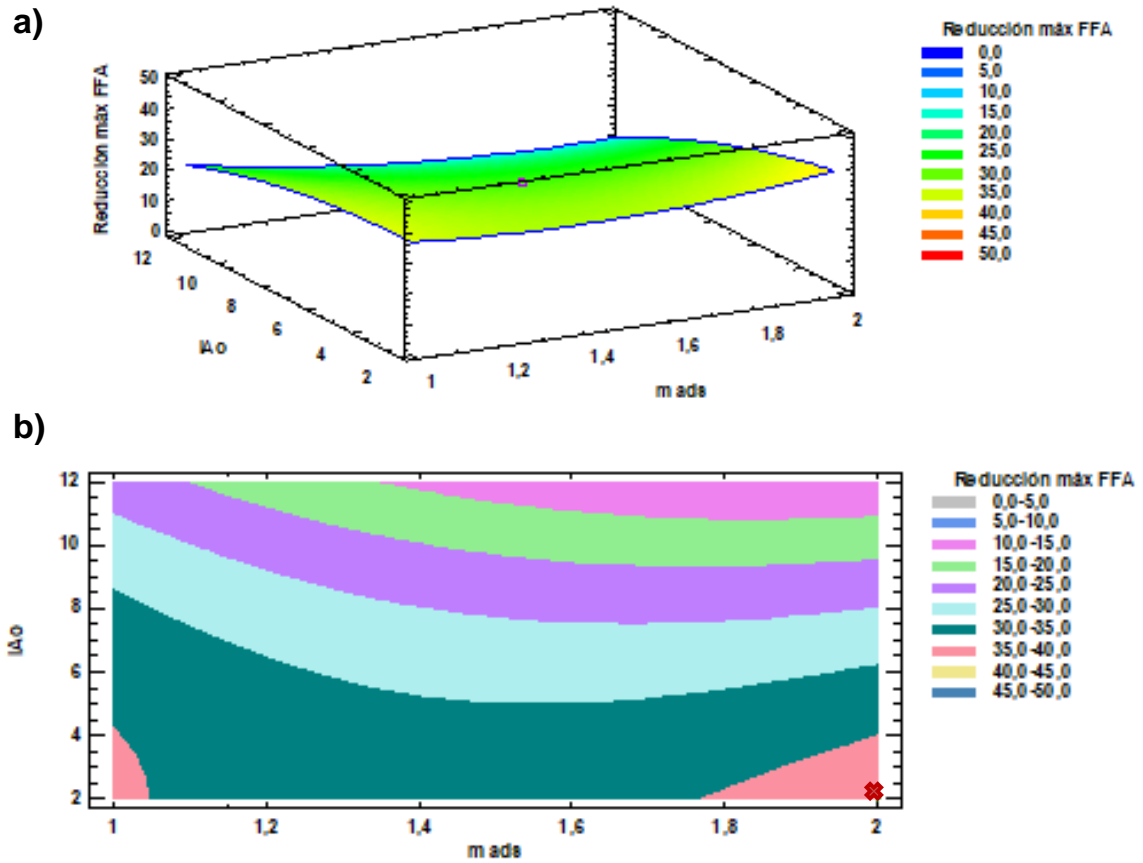


Figura 3.20. a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente con una temperatura de 35 °C sobre el porcentaje máximo de reducción de los FFA.

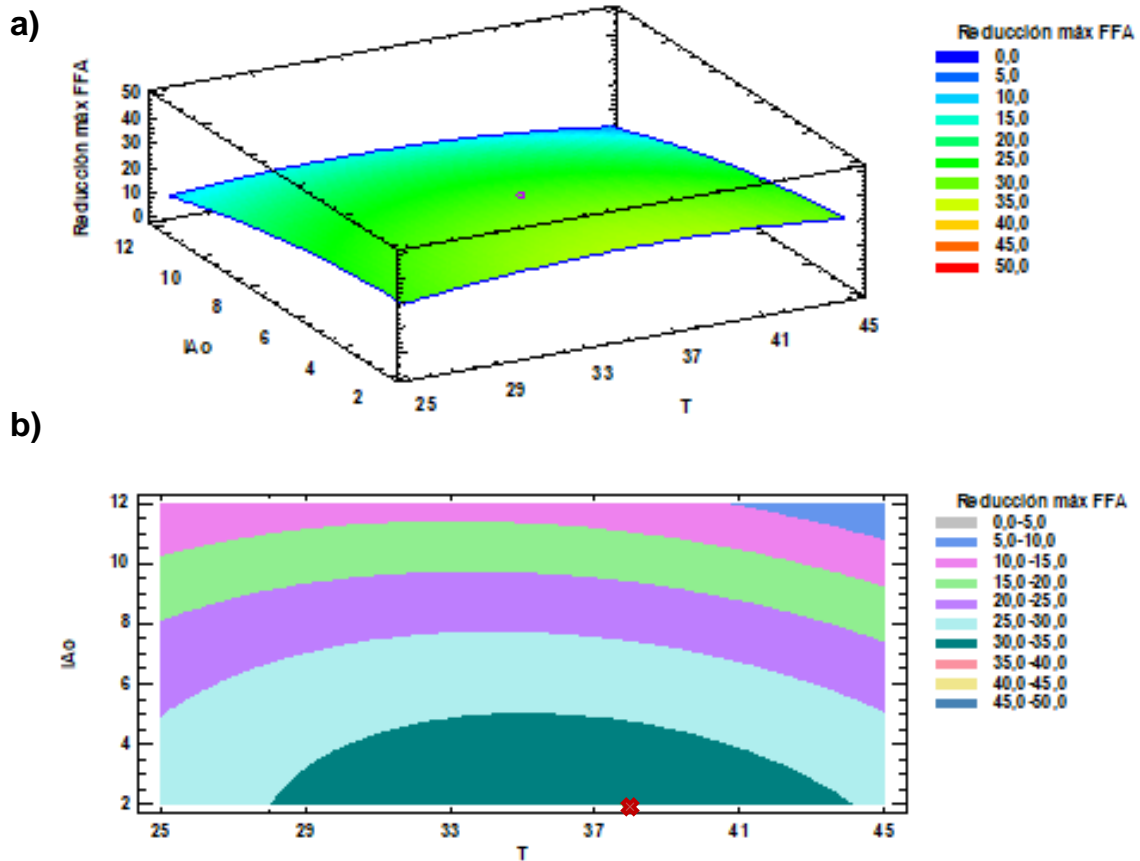


Figura 3.21. a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre el índice de acidez inicial y la temperatura, con masa de adsorbente de 1,5 g sobre el porcentaje máximo de reducción de los FFA.

En la figura 3.19 se presenta el efecto de la interacción entre la masa de adsorbente y la temperatura con una acidez inicial de 6,5 mg KOH/g. Se observó que la máxima de reducción de los FFA, al estudiar estas dos variables, se encuentra en el rango de 30,0 % - 35,0%, a una temperatura de aproximadamente 38 °C y una cantidad de adsorbente de 1 gramos. Si disminuyera la temperatura entre 25 °C y 29 °C con una masa de adsorbente entre 1,3 g y 2 g, o se aumentara la temperatura entre 41 °C y 45 °C con una masa de adsorbente entre 1,05 g y 1,9 g, se puede ver que el porcentaje de reducción de FFA es menor siendo del 20,0 % - 25,0 %, por lo que a temperaturas intermedias se obtiene una mejor reducción.

La interacción entre el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente a una temperatura de 35 °C, está representando en la figura 3.20. Se puede observar que la máxima reducción de FFA (35,0 % - 40,0 %) ocurre con una acidez inicial de 2 mg KOH/g y con una masa de adsorbente de 2 gramos. A medida que aumenta el índice de acidez inicial, el porcentaje de reducción de los FFA disminuye, solo eliminándose entre

el 10 % y 15% cuando el aceite presenta una acidez inicial de 11 mg KOH/g y una masa de adsorbente entre 1,4 gramos y 2 gramos.

El efecto de índice acidez inicial y la temperatura con una masa de adsorbente de 1,5 gramos se representa en la figura 3.21. El máximo porcentaje de reducción de FFA (30-35%) ocurre cuando el aceite presenta una acidez inicial entre 2 mg KOH/g y 4 mg KOH/g, y una temperatura de 28 °C - 46 °C, ocurriendo la máxima reducción a una temperatura de 38 °C y una acidez inicial de 2 mg KOH/g. Como en la figura 3.20, en esta figura al aumentar el índice de acidez inicial se reduce el porcentaje de reducción, siendo solamente eliminado el 5 % - 10 % de los FFA a un rango de temperatura de 41 °C y 45 °C y una acidez inicial entre 11 mg KOH/g y 12 mg KOH/g.

- **Condiciones óptimas**

Las condiciones óptimas para conseguir la máxima reducción del contenido de FFA para los rangos estudiados se muestran en la tabla 3.7. Una temperatura de 37,79 °C, 2 g de adsorbente y un índice de acidez inicial de 2,0 mg KOH/g proporcionan un porcentaje de reducción máxima del contenido de FFA del 38,72 %.

Tabla 3.7. Condiciones óptimas para la reducción de FFA.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
T	25,0	45,0	37,7935
m _{ads}	1,0	2,0	2,0
IA _o	2,0	11,0	2,0001

Aunque estas sean las condiciones óptimas, si se quiere incrementar la reducción del contenido de FFA por encima del 38,72 % se podrían poner varios reactores en serie, aumentar el diámetro del lecho o aumentar la altura de lecho. Esta última opción incrementaría las pérdidas de carga lo que igual no sería la opción más adecuada, además, tampoco parece viable disminuir el caudal por debajo de 1 ml/min, ya que se trata de un caudal relativamente bajo.

3.2.4. Metodología superficie respuesta: máxima capacidad de adsorción

- **Ecuación modelo ajustado**

La ecuación que ajusta la relación entre la variable respuesta de la máxima capacidad de adsorción con las variables independientes (T, m_{ads} , IA_o), se trata, como en el caso anterior, de una ecuación polinómica de segundo orden. La función de regresión muestra en la ecuación 3.2.

$$q_{m\acute{a}x} = 38,9192 - 0,570833 T - 40,5167 m_{ads} + 3,39527 IA_o + 0,00545833 T^2 + 0,145 T m_{ads} - 0,01 T IA_o + 11,7833 m_{ads}^2 - 0,266667 m_{ads} IA_o - 0,159465 IA_o^2$$

Ec. 3.2

En la tabla 3.8, figuran los valores de la máxima capacidad de adsorción predichos usando el modelo ajustado para los 15 experimentos y se compara con los valores observados. En dicha tabla, también se muestran los valores del residuo definido como la diferencia entre los valores observados y los predichos.

Tabla 3.8. Resultados estimados para la máxima capacidad de adsorción.

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuos	Inferior 95,0% para Media	Superior 95,0% para Media
1	12,6	12,375	0,225	0,948642	23,8014
2	5,8	4,0875	1,7125	-7,33886	15,5139
3	9,9	11,65	-1,75	0,223642	23,0764
4	6,3	6,2625	0,0375	-5,16389	17,6889
5	5,4	6,8875	-1,4875	-4,53886	18,3139
6	10,4	10,1375	0,2625	-1,28886	21,5639
7	6,8	8,5125	-1,7125	-2,91386	19,9389
8	13,2	13,2375	-0,0375	1,81114	24,6639
9	14,5	12,75	1,75	1,32364	24,1764
10	4,0	4,2625	-0,2625	-7,16386	15,6889
11	14,7	14,925	-0,225	3,49864	26,3514
12	11,7	10,2125	1,4875	-1,21386	21,6389
13	12,8	9,43333	3,36667	1,81576	17,0509
14	6,8	9,43333	-2,63333	1,81576	17,0509
15	8,7	9,43333	-0,733333	1,81576	17,0509

- **Análisis ANOVA**

En la tabla 3.9 se muestran los resultados del análisis estadístico ANOVA realizado.

Tabla 3.9. Análisis ANOVA.

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:T	1,05125	1	1,05125	0,11	0,7699
B:m _{ads}	6,66125	1	6,66125	0,71	0,4886
C:IA _o	53,045	1	53,045	5,64	0,1408
AA	1,10006	1	1,10006	0,12	0,7649
AB	2,1025	1	2,1025	0,22	0,6829
AC	0,81	1	0,81	0,09	0,7968
BB	32,0416	1	32,0416	3,41	0,2062
BC	1,44	1	1,44	0,15	0,7333
CC	38,5016	1	38,5016	4,09	0,1803
Falta de ajuste	16,6575	3	5,5525	0,59	0,6781
Error puro	18,8067	2	9,40333		
Total (corr.)	178,169	14			
R ²	0,800952				
R _{Adj} ²	0,442667				

El coeficiente de determinación ($R^2 = 0,800952$) indica que el modelo, así ajustado, como se explicó anteriormente, permite explicar el 80,0952% de la máxima capacidad de adsorción, por lo que el 19,90% de la variación total no fue explicada por el modelo. El coeficiente de determinación ajustado ($R_{Adj}^2 = 0,442667$) nos indica que existe una gran diferencia entre los valores experimentales y los valores predichos. Según Hashemzadeh y Sadrameli (2018), para que el modelo pueda predecir la respuesta de forma significativa y explicar el 95% de la variabilidad, la diferencia de estos dos términos (R^2 y R_{Adj}^2) debe ser inferior a 0,2. En este caso la diferencia es ligeramente mayor a 0,2 por lo que el modelo no explica de manera significativa el sistema.

La tabla 3.9 demostró que este modelo no contiene términos significativos ($p < 0,05$), aquellos más próximos son el coeficiente lineal IA_o y el coeficiente del término cuadráticos IA_o².

El valor-p de la falta de ajuste fue de 0,6781, por lo que $p > 0,05$, lo que índice que es estadísticamente insignificante, lo que confirma la bondad del ajuste y la idoneidad del modelo de regresión obtenido (Chueluecha et al.,2007; Fan et al.,2015). Por lo que la ecuación 3.2 describe satisfactoriamente la relación entre las variables y función respuesta. Esto se puede ver en la figura 3.22 si se comparan los datos, obtenidos de los experimentos con los predichos mediante la ecuación 3.2, se puede observar cuánto se dispersan los datos calculados a partir de la ecuación de modelo ajustada de la línea recta de pendiente 1.

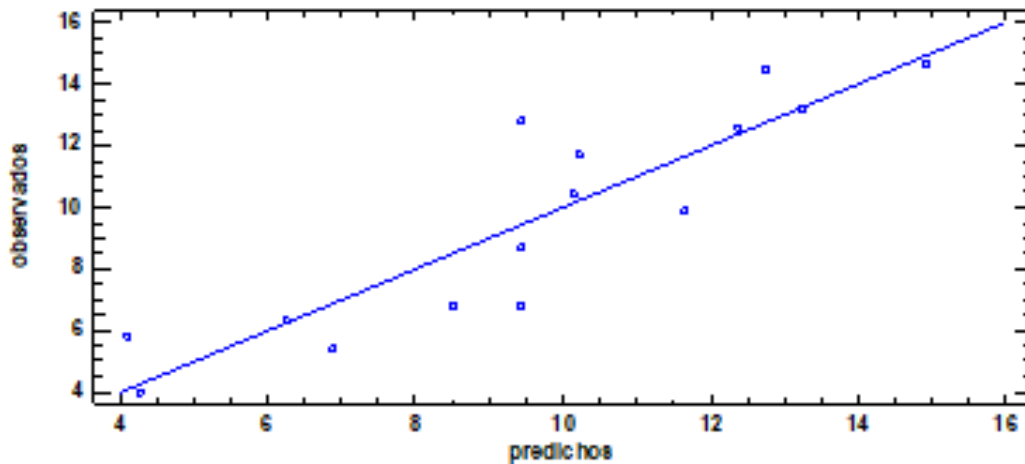


Figura 3.22. Gráfica de observados frente a los predichos de la capacidad máxima de adsorción

- **Diagrama de Pareto Estandarizado**

En la figura 3.23 se ilustra el diagrama de Pareto, que permite la visualización de los efectos individuales de las variables, así como sus interacciones y los efectos cuadráticos.

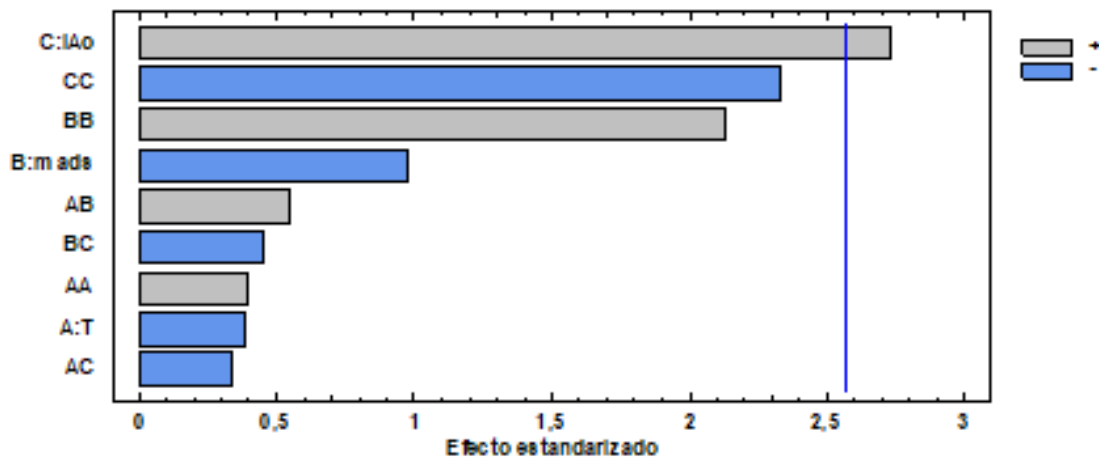


Figura 3.23. Diagrama de Pareto.

Tal y como ya se comentó, la longitud de cada barra es proporcional al valor absoluto de su coeficiente de regresión asociado o efecto estimado. Los efectos de todos los parámetros, interacciones y términos cuadráticos están estandarizados (cada efecto se divide por su error estándar). El orden en que se muestran las barras corresponde al orden del tamaño del efecto. El gráfico incluye una línea vertical que corresponde al límite del 95% que indica la significación estadística. Por tanto, un efecto es significativo si su barra correspondiente cruza esta línea vertical (Rezzoug et al., 2005).

Como se muestra en la figura 3.23, el índice de acidez inicial es el que tiene mayor influencia en la reducción de los FFA, seguido del IA_0^2 , que es lo que se determinó a través de la tabla 3.9.

- **Efectos principales**

El gráfico de efectos principales (figura 3.24) muestra el cambio de cada factor, en los rangos estudiados, manteniendo todos los demás a un nivel constante. Una pendiente o curvatura pronunciada indica la sensibilidad de la respuesta a ese factor (Kirubakaran y Selvan, 2018). De la figura 3.24, se vuelve a observar la mayor pendiente para el índice de acidez inicial, esto indica que es el factor más influyente. La cantidad de la masa de adsorbente se trata del segundo parámetro más influyente, en cambio la temperatura muestra una curva más plana lo que indica que es el parámetro menos influyente para la capacidad de adsorción.

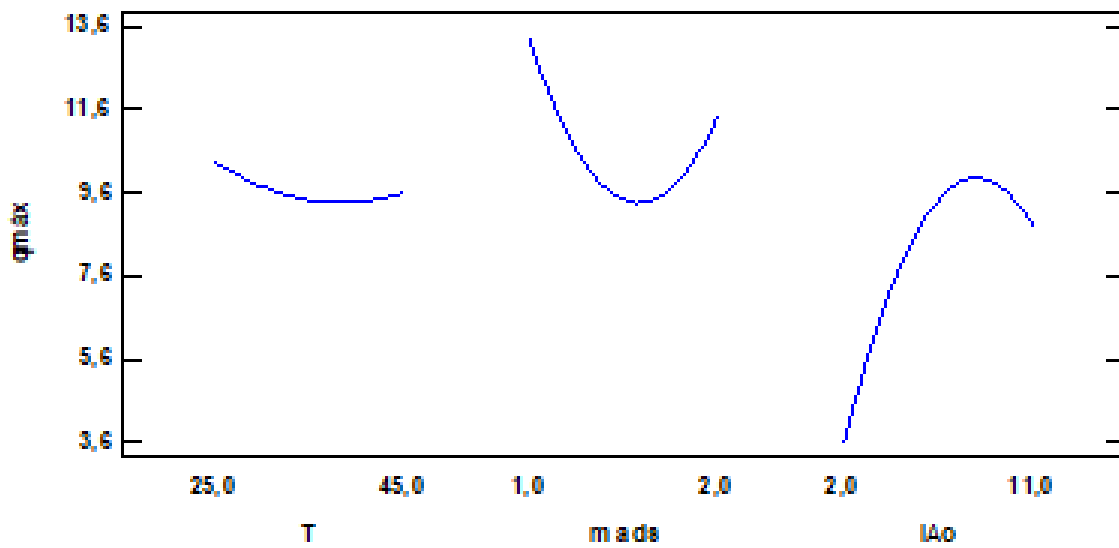


Figura 3.24. Efectos principales para la reducción de FFA.

- **Gráficos superficie-respuesta**

El modelo de regresión obtenido se utilizó para calcular la superficie-respuesta. Los perfiles estimados de la superficie-respuesta y los gráficos de contornos relacionados se muestran en las figuras 3.25-3.27. En las figuras 3.25a-3.27a se muestran los gráficos superficie-respuesta de la máxima capacidad de adsorción en función de la masa de adsorbente y la temperatura (figura 3.25a), el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente (figura 3.26a) y el índice de acidez inicial y la temperatura (figura 3.27a), donde la tercera variable se fijó como un valor constante (valor medio del rango estudiado).

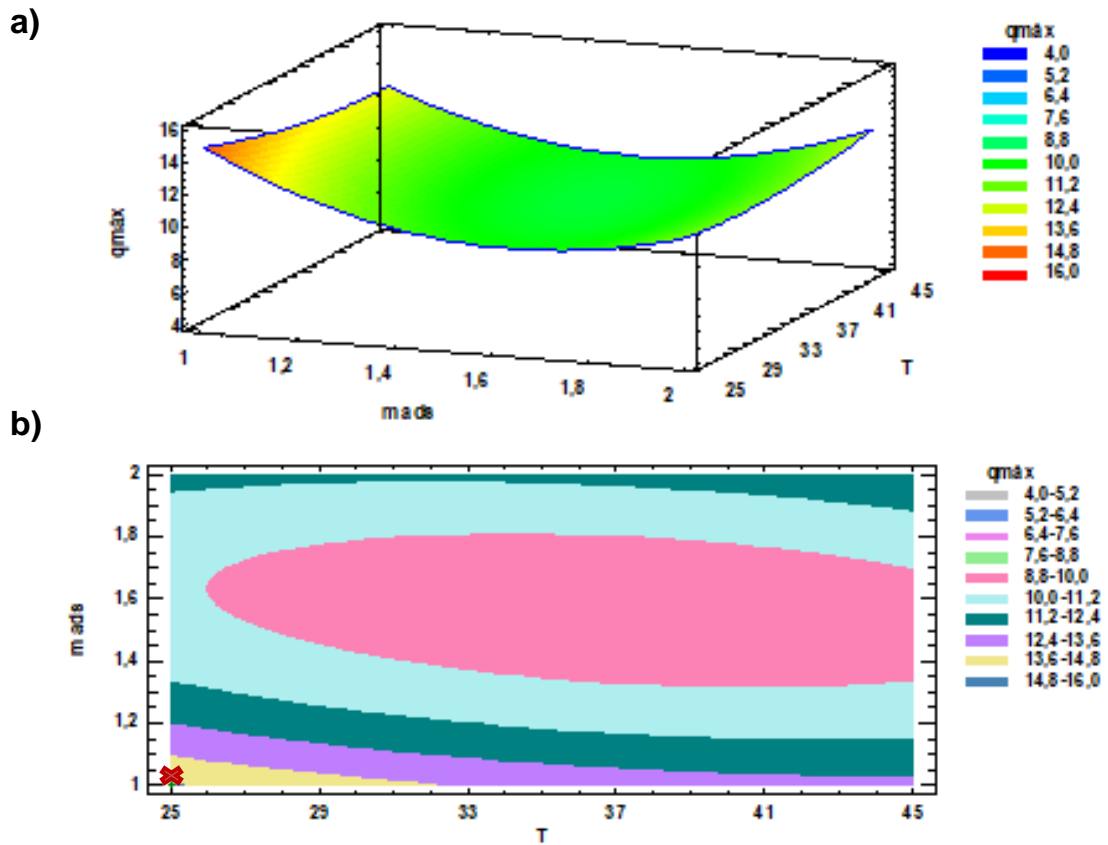
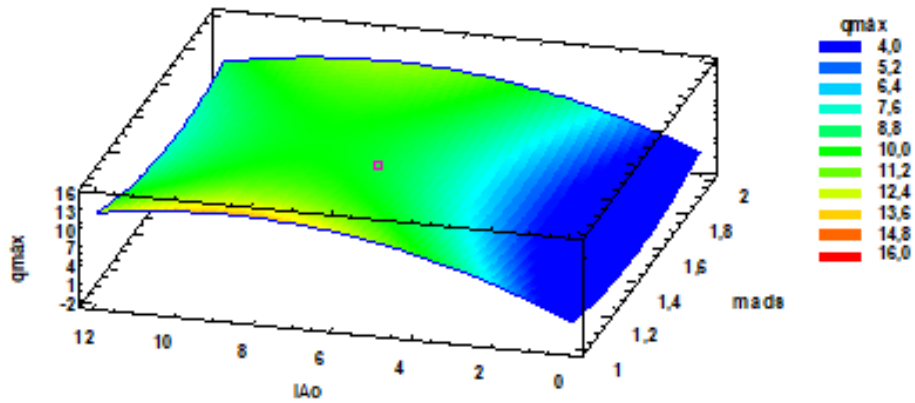


Figura 3.25. a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre la masa de adsorbente y la temperatura con una acidez inicial de 6,5 mg KOH/g para la capacidad máxima de adsorción.

a)



b)

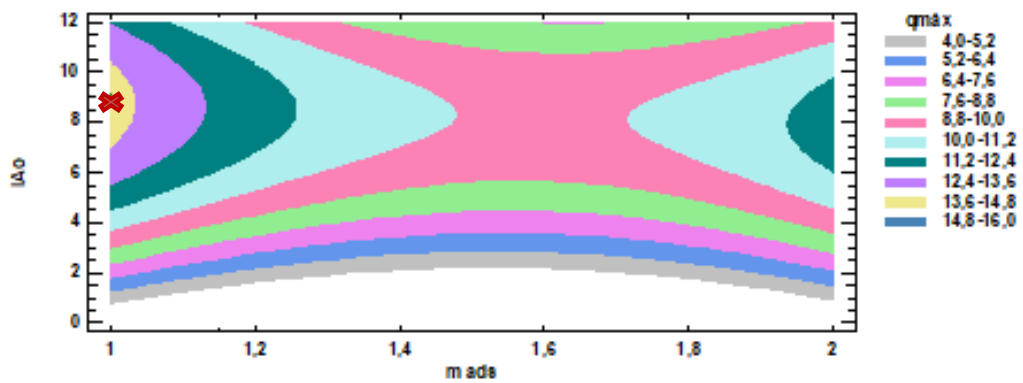


Figura 3.26. a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente para una temperatura de 35 °C para la capacidad máxima de adsorción.

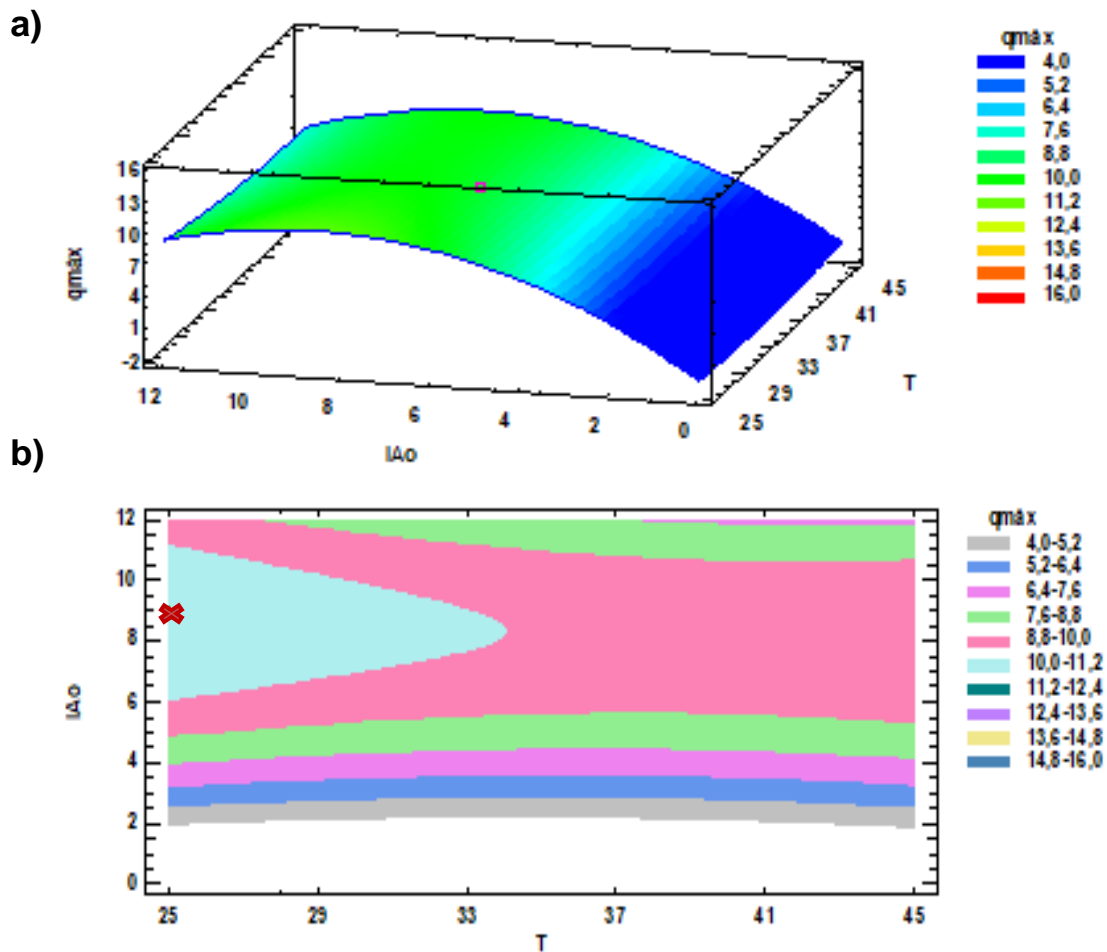


Figura 3.27.: a) Perfil de superficie- respuesta en 3D y b) gráfico de contorno para la interacción entre el índice de acidez inicial y la temperatura, para una masa de adsorbente 1,5 g para la capacidad máxima de adsorción.

En la figura 3.25 se presenta el efecto de la interacción entre la masa de adsorbente y la temperatura con una acidez inicial de 6,5 mg KOH/g. Se observó que la máxima capacidad de adsorción, al estudiar estas dos variables, se encuentra en el rango entre 13,6 mg/g y 14,8 mg/g, a una temperatura de 25 °C y una cantidad de adsorbente de 1 gramos. Se puede ver, que para un rango de adsorbente entre 1,4 g y 1,8 g y para temperaturas entre los 26 °C y 45 °C, se encuentra la zona en la que ocurre la menor capacidad de adsorción (8,8 mg/g - 10,0 mg/g).

La interacción entre el índice de acidez inicial y la masa de adsorbente a una temperatura de 35 °C para la capacidad de adsorción, está representando en la figura 3.26. Se puede observar que la máxima capacidad de adsorción (13,6 mg/g - 14,8 mg/g) ocurre con una acidez inicial de 9 mg KOH/g y con una masa de adsorbente de 1 gramos. A medida que disminuye el índice de acidez inicial, la capacidad máxima de

adsorción disminuye, obteniéndose una capacidad entre 4,0 mg/g y 5,2 mg/g cuando el aceite presenta una acidez inicial menor que 2 mg KOH/g independientemente de la cantidad de adsorbente.

El efecto de índice acidez inicial y la temperatura con una masa de adsorbente de 1,5 gramos se representa en la Figura 3.27. La capacidad máxima de adsorción (10,0 mg/g - 11,2 mg/g) ocurre cuando el aceite presenta una acidez inicial entre 6 mg KOH/g y 11 mg KOH/g y una temperatura de 25 °C - 34 °C, ocurriendo la capacidad máxima de adsorción a una temperatura de 25 °C y una acidez inicial de 9 mg KOH/g. Y como en el caso de la figura 3.26, a medida que la acidez inicial disminuye, también se reduce la capacidad de adsorción.

- **Condiciones óptimas**

Las condiciones óptimas para conseguir la máxima capacidad de adsorción para los rangos estudiados se muestran en la tabla 3.10. Una temperatura de 25,0 °C, 1 g de adsorbente y un aceite con un índice de acidez inicial de 9,0278 mg KOH/g proporcionan una capacidad de adsorción de 15,9423 mg/g.

Tabla 3.10. *Condiciones óptimas para la máxima capacidad de adsorción.*

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
T	25,0	45,0	25,0
m _{ads}	1,0	2,0	1,0
IA _o	2,0	11,0	9,0248

Si se quisiera mejorar capacidad de adsorción del sistema por encima del 15,9423 mg/g, se tendría que aumentar la cantidad de adsorbente utilizado, poniendo varios reactores en serie, aumentando el diámetro del lecho o aumentando la altura de lecho, esta última, como se indicó anterior, esto provocaría un aumento de las pérdidas de carga con lo que no sería la opción más viable.

Conclusiones

Como resultado de este trabajo se han llegado a las siguientes conclusiones:

1. En el sistema en discontinuo se observó una reducción de los FFA del 66,43 %, similar a los resultados obtenidos por Díaz et al. (2020), por lo que la síntesis del adsorbente se ha realizado de forma idónea.
2. La optimización del diseño experimental mediante el diseño Box- Behnken (BBD) consigue reducir el número de experimentos a 15; por consiguiente, esto permite reducir los gastos económicos, la cantidad de materias primas utilizadas, la cantidad de desechos generados y la cantidad de tiempo en la comparación de las variables para su optimización. Además, este diseño permite estudiar con bastante facilidad, el efecto que tienen las variables independientes (temperatura, masa de adsorbente e índice de acidez inicial) sobre las variables dependientes (reducción de FFA y capacidad de adsorción).
3. Como tendencia general, en los 15 experimentos realizados bajo las diferentes condiciones de operación, se observó que a cortos tiempos de operación se consigue la máxima reducción de los FFA y la máxima capacidad de adsorción.
4. La relación entre la reducción máxima del contenido de FFA (variable respuesta) y las variables independientes (T , m_{ads} , IA_o) viene dada a través de la siguiente ecuación polinómica de segundo orden:

$$\text{Reducción FFA}_{\text{máx}}(\%) = 9,15778 + 3,17847 T - 51,0139 m_{ads} + 3,27891 IA_o - 0,0502917 T^2 + 0,345 T m_{ads} - 0,0327778 T IA_o + 14,8833 m_{ads}^2 - 1,45556 m_{ads} IA_o - 0,142181 IA_o^2$$

5. La relación entre la capacidad de adsorción (variable respuesta) y las variables independientes (T , m_{ads} , IA_o) viene dada a través de la siguiente ecuación polinómica de segundo orden:

$$q_{\text{máx}} = 38,9192 - 0,570833 T - 40,5167 m_{ads} + 3,39527 IA_o + 0,00545833 T^2 + 0,145 T m_{ads} - 0,01 T IA_o + 11,7833 m_{ads}^2 - 0,266667 m_{ads} IA_o - 0,159465 IA_o^2$$

6. Para la ecuación modelo obtenida para la reducción de FFA, la diferencia entre R^2 y R_{Adj}^2 es próxima a 0,2 con lo que el modelo obtenido puede predecir la respuesta de

forma significativa y explicar el 95 % de la variabilidad. En cambio, la ecuación obtenida para la capacidad de adsorción, la diferencia entre los parámetros (R^2 y R_{Adj}^2) es ligeramente superior a 0,2 con lo que no se puede ni predecir ni explicar la respuesta con total exactitud.

7. Para determinar la calidad de las ecuaciones obtenidas se comprobó, mediante el análisis ANOVA, el valor-p de la falta de ajuste. Para ambas respuestas se concluyó que, las ecuaciones dadas por el diseño BBD, son las más idóneas para explicar la relación de las variables dependientes e independientes.
8. Para la reducción de los FFA, el parámetro con mayor influencia es el coeficiente lineal IA_0 seguido del término cuadrático T^2 . Para la capacidad de adsorción, aquellos parámetros que presentan la mayor influencia son el coeficiente lineal IA_0 y el coeficiente cuadrático IA_0^2 . Por lo tanto, como conclusión global, el índice de acidez inicial es la variable que más afecta al proceso de adsorción.
9. Las condiciones óptimas para conseguir la máxima reducción de los FFA (38,72%) son una temperatura de 37,79 °C, 2 g de adsorbente y un índice de acidez inicial de 2,0 mg KOH/g. Por otro lado, las condiciones óptimas que permite conseguir la máxima capacidad de adsorción (15,9423 mg FFA/g aceite) son una temperatura de 25,0 °C, 1 g de adsorbente y un índice de acidez inicial de 9,0278 mg KOH/g.
10. Si se quisiera aumentar la reducción de la acidez del aceite o la capacidad de adsorción habría que aumentar la cantidad de adsorbente, ya sea poniendo varios reactores en serie, aumentando el diámetro del lecho o aumentando la altura de lecho, aunque esta última provocaría un aumento en la pérdida de carga del sistema. Otra opción es aumentar el tiempo de contacto entre el aceite y el adsorbente disminuyendo el caudal por debajo de 1 mL/min, pero no sería una opción viable ya que se trata de un caudal relativamente bajo.

Conclusions

As a result of this work, the following conclusions have been reached:

1. In the batch system, it was observed that 66,43 % of the FFA were reduced, similar to the results obtained by Díaz et al. (2020), so that the adsorbent synthesis has been carried out in a suitable way.
2. The optimisation of the experimental design by means of the Box-Behnken design (BBD) reduces the number of experiments to 15; consequently, this reduces the economic costs, the amount of raw materials used, the amount of waste generated and the amount of time spent comparing the variables for their optimisation. Furthermore, this design makes it possible to study the effect of the independent variables (temperature, adsorbent mass and initial acidity index) on the dependent variables (FFA reduction and adsorption capacity) quite easily.
3. As a general trend, in the 15 experiments carried out with different operating conditions, it was observed that at short operating times the maximum FFA reduction and adsorption capacity was achieved.
4. The relationship between the maximum reduction of FFA content (response variable) and the independent variables (T , m_{ads} , IA_o) is given by the following second order polynomial equation:

$$\text{Reducción FFA}_{\text{máx}}(\%) = 9,15778 + 3,17847 T - 51,0139 m_{ads} + 3,27891 IA_o - 0,0502917 T^2 + 0,345 T m_{ads} - 0,0327778 T IA_o + 14,8833 m_{ads}^2 - 1,45556 m_{ads} IA_o - 0,142181 IA_o^2$$

5. The relationship between the adsorption capacity (response variable) and the independent variables (T , m_{ads} , IA_o) is given by the following second order polynomial equation:

$$q_{\text{máx}} = 38,9192 - 0,570833 T - 40,5167 m_{ads} + 3,39527 IA_o + 0,00545833 T^2 + 0,145 T m_{ads} - 0,01 T IA_o + 11,7833 m_{ads}^2 - 0,266667 m_{ads} IA_o - 0,159465 IA_o^2$$

6. For the model equation obtained for FFA reduction, the difference between R^2 and R_{Adj}^2 is close to 0,2, so that the model obtained can significantly predict the response and explain 95% of the variability. On the other hand, the equation obtained for the adsorption capacity, the difference between the parameters (R^2 and R_{Adj}^2) is slightly

higher than 0,2, which means that it can neither predict nor explain the response with total accuracy.

7. To determine the quality of the equations obtained, the p-value of the lack of fit was checked by ANOVA analysis. For both responses it was concluded that the equations given by the BBD design are the most suitable to explain the relationship between the dependent and independent variables.
8. For FFA reduction, the most influential parameter is the linear coefficient IA_0 followed by the quadratic term T^2 . For adsorption capacity, those parameters with the greatest influence are the linear coefficient IA_0 and the quadratic coefficient IA_0^2 . Therefore, as an overall conclusion, the initial acidity is the variable that most affects the adsorption process.
9. The optimum conditions to achieve the maximum reduction of FFA (38,72 %) are a temperature of 37,79 °C, 2 g of adsorbent and an initial acidity index of 2,0 mg KOH/g. On the other hand, the optimum conditions to achieve the maximum adsorption capacity (15,9423 mg FFA/g oil) are a temperature of 25,0 °C, 1 g of adsorbent and an initial acid index of 9,0278 mg KOH/g.
10. In order to increase the reduction of the oil acidity or the adsorption capacity, the amount of adsorbent would have to be increased, so several reactors could be put in series, increase the bed diameter or increase the bed height, although the last one would lead to an increase in the pressure drop of the system. Another option is to increase the contact time between the oil and the adsorbent by decreasing the flow rate below 1 mL/min, but this would not be a viable option as this is a relatively low flow rate.

Anexo 1

Tabla A1. Datos experimentales del experimento 1 ($T=45^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=2\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	$q_{máx}$ (mg/g)
0	0	5,0250	5,95	6,64	0,0	0,0
1	562	5,0426	4,50	5,01	24,6	12,2
2	751	5,0082	4,50	5,04	24,1	12,0
3	935	5,0224	4,70	5,25	21,0	10,4
4	1109	5,0400	4,50	5,01	24,6	12,2
5	1289	5,0365	4,45	4,96	25,4	12,6
6	1459	5,0454	4,70	5,23	21,3	10,6
7	1629	5,0643	5,10	5,65	15,0	7,4
8	1815	5,0575	5,20	5,77	13,2	6,5
9	1988	5,0139	5,35	5,99	9,9	4,9
10	2106	5,0084	5,20	5,82	12,3	6,1

Tabla A2. Datos experimentales del experimento 2 ($T=25^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=2\text{mgKOH/g}$).

Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	$q_{máx}$ (mg/g)
0	0	5,0947	2,20	2,42	0,0	0,0
1	684	5,0882	1,70	1,87	22,6	4,9
2	1041	5,0638	1,60	1,77	26,8	5,8
3	1278	5,0436	1,70	1,89	21,9	4,8
4	1526	5,0444	1,75	1,95	19,7	4,3
5	1770	5,0574	1,70	1,89	22,2	4,8
6	2002	5,0534	1,80	2,00	17,5	3,8
7	2245	5,0787	1,70	1,88	22,5	4,9
8	2487	5,0912	1,75	1,93	20,4	4,4
9	2734	5,0630	1,75	1,94	20,0	4,3
10	2969	5,0268	1,75	1,95	19,4	4,2

Tabla A3. Datos experimentales del experimento 3 ($T=25^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=2\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		240				
t cae 1ª gota (s)		518				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0237	5,60	6,25	0,0	0,0
1	731	5,0847	4,65	5,13	18,0	9,8
2	973	5,0479	4,65	5,17	17,4	9,5
3	1213	5,0661	4,70	5,20	16,8	9,2
4	1456	5,0326	4,60	5,13	18,0	9,9
5	1699	5,0475	4,90	5,45	12,9	7,1
6	1943	5,0316	5,05	5,63	10,0	5,5
7	2184	5,0702	5,10	5,64	9,8	5,3
8	2428	5,0808	5,15	5,69	9,1	5,0
9	2674	5,0249	5,30	5,92	5,4	2,9
10	2939	5,0523	5,35	5,94	5,0	2,7

Tabla A4. Datos experimentales del experimento 4 ($T=35^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=2\text{g}$; $IA_0=2\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		143				
t cae 1ª gota (s)		425				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0570	2,50	2,77	0,0	0,0
1	607	5,0017	1,70	1,91	31,2	4,5
2	785	5,0049	1,65	1,85	33,3	4,8
3	979	5,0069	1,60	1,79	35,4	5,1
4	1155	5,0066	1,55	1,74	37,4	5,4
5	1331	5,0135	1,55	1,73	37,5	5,4
6	1512	5,0190	1,40	1,56	43,6	6,3
7	1689	5,0195	1,50	1,68	39,6	5,7
8	1880	5,0690	1,70	1,88	32,2	4,7
9	2064	5,0073	1,70	1,90	31,3	4,5
10	2235	5,0565	1,70	1,89	32,0	4,6

Tabla A5. Datos experimentales del experimento 5 ($T=35^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1\text{g}$; $IA_0=2\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		75				
t cae 1ª gota (s)		405				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción $FFA_{m\acute{a}x}$ (%)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)
0	0	5,0570	2,50	2,77	0,0	0,0
1	577	5,0130	2,10	2,35	15,3	2,3
2	766	5,0304	1,90	2,12	23,6	3,6
3	966	5,0710	1,95	2,16	22,2	3,4
4	1140	5,0316	1,80	2,01	27,6	4,2
5	1293	5,0416	1,90	2,11	23,8	3,6
6	1495	5,0183	1,70	1,90	31,5	4,8
7	1680	5,0138	1,75	1,96	29,4	4,5
8	1863	5,0189	1,60	1,79	35,5	5,4
9	2038	5,0127	1,65	1,85	33,4	5,1
10	2218	5,0390	1,75	1,95	29,7	4,5

Tabla A6. Datos experimentales del experimento 6 ($T=25^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=11\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		103				
t cae 1ª gota (s)		318				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción $FFA_{m\acute{a}x}$ (%)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)
0	0	5,1041	10,60	11,65	0,0	0,0
1	484	5,0824	10,00	11,04	5,3	3,1
2	660	5,0248	8,90	9,94	14,7	8,6
3	832	5,1005	8,70	9,57	17,9	10,4
4	1008	5,0954	8,90	9,80	15,9	9,3
5	1190	5,0448	9,40	10,45	10,3	6,0
6	1363	5,0855	9,55	10,53	9,6	5,6
7	1609	5,1319	9,65	10,55	9,5	5,5
8	1865	5,1579	10,00	10,88	6,6	3,9
9	2144	5,0073	9,80	10,98	5,8	3,4
10	2431	5,0139	10,00	11,19	4,0	2,3

Tabla A7. Datos experimentales del experimento 7 ($T=45^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=11\text{mgKOH/g}$).

Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	$q_{máx}$ (mg/g)
0	0	5,0159	10,10	11,30	0,0	0,0
1	570	5,0959	9,60	10,57	6,4	4,6
2	753	5,0763	9,40	10,39	8,0	5,7
3	1016	5,1040	9,30	10,22	9,5	6,8
4	1208	5,0382	9,70	10,80	4,4	3,1
5	1569	5,0677	9,85	10,90	3,5	2,5
6	2040	5,0490	9,90	11,00	2,6	1,9
7	2725	5,0418	9,85	10,96	3,0	2,1
8	3339	5,0789	10,00	11,05	2,2	1,6

Tabla A8. Datos experimentales del experimento 8 ($m_{ads}=1\text{g}$; $T=35^{\circ}\text{C}$; $IA_0=11\text{mgKOH/g}$).

Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	$q_{máx}$ (mg/g)
0	0	2,0159	10,1	11,30	0,0	0,0
1	525	5,0719	8,8	9,73	13,8	9,2
2	719	5,0199	8,55	9,56	15,4	10,3
3	912	5,1048	8,25	9,07	19,7	13,2
4	1194	5,0118	8,2	9,18	18,7	12,5
5	1440	5,1312	8,5	9,29	17,7	11,8
6	1673	5,0423	8,2	9,12	19,2	12,8
7	1819	5,0387	8,4	9,35	17,2	11,5
8	2003	5,027	8,4	9,37	17,0	11,4
9	2189	5,0932	8,7	9,58	15,2	10,1
10	2359	5,0449	8,75	9,73	13,9	9,3

Tabla A9. Datos experimentales del experimento 9 ($T=45^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		88				
t cae 1ª gota (s)		392				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0151	6,50	7,27	0,0	0,0
1	583	5,0302	4,50	5,02	31,0	14,5
2	776	5,0334	4,50	5,02	31,0	14,5
3	991	5,0560	4,60	5,10	29,8	13,9
4	1166	5,0611	4,65	5,15	29,1	13,6
5	1364	5,0340	4,70	5,24	28,0	13,0
6	1552	5,0422	4,75	5,28	27,3	12,7
7	1739	5,0867	4,70	5,18	28,7	13,4
8	1982	5,0612	4,70	5,21	28,4	13,2
9	2168	5,0404	4,65	5,18	28,8	13,4
10	2355	5,0714	4,70	5,20	28,5	13,3

Tabla A10. Datos experimentales del experimento 10 ($m_{ads}=1,5\text{g}$; $T=45^{\circ}\text{C}$; $IA_0=2\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		121				
t cae 1ª gota (s)		398				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0125	2,50	2,80	0,0	0,0
1	569	5,0091	2,25	2,52	9,9	1,6
2	820	5,0102	2,35	2,63	6,0	1,0
3	1030	5,0023	2,05	2,30	17,8	2,9
4	1248	5,0735	2,00	2,21	21,0	3,4
5	1430	5,0144	1,95	2,18	22,0	3,6
6	1609	5,0072	1,95	2,18	21,9	3,6
7	1745	5,0241	1,90	2,12	24,2	4,0
8	1954	5,0335	1,90	2,12	24,3	4,0
9	2155	5,0141	1,95	2,18	22,0	3,6
10	2333	5,0326	2,00	2,23	20,3	3,3

Tabla A11. Datos experimentales del experimento 11 ($T=25^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		91				
t cae 1ª gota (s)		387				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0151	6,50	7,27	0,0	0,0
1	556	5,0023	5,90	6,62	9,0	4,3
2	739	5,0427	5,80	6,45	11,3	5,4
3	903	5,0026	5,15	5,78	20,6	9,9
4	1074	5,0616	4,85	5,38	26,1	12,6
5	1255	5,0438	4,75	5,28	27,3	13,2
6	1427	5,0412	4,80	5,34	26,5	12,8
7	1597	5,0972	4,80	5,28	27,3	13,2
8	1766	5,0324	4,70	5,24	27,9	13,5
9	1937	5,0361	4,65	5,18	28,8	13,9
10	2110	5,1086	4,60	5,05	30,5	14,7

Tabla A12. Datos experimentales del experimento 12 ($m_{ads}=2\text{g}$; $T=35^{\circ}\text{C}$; $IA_0=11\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)		196				
t cae 1ª gota (s)		368				
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,1190	10,20	11,18	0,0	0,0
1	537	5,0852	9,20	10,15	9,2	7,4
2	704	5,1306	9,40	10,28	8,1	6,4
3	874	5,0296	8,80	9,82	12,2	9,7
4	1043	5,0765	8,75	9,67	13,5	10,8
5	1214	5,0892	8,65	9,54	14,7	11,7
6	1386	5,0684	8,95	9,91	11,4	9,1
7	1564	5,1575	8,80	9,57	14,4	11,5
8	1739	5,1535	9,20	10,01	10,4	8,3
9	1911	5,0160	9,20	10,29	8,0	6,4
10	2082	5,0196	9,30	10,39	7,0	5,6

Tabla A13. Datos experimentales del experimento 13 ($T=35^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)						
t cae 1ª gota (s)						
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0176	5,65	6,32	0,0	0,0
1	754	5,0567	4,15	4,60	27,1	11,6
2	969	5,0672	4,00	4,43	29,9	12,8
3	1198	5,0416	4,05	4,51	28,7	12,2
4	1425	5,1056	4,35	4,78	24,3	10,4
5	1621	5,1124	4,90	5,38	14,9	6,4
6	1817	5,0220	5,10	5,70	9,8	4,2
7	2066	5,0121	5,40	6,04	4,3	1,8
8	2279	5,0357	5,45	6,07	3,9	1,7
9	2425	5,0176	5,50	6,15	2,7	1,1
10	2646	5,0015	5,45	6,11	3,2	1,4

Tabla A14. Datos experimentales del experimento 14 ($T=35^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

t residencia (s)						
t cae 1ª gota (s)						
Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA ₀ (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	q _{máx} (mg/g)
0	0	5,0005	5,65	6,34	0,0	0,0
1	582	5,0468	4,20	4,67	26,3	6,8
2	744	5,0488	4,50	5,00	21,1	5,5
3	925	5,1007	4,80	5,28	16,7	4,3
4	1098	5,0133	4,90	5,48	13,5	3,5
5	1271	5,0427	5,10	5,67	10,5	2,7
6	1448	5,0648	5,20	5,76	9,1	2,4
7	1621	5,1142	5,50	6,03	4,8	1,2
8	1811	5,1128	5,50	6,03	4,8	1,2
9	1990	5,0373	5,40	6,01	5,1	1,3
10	2226	5,0410	5,50	6,12	3,4	0,9

Tabla A15. Datos experimentales del experimento 15 ($T=35^{\circ}\text{C}$; $m_{ads}=1,5\text{g}$; $IA_0=6,5\text{mgKOH/g}$).

Muestra	t (s)	m (g)	V (mL)	IA_0 (mg KOH/g)	Reducción FFA _{máx} (%)	$q_{máx}$ (mg/g)
0	0	5,0005	5,65	6,34	0,0	0,0
1	717	5,0213	4,25	4,75	25,1	8,3
2	853	5,0490	4,20	4,67	26,4	8,7
3	1045	5,0437	4,45	4,95	21,9	7,2
4	1212	5,0532	4,60	5,11	19,4	6,4
5	1459	5,1003	5,10	5,61	11,5	3,8
6	1783	5,0939	4,90	5,40	14,9	4,9
7	1983	5,0648	5,20	5,76	9,1	3,0
8	2279	5,1079	5,40	5,93	6,4	2,1
9	2437	5,0352	5,25	5,85	7,7	2,5
10	2669	5,0439	5,55	6,17	2,6	0,9

Bibliografía

Alemdaroglu, T., Akkus, G., Önal, M. y Sarikaya, Y. (2003). *Investigation of the Surface acidity of a Bentonite modified by acid activation and thermal treatment*. Turk Journal Chemistry, 27:675—681.

Andersen, O. y Weinbach, J.E. (2010). *Residual animal fat and fish for biodiesel production*. Potentials in Norway. Biomass and Bioenergy, 34(8), pp. 1183-1188.

Assawasaengrat, P., Jintanavasan, P. y Kitchaiya, P. (2015). *Adsorption of FFA, soap y glicerina in Biodiesel using magnesium silicate*. Aidic,43. DOI: 10.3303/CET1543190

ASTM D6751-20a. *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. Vol. 05.03.

Bartle, K. D., y Clifford, A. A. (1992). *Supercritical fluid extraction and chromatography of lipids and related compounds*. Advances in applied lipid research, London: JAI Press., Vol. 1, pp. 217–264.

Benjumea Hernández, P.N., Agudelo Santamaría, J.R. y Alberto Ríos, L. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Universidad de Antioquia. https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=yiaApKhNqRYC&oi=fnd&pg=PP1&dq=biodiesel&ots=E4_a-RIDrW&sig=cJ7UcnlfKjhLg_xMM23r8bzozug#v=onepage&q=biodiesel&f=false

Bhattacharyya, S., y Bhattacharyya, D. K. (1989). *Biorefining of high acid rice bran oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, (66), pp.1469–1471

Bhosle, B.M., Subramanian, R. (2004). *New approaches in deacidification of edible oils*. Journal of food engineering, Elsevier.

Bhosle, B.M., Subramanian, R., y Ebert, K. (2005). *Deacidification of model vegetable oils using polymeric membranes*. European Journal of Lipid Science and Technology (107), pp. 746-753.

Bianchi, C.L., Pirola, C., Boffito, D.C., Di Fronzo, A., Carvoli, G., Barnabè, D., Bucchi, R. y Rispoli, A. (2000). *Non edible oils: Raw materials for sustainable biodiesel*. Biodiesel-Feedstocks and Processing Technologies.

Blanco Rodríguez, Pilar (2007). *Diseño de una planta piloto de refinación de aceites vegetales*. Universidad de Cádiz. <http://hdl.handle.net/10498/6391>

Brunetti, L., Daghetta, A., Fedeli, E., Kikic, I. y Zanderighi, L. (1989). *Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide*. Journal of the America Oil Chemists Society (66), pp. 209-217.

Cano, M., Sbagoud, K., Allard, E. y Larpent, C. (2012). *Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils*. Green Chemistry, 14. DOI: 10.1039/c2gc35270b

Cardona, C.A., Gómez, Á., Ramírez, J. y Rojas, F. (2005). Modelado y simulación de una destilación molecular de película descendente. *Ingeniería Química* (426), 98-112.

Carlson, K.F. (1996). *Deodorization*. Baley's Industrial Oil and Fat Products. Wiley-Interscience, New York 4, pp. 339-390.

Chueluecha, N., Kaewchada, A., Jaree, At. Enhancement of biodiesel synthesis using cosolvent in a packed-microchannel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 51 (2017) 162–171. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.02.028.

Clowutimon, W., Kitchaiya, P. y Assawasaengrat, P. (2011). *Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk*. Engineering Journal, 15-3. DOI:10.4186/ej.2011.15.3.15

Cvengros, J., Mrazek, M. y Kmetty, G. (1999). *Vitamin K1 purification process in a molecular evaporator*. Chemical Papers 53, pp. 102

Demirbas, A. (2008). *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer. DOI: 10.1007/978-1-84628-995-8

Demirbas, A., Sari, A., e Isildak, O. (2006). *Adsorption thermodynamics of stearic acid bentonite*. Journal of Hazardous Materials, 135:226-231.

Díaz, L. y Brito, A. (2014). *FFA Adsorption from Waste Oils or Non-Edible Oils onto an Anion- Exchange Resin as Alternative Method to Esterification Reaction Prior to Transesterification Reaction for Biodiesel Production*. Journal of Advanced chemical Engineering (4-2). DOI: 10.4172/2090-4568.1000105

Díaz, L., Mertes, L., Brito, A., Rodríguez, K.E. *Valorization of energy crop shells as potential green adsorbents for free fatty acid removal from oils for biodiesel production*. Biomass Conv. Bioref. (2020). DOI: 10.1007/s13399-020-01089-y

Fan, T., Hu, J., Fu, L., Zhang, L. *Optimization of enzymolysis-ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from Momordica charantia L. by response surface methodology*, Carbohydrate Polymers 115 (2015) 701–706. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.09.009.

Feddern, V., Cunha Junior, A., Celant de Prá, M., Giovanni de Abreu, P., Santos Filho, J. I., Mayumi Higarashi, M., Sulenta, M., Coldebella, A. (2011). *Animal Fat Wastes for Biodiesel Production*. Biodiesel-Feedstocks and Processing Technologies. <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocksand-processing-technologies/animal-fat-wastes-for-biodiesel-production>

Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., Silva, E. G.P.D., Portugal, L.A., Reis, P.S.D., Souza, A.S., Santos, W.N.L.D. *Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods*, Analytica Chimica Acta, volumen 597 (2007) 79-356. DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.011

Freitas, A.F, Mendes, M. F. y Coelho, G, L, V. (2009). *Thermodynamic study on the adsorption of some organic acids from aqueous solutions by unmodified and modified montmorillonite clays*. Chem. Eng. Comm., 196:824-840. DOI: 10.1080/00986440802668232

Hashemzadeh Gargari, M. y Sadrameli, S.M. (2018). *Investigating continuous biodiesel production from linseed oil in the presence of a Cosolvent and a heterogeneous based catalyst in a packed bed reactor*. Energy, 148, 888-895.

Herrera Restrepo, J. A. y Andres Velez, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (biodiésel)*. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.

Islam, A. y Ravindra, P. (2017). *Biodiesel Production with Green Technologies*. Springer. DOI 10.1007/978-3-319-45273-9

Islam, A. y Yun Hin, T. (2014). *Advanced Technologies In Biodiesel: Introduction to Principles and Emerging Trend*, Momentum Press, ProQuest Ebook Central, <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bull-ebooks/detail.action?docID=1831851>.

Jamal, Y., y Boulabger, B. O. (2010). *Separation of oleic acid from soybean oil using mixed-bed resins*. J Chem Eng Data, 55:2405-2409

Johnson, L. A., y Lusas, E. W. (1983). *Comparison of alternative solvents for oils extraction*. Journal of the American Oil Chemists' Society, (60), pp. 229–242.
<https://doi.org/10.1007/BF02543490>

Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin, A. y Ozay, D.S. *Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil*. European Journal of Lipid Science and Technology 107 (2005), pp. 476-480

Keurentjes, J. T. F., Doornbusch, G. I., y Van_t Riet, K. (1991). *The removal of fatty acids from edible oil: Removal of the dispersed phase of water-in-oil dispersion by a hydrophilic membrane*. Separation Science and Technology, (26), pp. 409–423.

Keurentjes, J. T. F., Sluijs, J. T. M., Franssen, R. J. H., y Van_t Riet, K. (1992). *Extraction and fractionation of fatty acids from oil using an ultrafiltration membrane*. Industrial Engineering and Chemistry Research, (31), pp. 581–587

Kirubakaran, M., Selvan, A.M. Eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 4490–4503. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.027

Knothe, G., Van Gerpen, J. y Krahl, J. (2005). *Biodiesel Production*. En The Biodiesel Handbook. AOCS Press, 34-70.

Kumar, N. S. K., Bhowmick, D. N. Y. (1996). *Separation of fatty acids/triglycerol by membranes*. J Am Oil Chem Soc., pp. 73-399

Liu, D.C.y Su, W.Y. (2001). *Edible vegetable oil and vegetable protein*. Chemical Industry Press. Beijing.

Liu, Y., Liu, F., Ni, L., Meng, M., Meng, Xi., Zhongb, G., Qiu, J. (2006). *A modeling study by response surface methodology (RSM) on Sr(II) ion dynamic adsorption optimization using a novel magnetic ion imprinted polymer*. RSC Advances, 6, 54679–54692.

Lombana Coy, J., Vega Jurado, J., Britton Acevedo, E. y Herrera Velásquez, S. (2015). *Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro*. Universidad del Norte. Colombia.

Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakara, K. Bruce, D.A. & Goodwin J.G. (2005). *Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 44 (14), pp. 5353-5363. <https://doi.org/10.1021/ie049157g>

Maddikeri, G.L., Pandit, A. B., y Gogate, Parag R. (2012). *Adsorptive removal of saturated and unsaturated fatty acids using ion-exchange resins*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 51, 6869–6876. doi.org/10.1021/ie3000562

Manan, Z. A., Siang, L. C. y Mustapa, A.N. (2009). *Development of a new process for palm oil refining based on supercritical fluid extraction technology*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48, 5420-5426.

Marchetti, J.M. (2010). *Biodiesel Production Technologies*, Nova Science Publishers. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bull-ebooks/detail.action?docID=3020809>.

Martinello, M.; Hecker, G.; Pramparo, M.C. (2007b) *Grape seed oil deacidification by molecular distillation: analysis of operative variables influence using the response surface methodology*, Journal of Food Engineering 81, 60-64.

Martinello, M.A., Villegas, M. y Pramparo, M.C. (2007a). *Retaining maximum antioxidative potency of wheat germ oil refined by molecular distillation*. Journal of the Science of Food and Agriculture 87, pp. 1559-1563

Martins, P. F., Ito, V. M., Bastitella, C. B. y Maciel, M. R. W. (2005). *Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process*. Separation Purification Technology (48), pp. 78-84. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.028>

Medina Ramírez, I. E., Chávez Vela, N. A., Jáuregui Rincón, J. (2012). *Biodiésel, un combustible renovable*. Investigación y Ciencia. Vol. 20 (55), pp. 62-70

Meher, L. C., Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., & Naik, S. N. (2006). *Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalysts*. European Journal of Lipid Science and Technology, 108, 389–397.

Murayama, T. (1994). *Evaluating vegetable oils as a diesel fuel*. Institution of Mechanical Engineers. Volumen 5, 1138-1145.

Ooi, C. K., Bhaskar, A., Yener, M. S., Tuan, D. Q., Hsu, J., y Rizvi, S. S. H. (1996). *Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil*. Journal of the American Oil Chemists_ Society, (73), pp. 233–237.

Pina, C. G., y Meirelles, A. J. A. (2000). *Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column*. Journal of the American Oil Chemists Society, (77), pp. 553–559.

Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A, Pereira, P. A., Andrade, J. B. (2005). *Biodiesel: An overview*. Universidad Federal de Río de Janeiro. Brazil.

Prince, R.C. (2010). *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, pp. 2271-2275. Springer. DOI: 10.1007/978-3-540-77587-4_165

Ramadhas, A. S. (2011). *Alternative Fuels for Transportation*. CRC Press. DOI: [10.1201/b16260](https://doi.org/10.1201/b16260)

Raman, L. P., Cheryan, M., & Rajagopalan, N. (1996). *Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology*. Lipid, (98), pp. 10–14.

Raman, L. P., Rajagopalan, N., & Cheryan, M. (1994). *Membrane technology (in vegetable oil processing)*. Oils and Fats International, (10), pp. 28–38.

Rezzoug, S.A., Boutekedjire, C., Allaf, K. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology, *Journal of Food Engineering* 71 (2005) 9–17. DOI: 10.1016/j.foodeng.2004.10.044

Sari, A. e Ipýldak, Ö. (2006). *Adsorption properties of stearic acid onto untreated kaolinite*. Bulletin of the Chemical society of Ethiopia, 20:259-276.

Sen Gupta, A. K. (1977). *Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration*. United States Patent, 4,062,882.

Sengupta, R., y Bhattacharyya, D. K. (1992). *A comparative study between biorefining combined with other processes and physical refining of high-acid mohua oil*. Journal of the American Oil Chemists Society (69), pp. 1146–1149

Simon, P. y Cvengros, J. (2010). *Thermooxidative stability of vegetable oils refined by steam vacuum distillation and by molecular distillation*. European Journal of Lipid Science and Technology 112, pp. 1236-1240

Stratta, J. (2000). *Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiésel*.

Tir, R., Dutta, P. C. y Badjah-Hadj-Ahmed, A. Y. (2012). *Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition*. European Journal of Lipid Science and Technology, (114), pp. 1427–1438. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200129>

Tovar, C. T., Benítez, L. T., Ortiz, A. V. y Rodríguez, L. M. (2013). *Obtención de biodiésel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal*. Revista Luna Azul, Vol. 36, pp. 10-25. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=321728584002>

Turkay, S., and Civelekoglu, H. (1991). *Deacidification of sulfur olive oil: Single-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol*. Journal of the American Oil Chemists' Society (68), pp. 83-86

Tyagi, R. D, Surampalli, R. Y, Zhang, T. C., Yan, S. y Zhang, X. (2019). Biodiesel Production by Transesterification. En *Biodiesel Production: Technologies, Challenges, and Future Prospects*, 27-53. <https://ebookcentral-proquest-com.accedys2.bbt.k.ull.es/lib/bull-ebooks/detail.action?docID=5984822>

UNE. (2020). UNE-EN 14103:2020: Fat and oil derivatives—Fatty Acid Methyl Esters (FAME)—Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Madrid, Spain: Comité Europeen de Normalisation (CEN).

Vilarrasa García, E. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción*. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universitat Malacitana. Málaga

Von der Haar, D., Stähler, A., Wichmann, R. y Schweiggert-Weisz (2015). *Enzymatic esterification of free fatty acids in vegetable oils utilizing different immobilized lipases*. Biotechnol Lett (37), pp. 169–174. <https://doi.org/10.1007/s10529-014-1668-1>

Wakelyn, P. J., Wan, P. J. (2005). *Solvent extraction to obtain edible oil products*. En Handbook of Functional Lipids (89–131). Boca de Raton, FL: CRC Press.

Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., Oturan, M.A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by

electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode.
Chemosphere 87 (2012) 614–620. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.036