

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

El uso de aceites vegetales como combustible para los motores de combustión interna data de 1895, cuando el Dr. Rudolf Diesel desarrollaba su motor. Entre 1883 y 1887 construyó el primer motor que quemaba aceite vegetal.

En la presentación del motor diésel en la Exposición Mundial de París, en 1900, el Ing. Diesel usaría aceite de maní como combustible, o, mejor dicho, como biocombustible. [2]

Años después Diesel fue muy claro al señalar que «el motor diésel puede funcionar con aceites vegetales, esto podría ayudar considerablemente al desarrollo de la agricultura de los países que lo usen así». Hacia 1912 afirmaría que «el uso de los aceites vegetales como combustibles para los motores puede parecer insignificante hoy en día, pero con el transcurso del tiempo puede ser tan importante como los derivados del petróleo y el carbón en la actualidad» (Shay, 1993).[2]

Las predicciones de Diesel tomarían su tiempo para empezar a tomar a cuerpo y, en este lapso de, más o menos un siglo, los motores diésel evolucionarían y se perfeccionarían utilizando fundamentalmente destilados medios de petróleo con mucha menor viscosidad que los aceites vegetales. La principal razón por la que actualmente no se podría usar aceites vegetales directamente en los motores es, precisamente, su mayor viscosidad. La química proporciona una solución para disminuir esta viscosidad: la transesterificación. Este proceso fue desarrollado por los científicos E. Duffy y J. Patrick a mediados del siglo XIX. [2]

Los biocombustibles comenzaron a ser utilizados en Estados Unidos a finales del siglo XIX, aunque a nivel experimental. [22]

Durante el siglo XX, algunos intentos se realizaron para utilizar aceites como combustible para vehículos. Antes de la segunda guerra mundial se introdujo el uso de aceites transesterificados como combustible en vehículos pesados en el África. Durante la década de los años 40, los franceses trabajaron con el aceite de piñón (*Jatropha curcas*) como combustible sin tener resultados positivos. Es a partir de la década del 70,

que los biocombustibles comenzaron a desarrollarse en forma significativa a raíz de la crisis energética que tuvo lugar en esos años, en donde el precio del petróleo alcanzó niveles muy altos. [22]

En 1975, con el lanzamiento del programa nacional de alcohol (PROALCOOL), en Brasil, se puso en marcha el que es considerado como el primer y mayor programa de energías renovables a gran escala hasta la fecha, cuyo objetivo era el de estimular la sustitución de las gasolinas por alcohol, y en consecuencia reducir la dependencia del país frente a la utilización de combustibles fósiles.[22]

Las primeras pruebas técnicas con biodiesel se realizaron en 1982 en Austria y Alemania, y fue en 1985 cuando en SILBERBERG Austria se construyó la primera planta piloto de producción del mismo. Actualmente países como Alemania, Francia, Austria, Estados Unidos, Canadá, Suecia y Brasil, son pioneros en el desarrollo, producción y utilización del biodiesel.[22]

El biodiesel se ha producido a escala industrial en la Unión Europea (UE) desde 1992, en gran parte en respuesta a las señales positivas de las instituciones de la UE. Hoy en día, hay aproximadamente 120 plantas que producen hasta 6100000 toneladas de biodiesel al año. Estas plantas se encuentran principalmente en Alemania, Italia, Austria, Francia y Suecia. (Junta Europea de Biodiesel – EBB).

En 2005 en Argentina, se emite la Ley 1884, la cual tiene por objeto la regulación, control y gestión de aceites vegetales usados, que comprende la generación, manipulación, recolección, almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final en el territorio de la ciudad. [9]

En 2008, la ASTM Internacional publicó los estándares y especificaciones de biodiesel puro y sus mezclas con petrodiesel. La Unión Europea define la composición y propiedades del biodiesel por medio de la norma EN 14214, cuya versión fue publicada en noviembre de 2008.

En 2008 el Colegio de Ingenieros de Venezuela, emprende la jornada denominada “Pensar en Venezuela” para dar a conocer las ventajas técnicas y medioambientales que se obtienen al utilizar los bicomcombustibles y otras fuentes de energías alternativas. En 2012, en la V jornada de pensar en Venezuela, el Centro de Investigación y Desarrollo Agroenergético (CIDAIE) mediante la presentación de las

ponencias: “Energías alternativas: Un Biodiesel Dos Eco-Insumos” y “Desarrollo del Piñon (*Jatropha curcas* L.) como Eco-Insumo” a cargo de Alejandro Suels y Francisco Morandi, respectivamente, ambos directores fundadores del Centro de Investigación. [23]

En 2010, el Gobierno Bolivariano a través de Intevep empresa filial de Pdvsa, y la Fundación Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (Ciepe) planteaban el aprovechamiento de los residuos de la industria aceitera para la obtención de biodiesel y demás subproductos. Lo que se pretende es brindar valor agregado a los residuos de la industria aceitera, a fin de disminuir el impacto ambiental. [24]

Hoy en día, los biocombustibles se han transformado en una fuente natural e importante de energía alternativa debido a la volatilidad del precio del petróleo, al eventual agotamiento de los combustibles fósiles y al calentamiento global, estos combustibles son cada vez más utilizados a nivel mundial.

BIOMASA

Se define como cualquier tipo de materia orgánica que se origina a través de algún proceso biológico. Este concepto comprende tanto a los productos de origen vegetal como a los de origen animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. Quedan excluidos los combustibles fósiles, porque aunque derivan de materiales biológicos, a través del tiempo han sufrido transformaciones que han alterado profundamente su naturaleza [2]. Actualmente se ha extendido el uso del término biomasa para denominar a un tipo de energía renovable basada en la materia orgánica anteriormente descrita.

Las fuentes de biomasa para la obtención de energía pueden clasificarse según su origen en:

- *La biomasa natural:* producida espontáneamente en las tierras no cultivadas y que el hombre ha utilizado tradicionalmente para satisfacer sus necesidades calóricas. El mejor ejemplo es la leña [2].

- *La biomasa residual:* producida en las explotaciones agrícolas, forestales y ganaderas, así como los residuos orgánicos de origen industrial y urbano [2].
- *Los cultivos energéticos:* producidos con la finalidad de disponer de biomasa transformable en biocombustibles líquidos (utilizado en motores de combustión interna) y sólidos (aplicaciones térmicas, generación de calor y electricidad) [2].

BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiesel) y gaseosa (biogás, hidrógeno).

Dentro de los biocombustibles, los biocarburantes abarcan al subgrupo caracterizado por la posibilidad de su aplicación a los actuales motores de combustión interna (motores diesel y Otto). Son, en general, de naturaleza líquida. Los biocarburantes en uso proceden de materias primas vegetales, a través de transformaciones biológicas y físico-químicas. En la actualidad se encuentran desarrollados principalmente dos tipos: el biodiesel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; y el bioetanol, obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante fermentación. La producción de todos estos combustibles está sujeta a amplias necesidades de terreno en el cultivo de sus materias primas [5].

BIODIESEL

La definición de biodiesel propuesta por las especificaciones ASTM (American Society for Testing and Material Standard, asociación internacional de normativa de calidad) lo describe como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión. Sin embargo, los ésteres más utilizados, son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales o de la esterificación de los ácidos

grasos) debido a su bajo costo y sus ventajas químicas y físicas [7]. El término *bio* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diesel tradicional derivado del petróleo; mientras que *diesel* se refiere a su uso en motores de este tipo [2].

Se encuentra registrado como combustible y como aditivo para combustibles en la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environment Protection Agency (EPA)) en los Estados Unidos. [9]

Este biocombustible pueden ser obtenido a partir de aceites vegetales tales como el aceite de maní, palma, soya, girasol y otros aceites vegetales, grasas animales o a partir de aceite residual de frituras.

Se utiliza puro (B100 conocido como “gasoil verde”), o en mezclas con diesel de petróleo en diferentes concentraciones, la numeración indica el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla. Una de las concentraciones más usada es del 20 % es decir 20 partes del biodiesel por 80 de diesel de petróleo.

Ventajas del biodiesel

- Tiene propiedades físicas y químicas similares a las del diesel convencional derivado del petróleo, por lo que su utilización no requiere cambio en los motores diesel.
- Mayor poder disolvente, que hace que no se produzca carbonilla ni se obstruyan los conductos y mantiene limpio el motor.
- Empleo de fuentes naturales renovables como materias primas, tales como aceite vegetal usado dando solución al problema de contaminación generada por la inadecuada disposición final y reutilización de dichos aceites.
- Reduce las emisiones de partículas sólidas menores a 10 micrones (PM10), monóxido de carbono [2], contribuyendo así a la reducción del calentamiento global.

- Es más seguro de transportar y almacenar, ya que tiene un punto de inflamación 100°C mayor que el diesel fósil. El biodiesel podría explotar a una temperatura de 150°C [2].
- El biodiesel se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diesel fósil y puede ser usado como solvente para limpiar derrames de diesel fósil.
- Prácticamente no contiene azufre, por lo que no genera SO₂ (dióxido de azufre), un gas que contribuye en forma significativa a la contaminación ambiental [2].
- Reduce substancialmente la emisión de la mayoría de agentes contaminantes. Al ser un combustible oxigenado, el biodiesel tiene una combustión más completa que el diesel, su combustión produce menos humo visible y menos olores nocivos y su uso contribuye a disminuir la contaminación del aire [8].
- El biodiesel no contamina fuentes de agua superficial, porque es altamente biodegradable en el agua. [8]

Desventajas del biodiesel

- El biodiesel presenta problemas de fluidez y congelamiento a bajas temperaturas (<0°C).
- Los costos de la materia prima son elevados y guardan relación con el precio internacional del petróleo, actualmente es un producto relativamente costoso.
- Los cultivos energéticos, la materia prima, también son empleados como cultivos alimenticios, lo que producen una situación problemática entre el mercado alimenticio y el de los combustibles, deformando los precios y creando un impacto desfavorable en el mercado.
- Debido a que el biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diesel pueden existir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores.
- La presencia de K y Na puede causar la precipitación de jabones obstruyendo los filtros. Estos se presentan en el Biodiesel debido a un defectuoso proceso de lavado en su producción
- Por su alto poder solvente, se recomienda almacenar el biodiesel en tanques limpios; si esto no se hace, los motores podrían ser contaminados con impurezas provenientes de los tanques.

- El contenido energético del biodiesel es algo menor que el del diesel (12% menor en peso u 8% en volumen), por lo que su consumo es ligeramente mayor.
- El biodiesel de baja calidad (con un bajo número de cetano) puede incrementar las emisiones de NOx (óxidos de nitrógeno), los cuales contaminan la capa de ozono, pero si el número de cetano es mayor que 68, las emisiones de NOx serían iguales o menores que las provenientes del diesel fósil [2].
- Posee menor estabilidad a la oxidación que el diesel debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel.

MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Las materias primas para la elaboración de biodiesel, puede ser cualquiera que contenga triglicéridos, entre estas se encuentran: los cultivos oleaginosos (vegetales que contienen grandes cantidades de aceite en sus semillas o frutos [2]) y sus aceites derivados; y tejidos adiposos (grasos) de animales.

Además, se está experimentando en diversos lugares para obtener biodiesel a partir de: algas productoras de aceites, aceites residuales de cocina, grasas residuales provenientes, por ejemplo, de plantas de tratamiento de aguas o de trampas de separación de grasas. [2]

- ***Aceites vegetales convencionales***

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiesel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soya (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de frutos oleaginosos como la palma (Malasia e Indonesia) [9].

Dentro de los aceites que se utilizan se encuentran:

- Aceite de girasol
- Aceite de colza

- Aceite de soya
- Aceite de coco
- Aceite de palma
- Aceites vegetales alternativos

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. En este sentido, destacan la utilización, como materias primas de la producción de biodiesel:

- Aceite de *Brassica carinata*.
- Aceite de *Cynara cardunculus*.
- Aceite de *Camelina sativa*.
- Aceite de *Crambe abyssinica*.
- Aceite de *Pogonius*.
- Aceite de *Jatropha curcas*.

- ***Grasas animales***

Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiesel. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, empleándose los de peor calidad en la formulación de los alimentos de animales:

- Sebo de vaca
- Sebo de búfalo

- *Aceites de fritura usados*

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costos de tratamiento como residuo. Estos aceites presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Asimismo, como valor añadido, la utilización de aceites usados significa la buena gestión y uso del residuo. Esta alternativa es la que más ventajas tiene porque además de producir combustible elimina un residuo contaminante como es el aceite usado [8].

Los aceites residuales de cocina usados son principalmente obtenidos de la industria de restaurantes o reciclados en sitios especiales. Puede no tener ningún costo o un 60 % menos que los aceites refinados dependiendo de la fuente y la disponibilidad. También presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Sin embargo, estos aceites tienen propiedades tanto del aceite crudo como del refinado. El calor y el agua aceleran la hidrólisis de los triglicéridos y aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite. El material insaponificable, la viscosidad y la densidad aumentan considerablemente, pero el índice de yodo y la masa molecular disminuyen. La utilización de aceites vegetales usados presenta dificultades para su control debido a su carácter de residuo. Además usar estos aceites para producir biodiesel tiene que ver con los altos contenidos de material insaponificable, cantidad de agua y el alto contenido de ácidos grasos libres, por lo cual requiere de varios procesos para acondicionar el aceite para la transesterificación [2]. Otro uso de estos aceites es que pueden emplearse también como materia prima para la fabricación de jabones.

Se debe tener en cuenta que la fritura es un proceso físico-químico complejo que puede afectar significativamente la composición química del aceite original. Las condiciones en las que se desarrolle el proceso pueden promover reacciones de diversos tipos, como: hidrólisis (formación de ácidos grasos libres, glicerol libre y mono y diglicéridos), oxidación (formación inicial de hidroperóxidos y posterior de aldehídos, cetonas, hidrocarburos, alcoholes, entre otros) y polimerización (formación de dímeros

y polímeros a partir de radicales libres provenientes de los enlaces dobles de los ácidos grasos). La mayoría de los compuestos formados por las reacciones mencionadas son de naturaleza polar y se pueden retirar del aceite frito mediante adsorción con sólidos porosos naturales o sintéticos [9].

COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES Y GRASAS

Los aceites y grasas vegetales o animales están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos (o triacilgliceroles), que son ésteres de tres ácidos grasos unidos a un glicerol. Se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares [10].

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales (terminan con un radical carboxilo – COOH) de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud. Pueden ser saturados (cuando no contienen dobles ni triples enlaces entre los átomos de carbono) o insaturados (cuando contienen uno o más dobles o triples enlaces entre los átomos de carbono) [2]. Los dobles enlaces entre átomos de carbono son más reactivos que los enlaces simples y pueden, por ejemplo, reaccionar con hidrógeno para transformarse en enlaces simples. Un ácido graso con dos o más insaturaciones (poliinsaturado) es más inestable y reacciona con hidrógeno, oxígeno y otros elementos aún más fácilmente que los ácidos grasos monoinsaturados [10].

Los aceites y grasas animales y vegetales son mezclas de triglicéridos diferentes, los cuales a su vez están compuestos frecuentemente por ácidos grasos distintos. Sus propiedades físicas y químicas están relacionadas directamente con el número y estructura química de los ácidos grasos unidos al glicerol, así como con el grado de saturación de los ácidos grasos y su longitud de cadena [2].

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS GRASAS Y ACEITES.

Los aceites y grasas pueden ser caracterizados según sus propiedades físicas (densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción) o químicas (índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido, índice de saponificación, índice de éster) [2].

Densidad

La densidad del aceite es la relación entre su peso y su volumen, y en este caso está afectada por la temperatura. La densidad de los aceites vegetales varía dependiendo del tipo y de la temperatura a la que se encuentre, y su densidad estándar va de un mínimo de 0.90 g/mL a un máximo de 0.93 g/mL a una temperatura media de 15°C (ambiente).

Viscosidad

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. En general, la viscosidad de los aceites desciende con un incremento en la instauración y con un decrecimiento del peso molecular de sus ácidos grasos [10].

Índice de acidez

El índice de acidez (IA) es el número de mg de KOH o NaOH, necesario para neutralizar los ácidos grasos libres [9] (es decir, que no se encuentran unidos a un glicérido) de 1 g de aceite. Se determina mediante la titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH. Un valor elevado muestra que el aceite contiene una *alta cantidad de ácidos grasos libres*, ya que ha sufrido un alto grado de hidrólisis [2]. Puede expresarse también como porcentaje de ácido oleico, palmítico o láurico, según el ácido graso que predomine en la grasa en cuestión.

Los aceites y grasas refinados deben tener un nivel de ácidos grasos libres inferior al 0,2% como ácido oleico para ser aptos para su uso en alimentación (NTP 209.001.1983). Sin embargo, los aceites crudos y los usados previamente en frituras, comúnmente tienen un contenido de ácidos grasos libres significativamente superior a éste (2% o más). Este índice es particularmente importante para el proceso de producción de biodiesel (transesterificación), ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador de la transesterificación (NaOH ó KOH) formando jabones

(saponificación), lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción de biodiesel. La saponificación no sólo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que además los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación de biodiesel [2].

Índice de peróxido

El índice de peróxido (IP) mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son los productos de descomposición primaria de la oxidación de las grasas, cualquiera sea su composición. [2]

Índice de refracción

Se define como el cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción de la luz monocromática al pasar del aire a un medio ópticamente más denso. El índice de refracción depende de la composición de la muestra, la temperatura y la longitud de onda de la radiación utilizada. Generalmente se mide a 20, 25 o 40 °C, tomando como referencia la línea D del sodio (589 nm), y se realiza como mínimo dos mediciones de donde se toma la media, por lo general con cuatro cifras decimales en un Refractómetro de Abbe. Su utilidad radica en casos como la identificación y caracterización de líquidos puros, grasas y aceites, comprobación de la pureza de diversos alimentos, determinación del contenido de agua en miel o en extractos de alimentos ricos en sacarosa (confituras, miel, jarabe de almidón, zumos, etc.). Se denota n_D^t [9].

Índice de yodo

El índice de yodo (IY) es el número de miliequivalentes o partes de yodo absorbido por 100 partes de peso de sustancia. Este valor da una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. Un aceite totalmente saturado poseerá un IY = 0, mientras que a mayor cantidad de insaturaciones se fijará en ellos una

cantidad proporcional de yodo, incrementándose este índice [2]. El grado de insaturación del aceite es importante, en primer lugar, porque está relacionado con el punto de fusión del mismo. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor. Sin embargo, como los aceites naturales están compuestos por diversos ácidos grasos (saturados e insaturados) con distintos puntos de fusión, ellos solidifican en realidad en un rango amplio de temperaturas. Dado que las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen luego de la transesterificación, el punto de fusión del biodiesel está relacionado al del aceite de procedencia.

En segundo lugar, a mayor grado de insaturación (mayor índice de yodo) del aceite se obtendrá un biodiesel con menor índice de cetano, propiedad importante para la calidad de la combustión en el motor [2].

Índice de saponificación

El índice de saponificación es el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de aceite o grasa [9]. Los aceites están formados por triglicéridos principalmente, y que cada triglicérido necesita 3 moléculas de KOH para saponificarse, el índice de saponificación puede ser usado para estimar aproximadamente el peso molecular promedio del aceite utilizado [1].

PRODUCCIÓN DE BODIESEL

Pre-tratamiento del aceite

La mayor parte del biodiesel se produce a partir de aceites comestibles semi-refinados con buenas características de acidez y humedad. Sin embargo, existe gran cantidad de aceites y grasas de menor calidad y menor costo que también podrían ser convertidos en biodiesel (por ejemplo, aceites vegetales crudos, grasas animales y aceites usados o residuales). El problema para procesar estas materias primas baratas es que suelen tener grandes cantidades de ácidos grasos libres, gomas, humedad y otras impurezas que afectan el proceso de transesterificación alcalina [2].

Tabla N°1: Rango de acidez para aceites

Materia prima	Rango de acidez
Aceites de cocina usados	2-7%
Grasas animales	5-30%

Para producir biodiesel, el aceite debe ser refinado parcialmente, con el objetivo de:

- Eliminar gomas, que podrían resultar en formación de emulsiones durante el proceso.
- Eliminar fosfátidos, de manera que los efluentes del proceso no tengan fosfatos y se reduzcan sus costos de tratamiento.
- Eliminar ácidos grasos libres, para facilitar la transesterificación y posteriormente la purificación de la glicerina.
- Eliminar ceras, para mejorar el desempeño en frío del biodiesel.
- Eliminar otros contaminantes, y obtener una mejor calidad de la glicerina [11].

Esta refinación parcial (pretratamiento) puede incluir los siguientes procesos:

- Desgomado (en los aceites que tienen gomas, como el de soya y semilla de algodón).
- Neutralización (en los aceites con alta acidez, como el de palma).
- Lavado (para eliminar residuos de la neutralización).
- Secado (para eliminar el contenido de agua).
- Filtración (para eliminar el contenido de residuos).

REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Los procesos para producir biodiesel a partir de aceites vegetales y aceites residuales de cocina son: pirólisis, emulsificación y transesterificación.

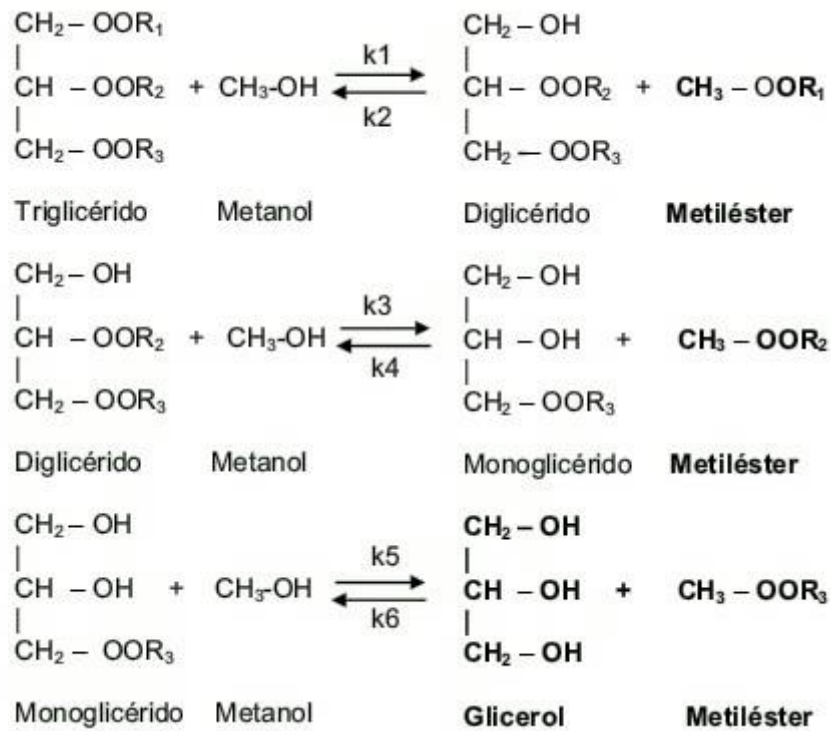
La pirólisis consiste en la aplicación de energía térmica, energía en presencia de aire u oxígeno, para producir una modificación química. A pesar de que los productos son químicamente similares al petróleo diesel, la eliminación de oxígeno durante el craqueo térmico disminuye algunos de los beneficios ambientales de estos aceites renovables [2,9].

Las microemulsiones se preparan con disolventes tales como metanol, etanol y 1-butanol, con el fin de reducir la alta viscosidad del biodiesel. Estas microemulsiones son dispersiones estables de aceite, agua y un agente tensioactivo. Este proceso produce un combustible con una viscosidad más baja, pero la inyección en los motores no es tan eficiente, por lo que se genera una combustión incompleta [13].

La transesterificación del aceite, llamada alcoholisis, se basa en la reacción de moléculas de triglicéridos (el número de átomos de las cadenas está comprendido entre 15 y 23, siendo el más habitual el de 18) con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir ésteres y glicerina [2]. La reacción se desarrolla en una proporción molar de alcohol: triglicérido (3:1), reaccionando en la metanólisis 1 mol de triglicérido con 3 moles de alcohol (aunque se añade una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster metílico). La transesterificación consiste en varias reacciones consecutivas reversibles [9]. El triglicérido es el principal componente del aceite vegetal o la grasa animal. Además, la formación de la base de la glicerina, inmiscible con los ésteres metílicos, juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, alcanzándose conversiones cercanas al 100%. La transesterificación de los aceites, por lo tanto reduce la viscosidad de los triglicéridos, y también mejora las propiedades físicas del producto final (número de cetano, la eficiencia de la inyección), lo que resulta en un mejor combustible [14].

Reacción de transesterificación:

1 triglicérido + 3 alcohol + catalizador \square 3 biodiesel (metiléster) + 1 glicerol



La alta viscosidad del aceite impide su uso directo en motores diesel, desventaja que se supera mediante este proceso. Para lograr la reacción se requieren temperaturas entre 40 y 60°C, así como la presencia de un catalizador, que puede ser la soda o potasa cáustica (NaOH o KOH, respectivamente). Luego de precalentar el aceite a la temperatura deseada, se incorpora el alcohol con el catalizador disuelto y se mantiene reaccionando durante 1 a 2 horas con agitación constante [12]. Después de la reacción se separan dos fases en la mezcla: una superior líquida y cristalina, el biodiesel; y otra inferior, de color por lo general más oscuro y alta viscosidad, la glicerina. Si el aceite utilizado contiene agua o ácidos grasos libres, en la reacción se forma además jabón.

La reacción se lleva a cabo con un 20% de metanol ó 30% de etanol y un 0.35% de soda cáustica ó 1% de KOH [12]. Estos valores son válidos solo cuando se trabaja con aceites refinados. Sin embargo, cuando se emplea aceites usados, éstos contienen ácidos grasos libres que interfieren en la reacción de transesterificación [2] y, si su porcentaje supera el 1%, deben ser separados previamente mediante un proceso de saponificación. Si su concentración no es tan alta, es suficiente con realizar una

titulación del aceite con el catalizador a utilizar, determinar su grado de acidez y agregar una mayor cantidad de catalizador a la reacción que permita neutralizar los ácidos [12].

La síntesis del biodiesel, se forma entre el aceite y el alcohol, normalmente metílico, ésteres en una proporción aproximada del 90% más un 10% de glicerina la cual puede ser transformada para darle un valor agregado. La glicerina se emplea en la fabricación, conservación, ablandamiento y humectación de gran cantidad de productos, éstos pueden ser resinas alquílicas, celofán, tabaco, explosivos (nitroglicerina), fármacos y cosméticos, espumas de uretano, alimentos y bebidas [9].

Variables que afectan a la reacción de transesterificación

Entre las variables más importantes que afectan a la reacción de transesterificación se cuentan las siguientes:

- **Acidez y humedad**

Los contenidos de ácidos grasos y de humedad son los parámetros determinantes de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Para que se realice la reacción completa se necesita un valor de ácidos grasos libres, del inglés Free Fatty Acid (FFA), menor al 3%. Cuanta más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión. Además, tanto el exceso como la deficiencia de catalizador pueden producir la formación de jabón [9], la presencia de humedad disminuye el rendimiento de la reacción, pues el agua reacciona con los catalizadores formando jabones. Si las grasas animales o los aceites vegetales, con valores altos de FFA, se quieren utilizar para producir biodiesel, es necesario refinarlos con una neutralización, utilizando una solución de NaOH o KOH para eliminar los ácidos grasos libres. Igualmente, el proceso de catálisis ácida también se puede usar para la esterificación de estos ácidos grasos [9].

Las materias primas usadas como base para el proceso de alcoholisis deben cumplir ciertas especificaciones. Los triglicéridos deben tener un valor ácido bajo y los materiales baja humedad. La adición de catalizadores alcalinos compensa la alta acidez, pero el jabón resultante provoca un aumento de viscosidad o de formación de geles que interfieren en la reacción y en la separación del glicerol. Cuando no se dan estas condiciones los rendimientos de la reacción se reducen sustancialmente [2].

El hidróxido y metóxido de sodio o de potasio deben mantener un grado de humedad bajo. Su contacto con el aire disminuye la efectividad del catalizador por su interacción con el dióxido de carbono y la humedad. Actualmente, la mayor parte del biodiesel producido, procede de aceites vegetales al que se le añade metanol y un catalizador alcalino. Sin embargo, hay muchos aceites de bajo costo y grasas animales que pueden ser utilizados. Su problema radica en que suelen contener gran cantidad de ácidos grasos que no se pueden convertir en biodiesel usando catalizadores alcalinos. En estos casos es necesario hacer la esterificación en dos etapas: inicialmente debe realizarse un pretratamiento para convertir los FFA en esteres metílicos con un catalizador ácido, y en un segundo paso se realiza la transesterificación con un catalizador alcalino, para completar la reacción [2,9].

- **Tipo de catalizador y concentración**

Los catalizadores empleados para la transesterificación de los triglicéridos se pueden clasificar en alcalinos (Hidróxido de Sodio, Hidróxido de Potasio, Metilato de Sodio), ácidos (Ácido Sulfúrico, Ácido Fosfórico, Ácido Clorhídrico, Ácido Sulfónico), enzimáticos (lipasas) o catalizadores heterogéneos (catalizadores en fase solida) [2], siendo los básicos los más efectivos los catalizadores alcalinos.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en un estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono [2].

- **Hidróxido de sodio (NaOH)**: viene en forma de cristales que deben ser disueltos en el metanol antes de la transesterificación. Al igual que en el caso del KOH, la manipulación de este insumo sólido puede ser complicada. Asimismo, el NaOH es muy higroscópico, lo cual hace que los cristales se peguen entre sí y sean más difíciles de manipular, y además reduce su eficacia. Finalmente, la reacción con el metanol es exotérmica, genera calor, y el tanque donde se realiza esta disolución debe mantenerse refrigerado para evitar que se evapore el alcohol [15].

- Hidróxido de potasio (KOH): es muy similar al hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio viene también en forma de cristales que deben ser disueltos en el metanol antes de la transesterificación. Debido a su mayor peso molecular, se necesita más cantidad de KOH que de NaOH para hacer el mismo trabajo, lo que podría elevar costos [15]. Algunos estudios han demostrado que utilizando KOH se obtienen mejores rendimientos de transformación que con NaOH [2]. Además, el KOH se disuelve más fácilmente que el NaOH en el metanol, lo que facilita el primer paso previo a la transesterificación. Los jabones de potasio son líquidos, a diferencia de los de sodio que son sólidos. Esto hace que el glicerol crudo sea más fácil de drenar luego de la separación del biodiesel cuando se trabaja con KOH. Por otra parte, las sales de potasio obtenidas como subproducto de la purificación de la glicerina pueden ser utilizadas como fertilizante agrícola, no siendo así para las sales de sodio [2,15].
- Metilato de sodio: no está disponible en estado puro debido a que es muy inflamable. Se presenta comercialmente como una solución al 30% en metanol. Es muy buen catalizador con materias primas adecuadas, pero su costo es alto y su disponibilidad limitada [15].

Es importante resaltar, que en la transformación de los triglicéridos en sus correspondientes esteres metílicos, con catalizadores alcalinos, se presenta una conversión muy alta en un periodo corto de tiempo, generando algunos inconvenientes: el catalizador debe ser separado del producto final, la recuperación del glicerol puede resultar difícil, el agua alcalina resultante del proceso debe ser tratada y los ácidos grasos y el agua afectan a la reacción [2, 9, 15].

- **Relación molar de alcohol / aceite y tipo de alcohol**

El alcohol es el principal insumo para la producción de biodiésel. En volumen, representa alrededor del 10-15% de los insumos consumidos, siendo lo mas utilizados el *metanol* y *etanol*. Se pueden usar otros alcoholes como propanol, isopropanol, butanol y pentanol, pero estos son mucho más sensibles a la contaminación con agua (es decir, la presencia de agua en mínimas cantidades inhibe la reacción) [2].

- El metanol es tóxico cuando se ingiere, se inhala o al contacto con la piel, y además altamente inflamable, sus gases se encienden a una temperatura de 12°C. Por encima de esta temperatura las mezclas de aire y vapor de metanol (con al menos 6% de metanol) son explosivas [2].
- El etanol es menos tóxico pero también es altamente inflamable. La desventaja de su uso para producir biodiesel es que es mucho menos reactivo que el metanol, y la transesterificación se ve afectada principalmente por cualquier cantidad de agua presente en los insumos. Se requiere entonces que el etanol utilizado tenga una pureza superior al 99%, y que los otros insumos (aceite y catalizador) sean igualmente de muy alta pureza. Es por esto que en la mayoría de plantas de producción de biodiesel aún se utiliza metanol pese a su toxicidad [2].

Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del proceso es la relación molar del alcohol y los triglicéridos. Para el caso del metanol, la relación estequiométrica requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicérido para producir tres moles de ésteres y un mol de glicerol. La transesterificación es una reacción de equilibrio reversible que necesita un exceso de alcohol para conducir la reacción al lado derecho (es decir hacia los productos buscados) [2]. Para una conversión máxima se debe utilizar una relación molar de 6:1 para asegurar la conversión máxima de los triglicéridos a ésteres [15]. Un valor alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres [9].

La formación de éster etílico comparativamente es más difícil que la de éster metílico, especialmente la formación de una emulsión estable durante la etanolólisis es un problema. El etanol y el metanol no se disuelven con los triglicéridos a temperatura ambiente y la mezcla debe ser agitada mecánicamente para que haya transferencia de masa [9].

Durante la reacción generalmente se forma una emulsión, en la metanolólisis esta emulsión desciende rápidamente formándose una capa rica en glicerol quedándose en la parte superior otra zona rica en éster metílico, mientras que en la etanolólisis esta

emulsión no es estable y complica mucho la separación y purificación de los ésteres etílicos. El origen de esta emulsión se debe en parte por la formación de monoglicéricos y diglicéricos intermedios, que contienen tanto grupos hidróxidos polares como cadenas de hidrocarburos no polares [9].

- **Reacciones Secundarias:**
- **Producción de jabones:** En conjunto con la deseada reacción del biodiesel, hay muchas más reacciones que pueden ocurrir con varios contaminantes en el aceite. Los contaminantes en el aceite ya sea el agua o los FFA (ácidos grasos libres) pueden producir efectos no deseados, siendo uno de estos el jabón. NaOH y KOH reaccionan con el agua y los triglicéridos para producir jabón. NaOH y KOH pueden reaccionar con FFA directamente, desprotonando los ácidos grasos libres y formando agua y jabón. Dado que demasiado jabón en el biodiesel puede producir una emulsión, un paso importante en la producción del biodiesel es asegurarse de que la cantidad de agua es lo suficientemente baja como para evitar la producción de jabones. [17]
- **Esterificación ácida:** una reacción secundaria más beneficiosa ocurre cuando los FFA reaccionan con el metanol directamente para producir biodiesel. Esto se llama esterificación, la cual puede ser catalizada con ácido (preferiblemente con poco contenido de agua). Esta es una manera común de tratar aceites que tienen demasiados ácidos grasos libres para producir biodiesel. El ácido sulfúrico concentrado es típicamente usado como catalizador [16].

POST-TRATAMIENTO DEL BIODIESEL

Luego de la transesterificación y la separación de las dos fases, biodiesel y glicerol se requiere de un post-tratamiento para asegurar que el biodiesel cumpla con los estándares de calidad exigidos, pues éste aún contiene impurezas derivadas del proceso parte de metanol en exceso, posiblemente jabones, y trazas de catalizador. Para la purificación se conocen dos procedimientos:

Lavado con agua: se realizan una serie de lavados hasta llegar a pH 7, después del lavado, el biodiesel aparecerá turbio porque tiene moléculas de agua en suspensión.

El agua reduce el rendimiento del combustible y debe ser extraída por deshidratación. Esto se consigue haciendo borbotear aire en el biodiesel. Las moléculas de agua en suspensión se unen a las burbujas de aire y son llevadas a la superficie del líquido, donde se evaporan.

Lavado con agua acidulada: se usa ácido fosfórico o ácido cítrico que se mezcla con el biodiesel. Los metilésteres se someten a temperatura y vacío para evaporar el metanol y recuperarlo, y luego son llevados a un proceso de lavado para separar todas las impurezas. El ácido neutraliza el catalizador residual presente y separa los jabones que se puedan haber formado en la reacción. Este lavado se realiza por lo menos dos veces con agua nueva cada vez. Finalmente, los metil-ésteres lavados se secan (con calor y vacío) para separar toda el agua restante y se filtran. El producto de este proceso es el biodiesel purificado.

El lavado permite separar cualquier resto de glicerina, metanol, catalizador y jabón que hayan podido quedar en el biodiesel, ya que todas estas moléculas son más solubles en agua que en el éster [12]. Además, el lavado ayuda a determinar si la reacción ha sido completa, ya que si en el biodiesel quedan mono, di y triglicéridos sin reaccionar, éstos formarán una emulsión con el agua (espuma) muy difícil de separar [2,12]. Así, si una muestra de biodiesel es mezclada vigorosamente con agua y tras aproximadamente media hora de reposo no hay una separación aceptable de las dos fases, entonces es necesario mantener la agitación y calentamiento hasta que concluya la reacción [18].

CONTROL DE CALIDAD DEL BIODIÉSEL

La calidad del biodiesel es generalmente controlada en base a ciertos parámetros físicos y químicos establecidos por normas técnicas aprobadas en cada país. Las principales normas técnicas para el biodiesel son la europea (EN 14214) y la estadounidense (ASTM D6751-07).

Cabe destacar que aunque es necesario garantizar una adecuada calidad para que los usuarios se animen a consumir el producto, los estándares de calidad deben estar de acuerdo con la realidad nacional. Copiar estándares extranjeros puede constituir una

barrera, ya que en muchos casos estos estándares son diseñados con el objetivo de controlar el mercado en lugar de facilitar su implementación [2].

Métodos de análisis para determinar parámetros fisicoquímicos del biodiesel

- **Densidad:** es la masa por unidad de volumen del fluido. La unidad cgs de la densidad es g/cm³. La unidad en el Sistema Internacional es Kg/m³.
- **Viscosidad cinemática:** es una medida de la resistencia interna de un líquido o gas a fluir por gravedad, siendo la presión en el cabezal impulsor proporcional a la densidad del fluido. Para un viscosímetro dado, el tiempo de flujo de un determinado volumen de fluido es directamente proporcional a su viscosidad cinemática, o sea, $V = \eta / \rho$, donde η es el coeficiente de viscosidad dinámica, V es la viscosidad cinemática y ρ es la densidad. La unidad cgs de viscosidad cinemática es cm²/s y se denomina stoke (St). La unidad en el Sistema Internacional es m²/s y equivale a 10⁴ St. Se utiliza frecuentemente el centistoke (cSt) que equivale a 10⁻² St.
- **Índice de refracción:** se maneja el mismo fundamento que el método anteriormente citado para aceite.
- **Punto de inflamación:** Se define como la mínima temperatura a la cual los vapores originados en el calentamiento a una cierta cantidad de una muestra de combustible se inflaman cuando se ponen en contacto con una llama piloto de una forma determinada. Esto en lo que se refiere a un combustible líquido. Además da una idea de la cantidad de compuestos volátiles o muy volátiles que puede tener un combustible. Teniendo en cuenta este punto se podrá estimar cuales van a ser las condiciones de almacenamiento de ese combustible.[25]
- **Punto de ignición:** es la temperatura a la que los productos gaseosos volátiles de descomposición son obtenidos con bastante rapidez para que su concentración sobre la superficie de la mezcla sea suficiente para permitir una ignición instantánea. [25]
- **Punto de combustión:** es la temperatura a la que la descomposición se efectúa con suficiente rapidez como para sostener una combustión continua.[25]

Tabla N°2. Normas técnicas de calidad para el biodiesel

Parámetro	Unidad de medida	Norma Estadounidense biodiesel (ASTM D6751-07)	Norma Europea Biodiesel (EN 14214)
VOLATILIDAD			
Punto de inflamación	°C	130 min.	120 min.
Temperatura de destilación, 90% de recuperación	°C	360 máx.	
Densidad a 15 °C			0,86-0,90
FLUIDEZ			
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	1,9-6,0	3,5-5,0
Contaminantes			
Agua y sedimentos	% vol.	0,05 máx.	0,05 máx.
Contaminación total	% peso		0,0024 máx.
Azufre total	% peso	0,0015 máx. (S15), 0,05 máx. (S500)*	0,001 máx.
CORROSIVIDAD Y ESTABILIDAD			
Corrosión de lámina de cobre	Horas	No. 3max.	No. 1 máx.
Estabilidad a la oxidación a 110°C	mg/100ml	3 min.	6 min.
COMPOSICIÓN			
Número de cetanos		47 min.	51 min.
Ceniza sulfatada	%peso	0,02 máx.	0,02 máx.
Residuo de carbón	%peso	0,05 máx.	
Índice de acidez	mgKOH/g	0,50 máx.	0,50 máx.

Índice de yodo			120 máx.
Glicerina libre	%peso	0,02 máx.	0,02 máx.

CINÉTICA QUÍMICA

Es la parte de la química que trata de la velocidad con que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos. [26]. A continuación se presenta los elementos usados para la descripción de la cinética química. [27].

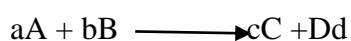
Velocidad de reacción

Depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de otros factores. La composición del sistema incluye en particular las concentraciones de las especies reactantes, la fuerza iónica del medio y el solvente.

Otros factores que afectan la velocidad son, la forma física, el nivel de mezcla de los reactivos, el tamaño de los reactivos, la temperatura, la presión, las sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible, UV, RX, neutrones u otras [27].

Definiciones

Sea la siguiente reacción química irreversible:



Donde A y B son los reactivos, C y D son los productos de la reacción, y a,b,c,d, son los coeficientes estequiométricos de la reacción. Asumiendo que la reacción se lleva en un solo paso, la velocidad de reacción se define como:

$$V = kA^aB^b$$

Donde A y B son las concentraciones de las especies reactivas, k es una constante de proporcionalidad y se designa como constante de velocidad de reacción. El término de velocidad "V" se puede entender pensando en 2 posibles situaciones: Como velocidad de desaparición de reactivos o bien como velocidad de aparición de productos, ya que ambas velocidades en magnitud son proporcionales debido a que la aparición de los productos es una consecuencia de la desaparición de reactivos, se puede establecer la siguiente expresión general:

$$-\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dD}{dt}$$

Se define además el orden global de la reacción como la suma de "a" y "b", etc. Y los órdenes parciales como el termino correspondiente a "a" o a "b" o etc. Así.

Orden global = a + b.

Orden parcial respecto a A = a

Orden parcial respecto a B = b.

Si el orden global es igual a 1 se dice que la reacción es de primer orden. Si es de orden 2 se dice que es de segundo orden, etc. También pueden existir órdenes fraccionarios.

Determinación experimental del orden de reacción y de la constante de velocidad de reacción

Sea la reacción del tipo A \longrightarrow Productos. Como se vio anteriormente, este sistema es de fácil solución si la reacción se lleva a cabo en un paso. Pero no siempre se cuenta con este tipo de información y es necesario determinar experimentalmente los valores de 'k' y "n". Por tanto se debe resolver la ecuación del tipo:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^n$$

Para resolver la presente ecuación, se medirán las variaciones en concentración cada pequeño intervalo de tiempo. Esto resultará en una tabla que relacione la concentración por unidad de tiempo. Para medir estas dos variables se pueden utilizar dos tipos de métodos:

Químicos: en los cuáles se realiza una determinación cuantitativa de la cantidad de la especie de interés a diferentes tiempos de reacción.

Físicos: en los que se mide una propiedad física que se relacione en forma directa con la cantidad de la especie de interés, teniendo en cuenta que la propiedad elegida debe variar significativamente con el tiempo.

Asumiendo que la expresión de velocidad puede escribirse como intervalos de concentración sobre intervalos de tiempo y aplicando logaritmo natural a la expresión anterior se tiene:

$$\ln \Delta \frac{A}{\Delta t} = \ln k + n \ln A$$

Esta expresión corresponde a una ecuación de una recta del tipo, $Y = nX + b$, donde:

$$\ln \Delta \frac{A}{\Delta t} = Y, \quad \ln k = b, \quad \ln A = X$$

Por tanto, se puede hacer regresión lineal sobre „X“ e „Y“ y así se pueden despejar los valores de “k” y de “n” despejando los valores.

Para el estudio de la cinética de una reacción química existen varias técnicas analíticas como es el caso de la cromatografía.

CROMATOGRAFÍA

Es un método, usado principalmente para la separación de una muestra, en la cual los componentes se distribuyen en dos fases, una de las cuales es estacionaria y mientras que la otra se mueve. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido retenido sobre un sólido o un gel, mientras que la fase móvil puede ser líquida o gaseosa.

Modalidades de la cromatografía

La cromatografía se puede clasificar en función de varios parámetros:

La naturaleza de la fase móvil. Si la fase móvil es un gas, la modalidad de cromatografía se denomina gaseosa (GC), y si es un líquido, cromatografía líquida (LC), a esta última pertenecen la cromatografía de capa fina (TLC), la cromatografía de columna abierta y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La cromatografía gaseosa se emplea para separar muestras que contienen compuestos orgánicos volátiles, sin embargo se ve restringida analizar muestras no volátiles, que se descomponen a altas temperaturas y poseen alto peso molecular. Se ha estimado que solo un 20 % de las sustancias orgánicas conocidas pueden separarse por GC sin tratamiento previo [28].

La diferencia fundamental entre HPLC y GC se encuentra en el tipo de detectores y la influencia de la fase móvil. En GC es muy fácil encontrar detectores que diferencien la muestra de la fase móvil (gas inerte), mientras que esto no es tan simple en HPLC, ya que la fase móvil no solo no es inerte sino que la masa de la fase móvil es muy superior comparada con la de la cromatografía de gases, por lo que es necesario utilizar dispositivos que diferencien el soluto en solución en la fase móvil, como el UV, fluorescencia, entre otros.

La naturaleza de la fase estacionaria: Si la fase estacionaria es un sólido y la móvil es un líquido se denomina cromatografía líquido-sólido (LSC), análogamente también existen la cromatografía líquido-líquido (LLC), gas líquido (GL) y gas-sólido (GSC).

El fenómeno que ocurre en la columna: la cromatografía puede clasificarse en de afinidad (fase normal, fase ligada y de intercambio iónico) y por tamaño molecular (GPC y GFC). En las primeras el analito interactúa directa o indirectamente, a través del solvente con la fase estacionaria, mientras que en la segunda no existe ningún tipo de interacción [28].

Formas de cromatografía líquida

1. **Cromatografía Líquido-Sólido (LSC) o de adsorción:** Este método emplea una fase estacionaria polar, típicamente sílica-gel, y una fase móvil no polar.
2. **Cromatografía Líquido-Líquido (LLC) o de partición:** En esta modalidad, las moléculas de soluto se distribuyen entre dos líquidos: uno es la fase móvil y el otro la estacionaria, que se encuentra homogéneamente dispersa en un soporte sólido.

3. **Cromatografía de fase ligada (BPC):** es similar a la anterior, con la diferencia la unión de la fase estacionaria a su soporte se hace perdurable mediante una unión química covalente.
4. **Cromatografía de Intercambio Iónico (IEC):** En este caso se emplean rellenos en los cuales la partícula está constituida por un polímero, unido a un grupo funcional aniónico o cationico. Lo que le permite seleccionar entre intercambiadores fuertes o débiles.
5. **Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)** En este caso se emplean materiales de porosidad controlada, que funciona como filtro o tamiz y clasifica las moléculas de la muestra según un orden decreciente de tamaño molecular. [29]

Bases de la separación

El lugar donde se produce la separación, se puede denominar el corazón del sistema cromatográfico, alrededor del cual se monta un equipo de mayor o menor complejidad. En el caso más simple el cromatógrafo de líquidos está constituido por:

- Uno o más reservorios de solvente que alimenta al sistema con la fase móvil.
- Un sistema que permite la introducción de la muestra: inyector.
- Un sistema que permite el pasaje de la muestra y la fase móvil a través de la columna: Bomba.
- Un sistema de monitoreo de la solución que emerge de la columna: Detector.
- Un sistema de registro de los datos provenientes del detector.

La señal del detector es siempre analógica y puede ser utilizada tal cual por un registrador gráfico o por un integrador, o digitalizada, para que pueda ser digitalizada y procesada por un computador.

Como resultado del análisis cromatográfico se obtienen los siguientes productos:

Un gráfico denominado cromatograma, donde se relaciona la concentración del soluto en función del tiempo (elusión). Un eluido o eluato, el fluido proveniente de la columna [28].

