

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Tratamiento de ácido oleico con plasma frío de alto voltaje bajo condiciones de presión atmosférica para la síntesis de bio-productos.

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Saddy Karina Pasquel Andrade

Ximena Elizabeth Orellana Jaramillo

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2021

DEDICATORIA

Esto va dedicado a mis padres por apoyarme incondicionalmente en cada paso a lo largo de mi vida. A mi familia por alentarme a seguir adelante. A mis amigos por estar pendientes y emocionados por verme realizada. Finalmente, a Kira y Carlos por ser quienes me acompañaron en cada segundo de la realización de este proyecto.

Saddy Karina Pasquel Andrade.

El presente proyecto es dedicado a mi familia, principalmente a mis padres por su guía y apoyo incondicional, este logro es debido a ustedes. A mis amigos por acompañarme en esta etapa y hacer que cada momento compartido fuera especial. Finalmente, a mis abuelitos y mi hermanita por todo el cariño y apoyo brindado en cada paso que he dado.

Ximena Elizabeth Orellana Jaramillo.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro más sincero agradecimiento a nuestros tutores Ph.D. Haci Baykara y Ph.D. Ximena Yépez por guiarnos y acompañarnos en la ejecución de este proyecto. Al M.Sc. Julio Cáceres, al Dr. Mauricio Cornejo, director de CIDNA; y a todo el equipo de CIDNA y LEMAT-ESPOL por su incondicional apoyo en las experimentaciones. A nuestros profesores que a lo largo de estos años nos otorgaron conocimientos y experiencias valiosas que nos ayudarán en nuestro desenvolvimiento profesional.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Saddy Karina Pasquel Andrade* y *Ximena Elizabeth Orellana Jaramillo* damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”



Saddy Karina Pasquel Andrade



Ximena Elizabeth Orellana Jaramillo

EVALUADORES



Firmado electrónicamente por:
HACI BAYKARA

.....
M.Sc. Nadia Flores Manrique

PROFESOR DE LA MATERIA

.....
Ph.D. Haci Baykara

PROFESOR TUTOR

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ximena Yépez Paredes'.

.....
Ph.D. Ximena Yépez Paredes

PROFESORA CO - TUTORA

RESUMEN

La producción mundial anual de lubricantes es de 30 a 40 millones de toneladas, el 95% de la producción está basada en petróleo, y entre el 50% a 75%, se vierte de forma incontrolada al medio ambiente. Varias investigaciones demuestran que los aceites vegetales presentan buenas características para ser lubricantes, pero requieren ser modificados para mejorar sus propiedades físicas. Por consiguiente, se propone emplear la tecnología de plasma frío (HVACP) bajo una atmósfera de argón para generar una variedad de compuestos orgánicos mediante el tratamiento de ácido oleico que tienen potencial aplicación como bio-lubricante. El objetivo es evaluar la viabilidad de uso del HVACP para el tratamiento de ácidos grasos; también, determinar los parámetros del proceso; aplicar técnicas analíticas para la caracterización de las muestras y obtener un producto en base a una aplicación. La experimentación se realizó con ácido oleico que se trató en el equipo HVACP variando el tiempo de tratamiento en 1, 2 y 3 horas. La caracterización de los productos se hizo con FTIR y TGA-DSC. Los resultados fueron que la muestra tratada por 3 horas mostró más cambios a nivel estructural según el FTIR. El TGA determinó la estabilidad térmica de todas las muestras y estableció sus temperaturas de inicio de degradación; el DSC analizó las transiciones de fase. Adicionalmente, el análisis económico mostró un VAN positivo, un TIR del 70% y un período de recuperación de la inversión de 2 años y 8 meses. Se sugiere que el tratamiento mediante HVACP durante 3 horas es una nueva forma de producir bio-lubricantes con una estructura epóxica de gran potencial que se debe continuar evaluando.

Palabras Clave: Ácido oleico, plasma frío, bio-lubricante, FTIR, TGA-DSC

ABSTRACT

The annual world production of lubricants is 30 to 40 million tons, 95% of the production is based on oil, and between 50% to 75%, it is released in an uncontrolled way to the environment. Several investigations show that vegetable oils have good characteristics to be lubricants, but they need to be modified to improve their physical properties. Therefore, it is proposed to employ cold plasma technology (HVACP) under an argon atmosphere to generate a variety of organic compounds through oleic acid treatment that have potential application as a bio-lubricant. The objective is to evaluate the feasibility of using HVACP for the treatment of fatty acids; also, determine the parameters of the process; apply analytical techniques for the characterization of samples and obtain a product based on an application. The experimentation was carried out with oleic acid that was treated in the HVACP equipment varying the treatment time in 1, 2 and 3 hours. The characterization of the products was done with FTIR and TGA-DSC. The results were that the sample treated for 3 hours showed more changes at the structural level according to the FTIR. The TGA determined the thermal stability of all samples and established their degradation initiation temperatures; the DSC analyzed the phase transitions. Additionally, the economic analysis showed a positive NPV, an IRR of 70% and a payback period of the investment of 2 years and 8 months. It is suggested that the 3-hour HVACP treatment is a new way of producing bio-lubricants with a high potential epoxy structure that should be further evaluated.

Keywords: *Oleic acid, cold plasma, bio-lubricant, FTIR, TGA-DSC*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ABREVIATURAS.....	VII
SIMBOLOGÍA.....	VIII
CAPÍTULO 1	1
1. Introducción	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación del problema	2
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Específicos.....	4
1.4 Marco teórico.....	4
1.4.1 Lubricantes	4
1.4.2 Bio-lubricantes	5
1.4.3 Plasma	7
1.4.4 Tecnología de plasma frío.....	8
1.4.5 Estóolidos	9
CAPÍTULO 2	11
2. Metodología	11
2.1 Revisión bibliográfica.....	11
2.2 Experimentación.....	12
2.2.1 Preparación de muestras	12

2.2.2	Tratamiento en HVACP	13
2.2.3	Técnicas de análisis	15
2.3	Análisis económico	16
2.3.1	Mercado	16
2.3.2	Activos	17
2.3.3	Costos fijos	17
2.3.4	Costos variables	17
2.3.5	Flujo de caja del inversionista	18
CAPÍTULO 3		19
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
3.1	Tratamiento de ácido oleico con plasma frío.....	19
3.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	20
3.3	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	23
3.4	Análisis económico	29
3.4.1	Mercado	29
3.4.2	Costos por equipo	29
3.4.3	Costos por insumo	30
3.4.4	Flujo de caja del inversionista	31
CAPÍTULO 4		33
4.	Conclusiones Y Recomendaciones.....	33
4.1	Conclusiones.....	33
4.2	Recomendaciones.....	34
BIBLIOGRAFÍA		35
APÉNDICES.....		39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Síntesis de bio-lubricantes mediante una reacción de transesterificación de dos pasos.....	6
Figura 1.2. Síntesis de estóolidos a partir de triglicéridos (a,b) y ácidos grasos (c,d)..	10
Figura 2.1. Etapas definidas para metodología.....	11
Figura 2.2. Preparación de muestra de ácido oleico con técnica de flushing	13
Figura 2.3. Equipo BK-130/36 marca Phenix Technologies para generación de plasma frío.....	13
Figura 2.4. Esquema de la cámara de plasma frío atmosférico de alto voltaje.....	14
Figura 2.5. Generación de plasma frío durante experimentación.....	14
Figura 2.6. Espectrómetro Spectrum 100 marca Perkin Elmer	15
Figura 2.7. Analizador térmico SDT Q600 marca TA	16
Figura 3.1. Muestras obtenidas durante el tratamiento con plasma frío.....	19
Figura 3.2. Espectros FTIR de ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío.....	20
Figura 3.3. Detalle de los picos A, B, C, D y E de los espectros FTIR del ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío mostrados en la Figura 3.2	21
Figura 3.4. Detalle de los picos F, G, H e I de los espectros FTIR del ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío mostrados en la Figura 3.2	22
Figura 3.5. Porcentaje de pérdida de masa vs temperatura.....	23
Figura 3.6. Porcentaje de pérdida de masa y derivada del porcentaje de pérdida de masa vs Temperatura.....	26
Figura 3.7. Flujo de calor vs temperatura	27
Figura 3.8. Recuperación de inversión del proyecto en años.....	32

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Parámetros fisicoquímicos para base lubricantes media.....	6
Tabla 3.1. Porcentajes de pérdida de masa de las muestras en rangos de temperatura seleccionados.....	24
Tabla 3.2. Temperaturas en base a los porcentajes de masa perdida de las muestras definidos.....	25
Tabla 3.3. Costos por equipos requeridos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío.....	30
Tabla 3.4. Costos por insumos unitarios requeridos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío.....	30
Tabla 3.5. Indicadores económicos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío a escala industrial.....	32

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
HVACP	Plasma frío atmosférico de alto voltaje
ASTM	American Society for Testing and Materials
INEN	Servicio Ecuatoriano de Normalización
NTE	Norma Técnica Ecuatoriana
FTIR	Infrarrojo de transformada de Fourier
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la Termogravimetría
AO	Ácido oleico
HAPs	Hidrocarburos aromáticos polinucleares
DBD	Descarga de barrera dieléctrica
VAN	Valor actual neto
TIR	Tasa de retorno de la inversión
GC/MS	Cromatografía de gases con espectrometría de masas
INEC	Instituto Nacional de Estadística y Censos

SIMBOLOGÍA

°C	Grado Celsius
W	Watt
kV	Kilovoltio
mg	Miligramo
g	Gramo
cSt	Centistoke
% m/m	Porcentaje másico
% V	Porcentaje volumétrico
V	Volumen
cm	Centímetro
µl	Microlitro
mL	Mililitro
L	Litro
gal	Galón
m ³	Metro cúbico
kPa	Kilopascal
min	Minuto
h	Hora
ZnSe	Seleniuro de zinc
A	Absorbancia
\$	Dólares americanos (USD)

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

El crecimiento de la población junto con la industrialización ha aumentado el consumo de energía de las fuentes provenientes de los combustibles fósiles, causando un progresivo agotamiento de las reservas de este recurso. Los lubricantes son compuestos orgánicos principalmente obtenidos a partir de derivados del petróleo, los cuales tienen muchas aplicaciones industriales realizando las funciones como disminuir la fricción y el calor, proteger contra la corrosión y el desgaste, transmitir energía y eliminar contaminantes (Mang & Dresel, 2006).

La producción anual de lubricantes es de 30 a 40 millones de toneladas, el 95% de la producción se basa en el petróleo, y entre el 50% a 75% se vierte de forma incontrolada al medio ambiente (Cecilia, et al., 2020). La mala disposición de los lubricantes usados, derrames o fugas, en la mayoría de los casos, causan daño medio ambiental evidenciado por sus consecuencias como degradación del suelo, contaminación de las fuentes del agua provocado por la dispersión de los aditivos que pueden ser tóxicos para la flora y fauna, debido a esto, también se da una interferencia con el balance del ecosistema (Madanhire & Mbhohwa, 2016).

Por consiguiente, se ha estudiado procesos de biodegradación de los lubricantes como una forma de tratar a estos productos y minimizar su impacto en el ambiente, generalmente, se realizan mediante dos tipos diferentes de protocolos de prueba que son biodegradabilidad primaria y biodegradabilidad final (Battersby, 2000). La conclusión que se obtuvo a partir de mediciones para diferentes tipos de lubricantes es que la biodegradabilidad de los aceites minerales es comúnmente mucho menor que la de los aceites vegetales, demostrando que los microbios presentan una adaptación en su química enzimática en base al metabolismo de los sustratos naturales (Boyde, 2002).

Adicionalmente, una alternativa de mitigar los niveles de contaminación es la reutilización de los lubricantes con la ventaja de que, disminuiría el volumen de elaboración de estos productos; inclusive es una tecnología con costos de capitales relativamente bajos y sus operaciones no son complejas; no obstante, la concentración de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs) incrementa, generados por la combustión de subproductos y descomposición de los lubricantes, en especial cuando se usan aceites de motores diésel, aceites para cárteres de motores de gasolina y fluidos hidráulicos (Madanhire & Mbhohwa, 2016). Los HAPs son un problema grave, puesto que son reconocidos como químicos causantes de cáncer.

En la actualidad, se está estudiando otra opción que es la modificación química de los aceites vegetales o grasa animal con la finalidad de mejorar sus propiedades características como su estabilidad oxidativa y térmica para obtener un aceite sintético que se use como un bio-lubricante resistente que pueda ser empleado en varias condiciones de funcionamiento (Panchal et al., 2017). Algunos métodos en base a esta alternativa son la esterificación/transesterificación, epoxidación, síntesis de estóridos, hidrogenación selectiva, entre otros. Sin embargo, tienen algunas desventajas como la transesterificación y la hidrogenación selectiva que necesitan altas temperaturas para la reacción, también este último método provoca reacciones de isomerización, la epoxidación disminuye el índice de viscosidad e incrementa el punto de fluidez; en cambio, la síntesis de estóridos presenta varias ventajas con la única limitante que su costo de producción es elevado (Cecilia, et al., 2020).

1.2 Justificación del problema

El proyecto presenta la posibilidad de ser empleado en varios tipos de industrias, puesto que los aceites vegetales son una buena alternativa a los aceites de petróleo como lubricante. En muchas industrias, más del 40% de un lubricante se puede perder en el medio ambiente, mientras que los aceites vegetales son 100% biodegradables en la mayoría de los casos (Cermak et al., 2017).

Los aceites vegetales se pueden utilizar como lubricantes debido a que tiene una excelente lubricidad, un índice de viscosidad muy alto, permitiendo que sea estable

a cambios de temperatura, son biodegradables, renovables, menos tóxicos y reducen la dependencia de los aceites derivados del petróleo. Aunque, los aceites vegetales en su forma natural carecen de estabilidad oxidativa para que se usen como lubricantes, lo que hace que el aceite se oxide bastante rápido durante su uso si éste no es tratado, polimerizándose hasta que adquiere una consistencia plástica (Fitch, 2012). La modificación química de los aceites vegetales crea un aumento de costos a nivel industrial, pero ayuda en la hidrogenación parcial del aceite vegetal y un desplazamiento de sus ácidos grasos.

Los lubricantes a base de combustibles fósiles son un subproducto de la refinación de petróleo, que a la larga llegan a ser tóxicos, contaminantes y no biodegradables. Por otro lado, los bio-lubricantes se obtienen a partir de la transesterificación de aceites grasos en presencia de catalizadores, con los cuales se debe evaluar el rendimiento de la reacción y la compatibilidad de los reactivos con las sustancias catalizadoras para la síntesis de los ésteres y evitar la producción de subproductos no deseados (Bolina, Gomes, & Mendes, 2021).

La tecnología del plasma frío es utilizada para la síntesis de polímeros a partir de aceites insaturados, formando especies reactivas que modifican superficies, reacciones de oxidación y reducciones microbianas (López et al., 2019). Al emplear esta tecnología, se puede hacer un tratamiento del ácido oleico, que es un aceite vegetal insaturado; el cual al interactuar con plasma y una alimentación de aire atmosférico produce diferentes derivados orgánicos que actúan como lubricantes.

En Ecuador, los cultivos de moringa y la producción de su aceite poseen un impacto importante dentro del país, a pesar de tener un bajo rendimiento a nivel de Latinoamérica en comparación de países como El Salvador, Perú y Colombia que se encuentran instalando plantas productoras de Moringa, siendo en el país Ecuamoringa el principal productor para consumo humano, uso pecuario y agrícola (Naranjo, 2016).

Las semillas de moringa contienen entre 33 y 41% de aceite vegetal (Sengupta & Gupta, 1970) y en su composición de ácidos grasos se encuentra un alto contenido

de ácido oleico de alrededor del 73% (Anwar, Ashraf, & Bhangar, 2005). Se considera que las buenas características fisicoquímicas de esta planta, entre ellas la estabilidad de oxidación y resistencia a la rancidez, que es superior a otros aceites; además, su poca presencia de ácidos grasos insaturados indica una buena calidad de aceite para la producción de biocombustibles (INIFAP, 2017)

Esta actividad brinda oportunidades de empleo y desarrollo de la economía en el sector agrícola, y de la misma manera, potencializa sus propiedades y usos, transformando el aceite de moringa de materia prima a un subproducto sostenible, biodegradable y con alto valor económico.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar la viabilidad de la tecnología de plasma frío de alto voltaje bajo diferentes condiciones atmosféricas para el tratamiento de ácidos grasos con la finalidad de la obtención de compuestos orgánicos para la elaboración de bio-lubricantes.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros tecnológicos del proceso de plasma frío de alto voltaje para el tratamiento de ácidos grasos.
- Aplicar técnicas analíticas para la caracterización de los productos obtenidos.
- Obtener un producto en base a una potencial aplicación industrial mediante la utilización de los compuestos orgánicos sintetizados.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Lubricantes

Los lubricantes son productos químicos provenientes de recursos fósiles que son empleados principalmente para reducir la fricción y el desgaste entre partes mecánicas en movimiento o superficies en contacto (Reeves, Siddaiah, & Menezes, 2017). Estos productos se utilizan en muchas industrias desde el tipo automotriz hasta la alimenticia, debido a esto, existe una amplia variedad como

aceites hidráulicos, fluidos de transmisión, etc. Los lubricantes se encuentran en tres estados: sólido como el grafito o el disulfuro de molibdeno; líquido, por ejemplo, los aceites y gaseoso como el aire; por otra parte, sus propiedades químicas requeridas son tener un bajo punto de congelamiento y fluidez, alto punto de inflamabilidad, índice alto de viscosidad, estable térmicamente, previene la corrosión y muestra una gran resistencia a la oxidación (Boyde, 2002).

Sin embargo, se estima que cerca del 50% de estos lubricantes ingresan al ambiente provocando un daño irreparable, puesto que, se ponen en contacto directo con fuentes de agua o suelos (Reeves et al., 2017). Adicionalmente, se conoce que 1 kg de un lubricante de petróleo puede contaminar un millón de litros de agua potable, por lo que, se considera como una grave fuente de contaminación para el ambiente. En base a la problemática mencionada, actualmente se busca alternativas para lubricantes producidos a partir de fuentes renovables y biodegradables (Almasi et al., 2021).

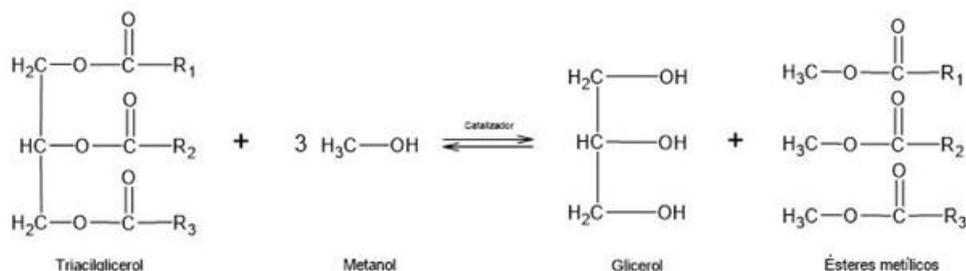
1.4.2 Bio-lubricantes

Los bio-lubricantes son considerados como una opción sostenible, no tóxica y renovable a diferencia de los lubricantes minerales. Su rol principal es evitar o reducir el consumo de los lubricantes tradicionales que provocan altos niveles de contaminación y a la vez, disminuyen el consumo de energía (Salih & Salimon, 2021). Son derivados de aceites vegetales y su composición por ácidos grasos de cadena larga y grupos polares en su estructura los hace adecuados para su uso como lubricantes.

Las desventajas de utilizar aceites vegetales sin modificación son su baja estabilidad oxidativa y los problemas de fluidez a bajas temperaturas debido al exceso de ácidos grasos saturados de cadena larga (Singh et al., 2017). A pesar de lo anterior, las modificaciones químicas como las reacciones de epoxidación, hidrólisis y transesterificación pueden hacerlas adecuadas para aplicaciones de lubricantes.

Una forma de sintetizar bio-lubricantes es mediante la doble transesterificación de los aceites vegetales; donde en la primera etapa, se produce la conversión del aceite en ésteres metílicos o etílicos; en la segunda etapa, sucede la reacción de estos ésteres con diferentes alcoholes, como se observa en la Figura 1.1.

Primera transesterificación: Síntesis de ésteres metílicos



Segunda transesterificación: Síntesis de biolubricantes

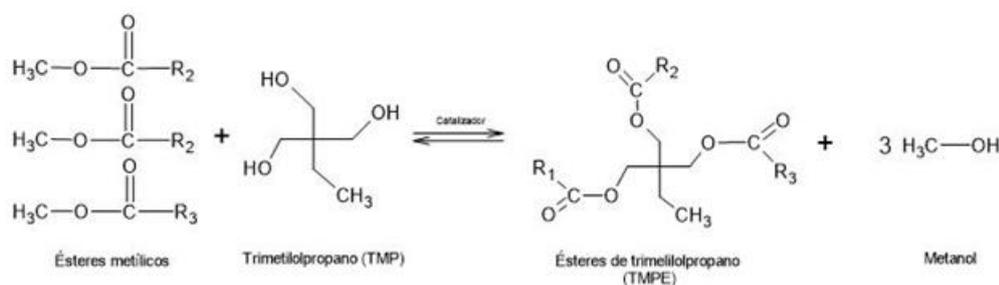


Figura 1.1. Síntesis de bio-lubricantes mediante una reacción de transesterificación de dos pasos (Bolina, Gomes, & Mendes, 2021).

Los bio-lubricantes deben cumplir los parámetros fisicoquímicos indicados en la Tabla 1.1 establecidos en la normativa Técnica NTE INEN 2029:1995 de Ecuador.

Tabla 1.1. Parámetros fisicoquímico para base de lubricantes media (INEN, 1995).

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Especificación</i>	
		<i>mínima</i>	<i>máxima</i>
<i>Viscosidad cinemática</i>	cSt	6,1	21,1
<i>Índice de viscosidad</i>		95	-
<i>Punto de inflamabilidad</i>	°C	210	-
<i>Acidez total</i>	mg KOH	-	0,06
<i>Contenido de cenizas</i>	% m/m	-	0,1
<i>Contenido de agua</i>	% V	-	0,01

1.4.3 Plasma

El plasma se define como un gas ionizado que consta de moléculas neutras, electrones, aniones y cationes. Ha sido descrito como el cuarto estado de la materia, debido a que a medida en que los materiales adquieren energía, cambian de estado, por ejemplo, de sólido que tiene una energía más baja pasa a líquido y finalmente a gas. No obstante, para todos los materiales, en cada transición de fase, las interacciones y estructuras entre las moléculas se vuelven más flexibles y finalmente, se descomponen por completo creando el plasma (Niemira & Gutsol, 2010).

La generación de plasma puede darse de dos maneras distintas, la primera es el plasma caliente o térmico producido por arcos de soldadura, los cuales no permiten una ionización completa de los átomos de un gas y todas las especies son extremadamente reactivas (Fridman, Chirokov, & Gutsol, 2005). Por otro lado, está el plasma frío o no térmico que se encuentra en los letreros de neón, donde ciertas especies son más reactivas que otras. Por lo tanto, la composición química del gas de alimentación se convierte en un factor determinante en los tipos de reacciones que puede iniciar el plasma (Lieberman & Lichtenberg, 2005). Otra propiedad que se ve afectada por la bioquímica del gas de alimentación es la energía requerida para ionizar los gases en el plasma en forma de calor, electricidad, radiación o trabajo; ésta se mantiene como una nube de partículas activas liberando luz visible y luz ultravioleta en el proceso de recombinación durante un período de tiempo (Niemira & Gutsol, 2010). La cantidad de energía que un plasma libera dependerá de su composición química, densidad y temperatura.

1.4.4 Tecnología de plasma frío

La tecnología de plasma frío atmosférico de alto voltaje (HVACP) está basada en la obtención de plasma no térmico que utiliza alto voltaje para energizar moléculas de gas y generar especies de gas reactivo (Misra, et al., 2014). Por lo general, este método se ha estudiado como tecnología para tratamientos de superficies como limpieza, activación, pasivación y funcionalización con el objetivo de reducir la carga microbiana o desinfección de alimentos (Lieberman & Lichtenberg, 2005). La descarga de barrera dieléctrica es uno de los métodos más comunes para generar plasma frío, en el que el plasma se genera entre dos electrodos metálicos planos paralelos, y al menos uno está cubierto por una capa dieléctrica (Pankaj et al., 2014). Las ventajas de esta tecnología sobre los métodos de descontaminación convencionales son que es amigable con el medio ambiente, tiene bajo consumo de energía, todo el proceso es a baja temperatura, puede ser implementado a diferentes escalas y tiene ausencia de residuos químicos (Colonna et al., 2017).

Los productos de las reacciones inmersas en una corriente de ionización de plasma frío se derivan de los gases de alimentación de entrada. Cuando se utiliza una corriente de argón puro da como resultado especies de argón neutras, activas o ionizadas. Por otro lado, cuando se utiliza aire seco, los productos intermedios son especies química como oxígeno, nitrógeno y una baja proporción de otros gases (Niemira B. , 2012).

A través del método de plasma frío se pueden tratar aceites orgánicos insaturados como el ácido oleico, uno de los más utilizados en la industria alimenticia, que pueden permitir la obtención de grasas y lubricantes que no dependen de los derivados del petróleo, siendo biodegradables y no tóxicos. No obstante, los aceites vegetales no son estables a altas temperaturas y tienden a oxidarse fácilmente, por lo que deben modificarse químicamente para superar estas desventajas (Yepez X. , 2010). La reducción del grado de insaturación ayuda a aumentar la estabilidad de la oxidación y se realiza mediante hidrogenación, esterificación o epoxidación. Además, reacciones adicionales como la apertura del

anillo, la esterificación o la acetilación mejoran las propiedades de estabilidad, viscosidad y lubricidad del aceite (McNutt & He, 2015).

El tratamiento con plasma frío acelera la oxidación de lípidos de aceites y grasas ricos en dobles enlaces. El análisis químico de los productos de reacción es una parte esencial del proceso de plasma frío para minimizar la obtención de compuestos no deseados que puedan llegar a ser contaminantes afectando negativamente en la seguridad y calidad del ambiente de trabajo (Thirumdas, Sarangapani, & Annapure, 2015).

1.4.5 Estólidos

Los estólidos son ésteres de cadena larga formados generalmente por diferentes ácidos grasos unidos por el extremo carboxílico por reacción química (Isbell & Kleiman, 1994). Estos compuestos también se pueden obtener por tratamiento de triglicéridos o ácidos grasos, como se observa en la Figura 1.2, y experimentalmente, han presentado buenos resultados como gran estabilidad a la oxidación y alta lubricidad.

Recientes investigaciones han producido nuevos tipos de lubricantes basados en estólidos alterando la longitud de la cadena, el peso molecular, el grado de ramificación o el grado de oligomerización del ácido graso que permite la reacción (Romsdahl, et al., 2019). Puesto que se obtiene un enlace éster secundario en la molécula sintetizada, ésta se encuentra protegida estéricamente de la descomposición por calor u oxidación por agua. En adición, los estólidos son considerados una gran alternativa como lubricante porque tienen una estabilidad excepcional, son biodegradables, tienen baja volatilidad y una alta viscosidad.

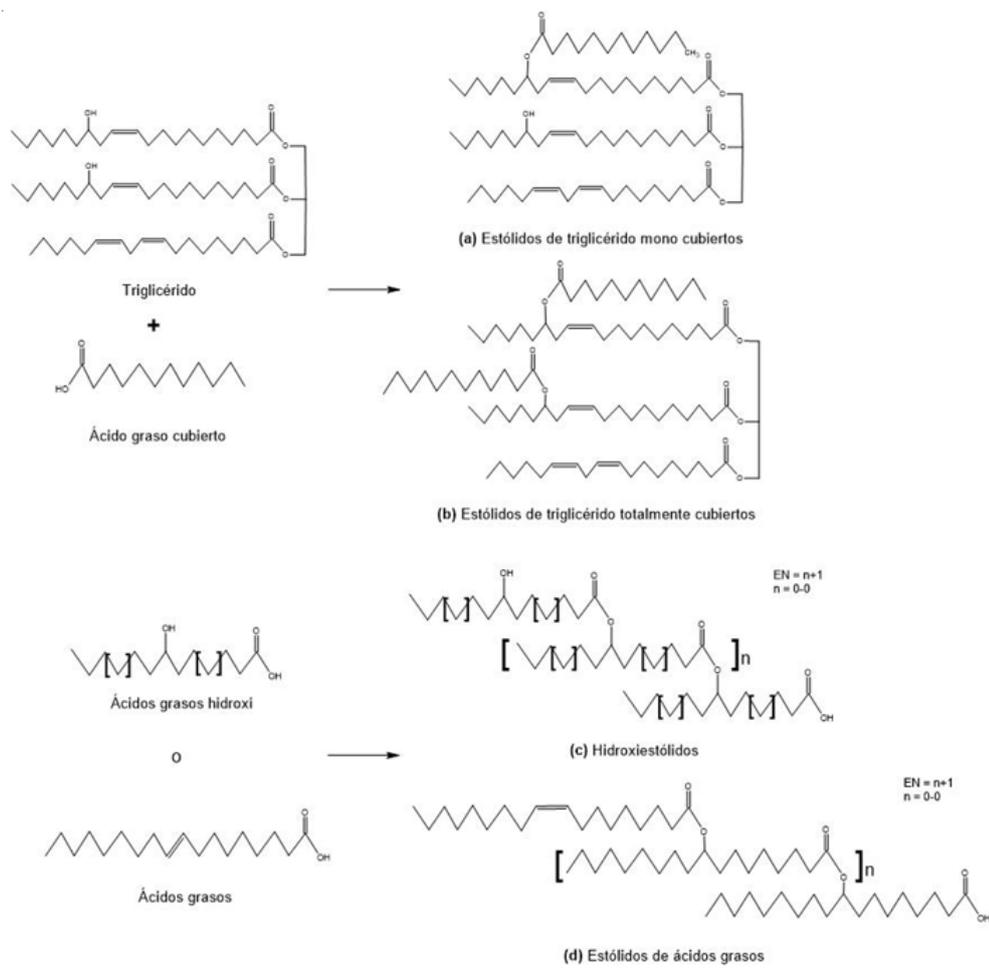


Figura 1.2. Síntesis de estólidos a partir de triglicéridos (a,b) y ácidos grasos (c,d) (Yunzhi, et al., 2020)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

La metodología para el tratamiento de ácidos grasos con plasma frío de alto voltaje bajo condiciones atmosférica para la síntesis de bio-productos se desarrolló en cinco etapas como lo indica la Figura 2.1.



Figura 2.1. Etapas definidas para metodología.

2.1 Revisión bibliográfica

La primera etapa se inició con la búsqueda de información de los siguientes temas:

- Lubricantes: usos industriales
- Bio-lubricantes: síntesis
- Plasma: propiedades y cómo se genera
- Tecnología de plasma frío: aplicación y beneficios
- Estóridos: síntesis y aplicación como bio-lubricante
- Estudios previos con temática similar

La investigación ayudó a elaborar la metodología y determinar las condiciones de trabajo. Principalmente, se usó como guía a dos estudios anteriores donde se aplica la tecnología de plasma frío de alto voltaje para el tratamiento de ácidos grasos utilizados en la industria alimenticia (Quyen et al., 2016; Yopez et al., 2021). Los procedimientos aplicados en los trabajos mencionados se modificaron según la atmósfera que se buscaba crear para la experimentación durante el tratamiento de ácidos grasos.

2.2 Experimentación

El presente proyecto se realizó de forma experimental en un laboratorio, por lo que se identificaron los reactivos, materiales y equipos para hacer los experimentos, considerando que algunas de las sustancias fueron encontradas al alcance y otros se adquirieron por medio de una compra externa. Posteriormente, se determinó el número de experimentaciones a efectuar y la cantidad de ácido graso a tratar.

Luego, se revisó el procedimiento para preparar las muestras según una investigación basada en el tratamiento de aceite de soya con plasma frío usando gas hidrógeno (Yepez et al., 2021); también se propuso la cantidad de variaciones del tiempo de tratamiento del ácido graso con plasma frío atmosférico de alto voltaje (HVACP) y un parámetro relevante del equipo que es el voltaje. Por último, las técnicas de análisis se aplicaron para las muestras y sus réplicas.

2.2.1 Preparación de muestras

Se pesó 3 g de ácido oleico al 90% grado técnico (Avantor, USA) en una balanza granataria con un decimal de precisión (marca ADAMS). A continuación, la muestra pesada se vació en una caja Petri; después, fue colocada en una caja de polipropileno con las dimensiones de 25,5 x 18,5 x 4,0 cm y dentro de una bolsa tipo ziploc sellada a excepción de una abertura pequeña.

En seguida, se llenó las tres cuartas partes de un humidificador manual con agua y conectando la manguera de este equipo a la funda ziploc; mientras la segunda manguera estaba conectada directamente al flujo del gas argón; de esta forma, se ingresó gas argón humidificado a un caudal de 15 L/min por 12 min y durante este tiempo se realizó la técnica de flushing, que consiste en esperar a que la funda se llene completamente de gas y realizar una compresión para eliminar el aire interior logrando que la muestra esté en contacto con una atmósfera de sólo argón y agua. La muestra preparada se observa en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Preparación de muestra de ácido oleico con técnica de flushing.

2.2.2 Tratamiento en HVACP

El tratamiento con plasma frío se realizó usando el equipo de plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD) BK-130/36 de Phenix Technologies, como se observa en la Figura 2.3. Una consideración importante tomada en cuenta antes de encender el equipo es de mantener encendida la sorbona durante la experimentación.



Figura 2.3. Equipo BK-130/36 marca Phenix Technologies para generación de plasma frío.

La muestra preparada fue colocada entre los electrodos de la cámara de plasma frío (electrodo de alto voltaje y electrodo de bajo voltaje) separadas entre sí con barreras dieléctricas como se muestra en la Figura 2.4.

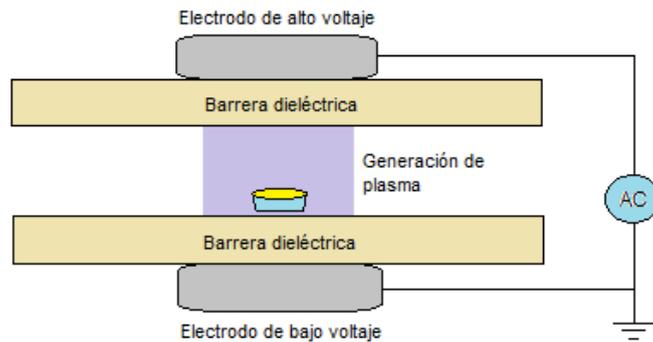


Figura 2.4. Esquema de la cámara de plasma frío atmosférico de alto voltaje.

Las condiciones definidas para los experimentos fueron tiempos de tratamiento de 0, 1, 2 y 3 horas; obteniendo réplicas por duplicado. También, se fijó el voltaje en 70 kV.

En la Figura 2.5 se observa la generación de plasma frío durante el tratamiento de una muestra de ácido oleico. Al finalizar el tratamiento, las muestras se recogieron en pequeños envases identificados con el número de experimento y la fecha del tratamiento; finalmente, fueron colocadas en refrigeración para su posterior análisis.

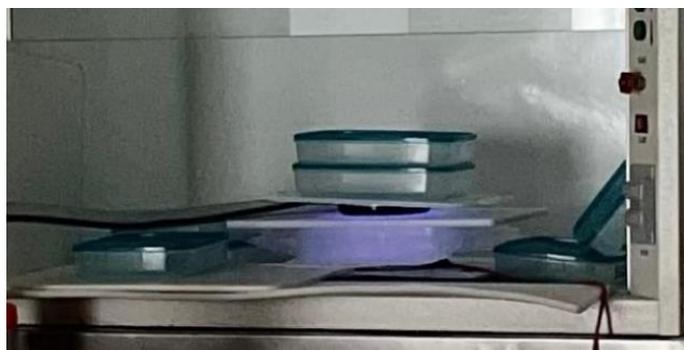


Figura 2.5. Generación de plasma frío durante experimentación.

2.2.3 Técnicas de análisis

2.2.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

El análisis se hizo con un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, el cual se observa en la Figura 2.6. Los espectros se leyeron en un rango entre 4000 a 650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . El equipo utilizó el método HATR, el número de barridos hechos fue de 10 y la cantidad de muestra requerida fue de 2 mL que se colocó en la placa de ZnSe.



Figura 2.6. Espectrómetro Spectrum 100 marca Perkin Elmer.

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para analizar la estructura y composición química de las muestras tratadas. La interpretación de los datos se realizó usando el software Spectrum® (Cornejo et al., 2018).

2.2.3.2 Análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial

La estabilidad térmica se determinó utilizando un calorímetro termogravimétrico SDT Q600 (TA instruments, USA), el cual se observa en la Figura 2.7. Se consideró como condiciones del análisis a un flujo de nitrógeno de 30 mL/min con una rampa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un rango entre 25 hasta 650 $^{\circ}\text{C}$.

Adicionalmente, se utilizó muestras de 10 mg de ácido oleico que se colocaron en crisoles de alúmina de 90 μl y se calentaron al intervalo de temperatura especificado a una velocidad de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo gas nitrógeno (Hu et al., 2019).



Figura 2.7. Analizador térmico SDT Q600 marca TA Instruments

Se aplicó el análisis termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría de barrido diferencial (DSC) para determinar la estabilidad térmica de la muestra, la fracción de componentes volátiles a través del cambio de peso que se produce cuando es calentada a una velocidad constante y el tipo de reacción que se produce durante su tratamiento térmico.

2.3 Análisis económico

Se planteó la posible producción de un bio-lubricante a base de aceite de moringa utilizando la tecnología de plasma frío atmosférico de alto voltaje, debido a la gran acogida que tiene esta especie en el Ecuador. La propuesta se basó en la implementación de una planta productora desde la extracción del aceite a partir de las semillas de moringa hasta su tratamiento con plasma frío para la obtención de un lubricante epóxido.

2.3.1 Mercado

Según la encuesta de manufactura y minería realizada en el 2016 por el Instituto Nacional de Estadística y Censos, mensualmente la industria de fabricación de vehículos automotores, remolques y la industria automotriz en general consumen 876 861 galones de lubricantes (INEC, 2016). Se observó la dinámica del mercado y la capacidad de producción que se puede cubrir al implementar plasma frío para la creación de un bio-lubricante.

2.3.2 Activos

Los activos fijos fueron definidos según las áreas requeridas como producción, administrativa, limpieza y bodega de insumos. Respecto a los equipos necesitados para la producción se destaca principalmente, al equipo de plasma frío en spray, que se adecuó mejor al escalamiento industrial proyectado, a diferencia del que se usó para los experimentos; sin embargo, ambos son aptos para realizar el mismo tratamiento, sólo que a diferente escala y poseen ciertas características distintivas sin afectar al proceso previamente definido. Adicionalmente, se incluyó otros equipos como la sorbona, bombas, etc., que se detallarán en el Capítulo 3; asimismo, se estimó la compra de instrumentos para el área administrativa como útiles y equipos de oficina; también, se contempló la adquisición de muebles y enseres para la planta; equipos de limpieza e insumos como el tanque de argón e implementos para los análisis. Un dato importante es que se tomó en cuenta la depreciación que presentan las máquinas, equipos de oficina, muebles y enseres. Por otra parte, los activos diferidos se calcularon mediante el planteamiento de los gastos de constitución, funcionamiento e infraestructura física.

2.3.3 Costos fijos

Los costos fijos comprendieron gastos de publicidad como la creación de una página web, materiales indirectos que fueron los suministros de limpieza y oficina, mano de obra indirecta correspondiente a mantenimiento, gastos administrativos que constituyeron el alquiler, sueldos y servicios básicos.

2.3.4 Costos variables

Los costos variables definidos fueron los materiales directos que comprendieron a las materias primas como ácido oleico y la recarga del tanque de argón; los sueldos de la mano de obra directa correspondientes a los operarios y analistas; asimismo, incluyó a los materiales extras que fueron los envases, etiquetas y cartones para los productos.

2.3.5 Flujo de caja del inversionista

La evaluación de la viabilidad del proyecto utilizando la tecnología de plasma frío atmosférico de alto voltaje se hizo mediante un análisis económico empleando un flujo de caja que consideró los activos, depreciaciones, sueldos y salarios, ingresos, costos variables y fijos, inversión, capital de trabajo, entre otros; necesarios para realizar un escalamiento a nivel industrial de la propuesta con el objetivo de calcular los siguientes indicadores económicos: el Valor Actual Neto (VAN), la Tasa Interna de Retorno (TIR) y el número de años para recuperar la inversión.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Tratamiento de ácido oleico con plasma frío

El tratamiento fue realizado bajo condiciones atmosféricas, siendo la presión ambiental de 101.3 kPa, temperatura de 27°C y humedad relativa de 74% en las instalaciones del laboratorio.

Durante el tratamiento del ácido oleico con plasma frío a diversos tiempos se observaron cambios físicos captados de forma organoléptica. Como se observa en la Figura 3.1, la muestra de ácido oleico no tratada ($t = 0$ h) presentó un color amarillo muy pálido, mientras que las muestras tratadas ($t = 1, 2$ y 3 h) presentaron un color amarillo claro, las cuáles iban aumentando ligeramente su intensidad en el color a medida que aumentó su tiempo de tratamiento.



Figura 3.1. Muestras obtenidas durante el tratamiento con plasma frío

Por otro lado, se observó una cierta solidificación en las muestras como cristales que se hizo más presente a medida que se utilizaba más tiempo en el tratamiento y con respecto a la viscosidad se observó un ligero aumento porque se mostraba menos fluidez con respecto a la muestra no tratada.

3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros FTIR de la comparación del ácido oleico al 90% sin tratar versus tres muestras tratadas por 1, 2 y 3 horas en la cámara de plasma frío se observan en la Figura 3.2 los cuales indican los principales grupos funcionales de cada estructura con respecto a su número de onda.

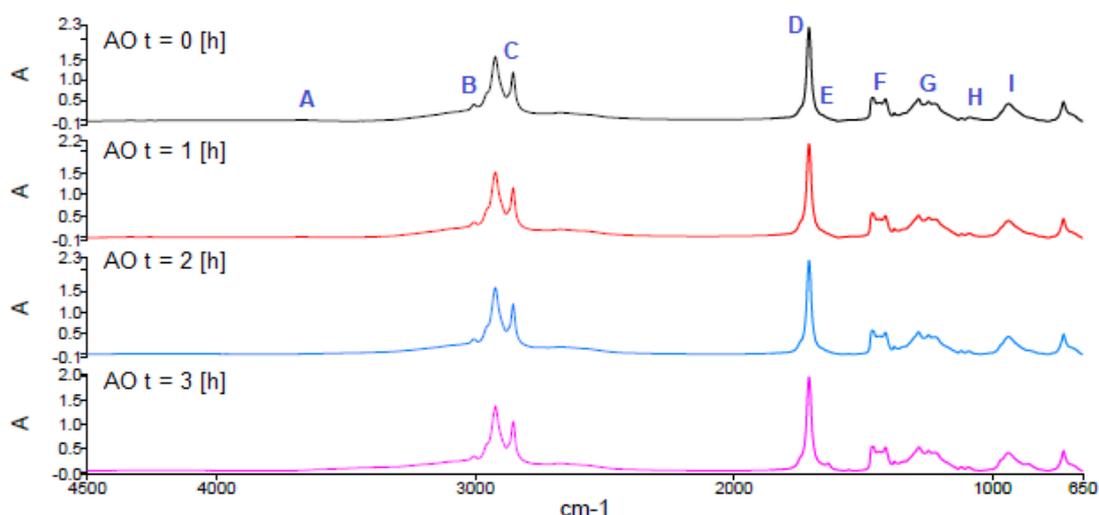


Figura 3.2. Espectros FTIR de ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío.

A partir de los espectros se pudo estimar que la cantidad de enlaces en las muestras antes y después del tratamiento fue distinto, donde posiblemente se generaron algunas reacciones durante el experimento. Los resultados del FTIR indicaron algunos cambios en los enlaces y alteraciones en las estructuras espaciales de las moléculas de ácido oleico. Los espectros del FTIR permiten identificar cambios en la estructura química basado en la absorción de luz de los enlaces.

De acuerdo con los análisis de espectros obtenidos se pueden presenciar algunos grupos funcionales representativos de las muestras al ser sometidas al tratamiento con plasma frío, entre estos se obtuvieron los siguientes picos: una ligera presencia de O-H estrechamiento mostrado en el pico 3672 cm⁻¹ solo en la muestra no tratada (Figura 3.3. A); estrechamiento C-H con hibridación sp² reportado en 3005 cm⁻¹ donde se observó que la absorbancia disminuyó a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento, obteniendo los valores de 0.389, 0.352, 0.348 y 0.344 [A]

(Figura 3.3. B) para los tiempos 0, 1, 2 y 3 [h], respectivamente. El estrechamiento C-H con hibridación sp^3 entre 2922 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} (Figura 3.3. C) con tendencia a la disminución de absorbancia. Estrechamiento C=O en 1708 cm^{-1} (Figura 3.3. D) donde la absorbancia también disminuyó en las muestras tratadas. Por último, se evidenció la aparición del pico de estrechamiento C=C en la muestra tratada por 3 horas a 1634 cm^{-1} (Figura 3.3. E) con una absorbancia de 0.199 [A].

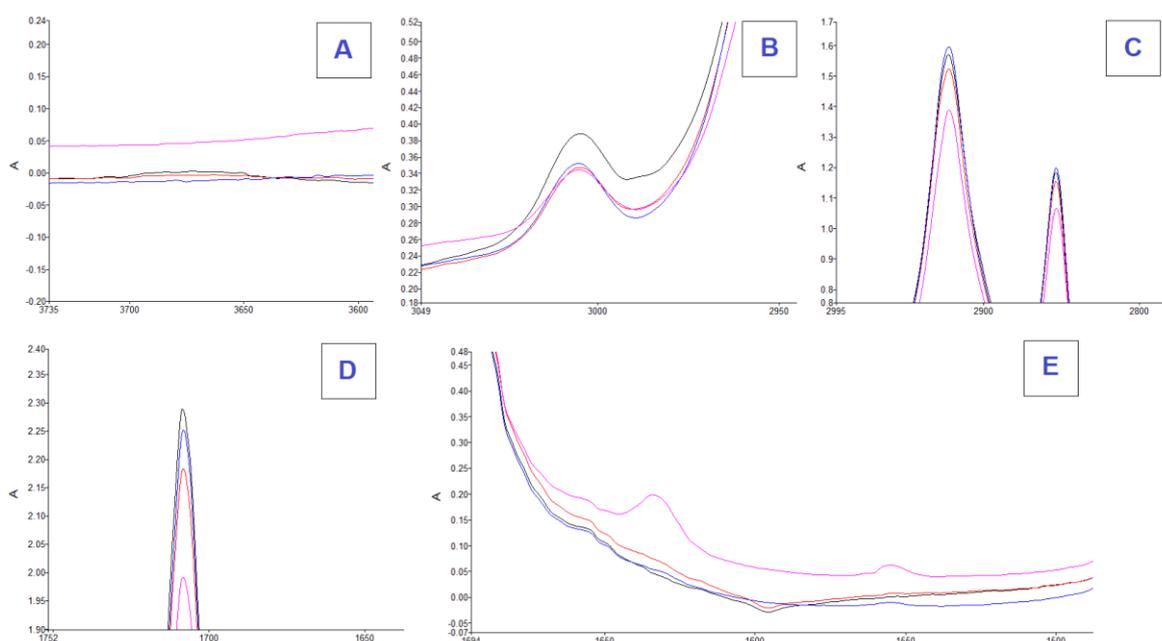


Figura 3.3. Detalle de los picos A, B, C, D y E de los espectros FTIR del ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío mostrados en la Figura 3.2.

Por otro lado, en la zona de huella de la estructura química, que corresponde desde los 650 hasta los 1500 cm^{-1} , también existen cambios en la absorción de los enlaces. La absorción disminuyó en el rango de 1464 cm^{-1} a 1412 cm^{-1} que responde al modo de flexión de C-H sp^2 (Figura 3.4. F) y aumentó en el pico de 1378 cm^{-1} de flexión de C-H sp^3 lo que puede sugerir una descomposición de las moléculas durante el tratamiento con plasma (Quyen et al., 2016). Los picos alrededor de 1284 a 1223 cm^{-1} mostraron una disminución en la absorbancia (Figura 3.4. G), los cuales corresponden al estrechamiento C-O. En el rango de 1118 cm^{-1} a 1088 cm^{-1} la absorbancia ha aumentado ligeramente (Figura 3.4. H) lo que corresponde a la unión C-O-C en éster o éteres (Quyen et al., 2016).

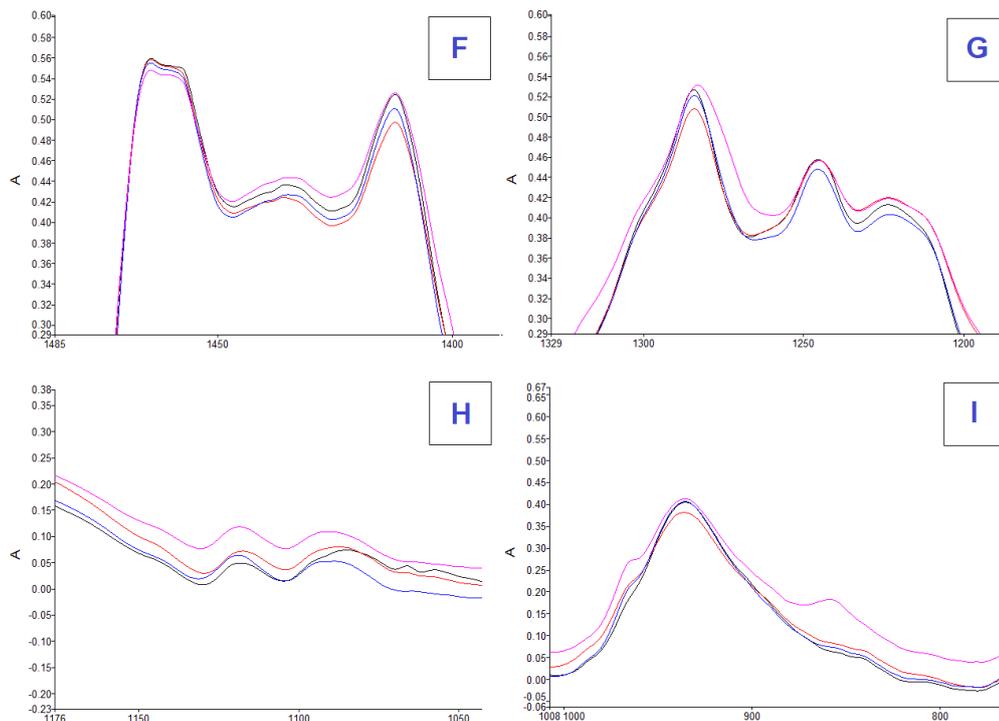


Figura 3.4. Detalle de los picos F, G, H e I de los espectros FTIR del ácido oleico antes y después del tratamiento con plasma frío mostrados en la Figura 3.2.

Se evidenció la aparición de un pico a 849 cm^{-1} en la muestra tratada por 3 horas (Figura 3.4. I) con una absorbancia de 0.184 [A] , siendo un posible indicativo de formación de epóxido, debido a la presencia de los dos picos significativos para epóxidos, uno en el rango de $850\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ y el otro alrededor de 1250 cm^{-1} (Evtushenko, Ivanov, & Zaitsev, 2003) (Nandiyanto, Oktiani, & Ragadhita, 2019). Los epóxidos generalmente no tienen una banda de IR fácilmente distinguible, sino que se identifican en función de la ausencia de la banda O-H en $3200\text{ a }3700\text{ cm}^{-1}$ y una banda C-O presente entre $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Oregon State University, 2020).

La tendencia que tienen los valores de la absorbancia de disminuir a medida que avanza el tiempo de tratamiento y la aparición o desaparición de picos se atribuyó a un cambio estructural y químico en función al ácido oleico, siendo este una descomposición en sus enlaces. Los resultados sugirieron la posible formación éster y éter durante el experimento y existieron relevantes cambios de absorción de los enlaces C-H sp^2 y C-H sp^3 .

3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Las técnicas de análisis de termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial se aplicaron para conocer la estabilidad térmica de la muestra sin tratar y las tratadas por el equipo de plasma frío de alto voltaje. El TGA usó el programa "TA Universal Analysis" para generar la Figura 3.5 y 3.6 que fueron porcentaje de masa vs temperatura (°C) y derivada del porcentaje de pérdida de masa vs temperatura (°C), respectivamente. Asimismo, se obtuvo la curva del DSC (Figura 3.7) que se definió en función del flujo de calor (W/g) vs temperatura (°C).

La Figura 3.5 fue realizada mediante la agrupación de todas las curvas de cada muestra. En base a la gráfica mencionada, se elaboró la Tabla 3.1 que considera 5 intervalos de temperatura y su respectivo porcentaje de pérdida de masa según la muestra. Se evidenció que la pérdida de masa total en el rango de 25 a 600°C para la muestra sin tratar correspondió a un 98,54%; el ácido oleico tratado 1 hora presentó un 97,84%; la muestra tratada por 2 horas se descompuso completamente, debido a que llegó a un 100%; finalmente, el ácido graso tratado por 3 horas perdió 98,85% de su masa. Adicionalmente, se evidenció que en los rangos de temperatura definidos en 150 a 310 °C se tiene los mayores porcentajes de pérdida de masa para todas las sustancias.

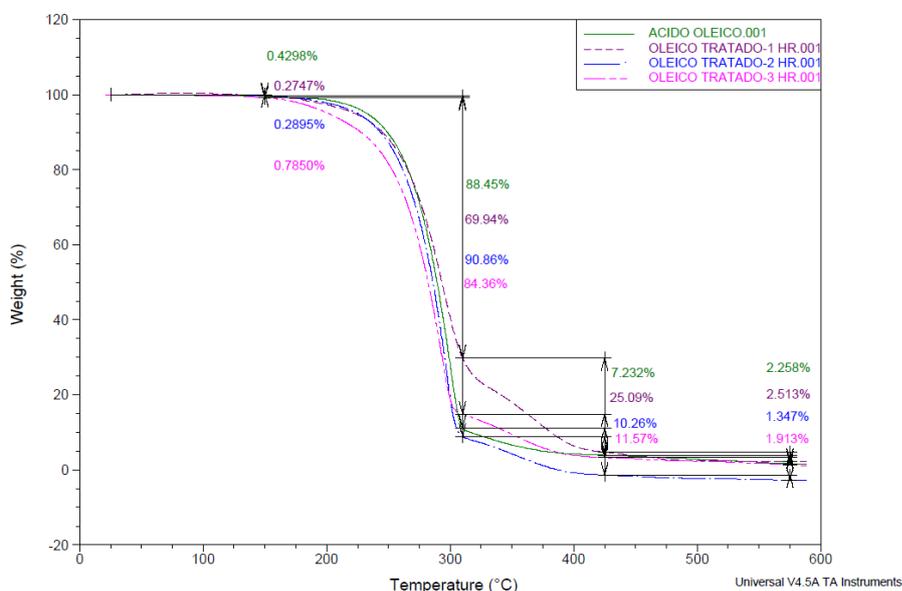


Figura 3.5. Porcentaje de pérdida de masa vs temperatura.

Tabla 3.1. Porcentajes de pérdida de masa de las muestras en rangos de temperatura seleccionados.

Muestra	Rango de temperatura (°C)				
	25 - 150	150 - 310	310 - 425	425 - 550	25 - 600
	Porcentajes de pérdida de masa				
Sin tratar	0,4298%	88,45%	7,232%	2,258%	98,54%
Tratada 1 h	0,2747%	69,94%	25,09%	2,513%	97,84%
Tratada 2 h	0,2895%	90,86%	10,26%	1,347%	100,0%
Tratada 3 h	0,7850%	84,36%	11,57%	1,913%	98,85%

De acuerdo con la literatura investigada, se consiguió un estudio en que se analizó la estabilidad térmica del aceite de dos tipos de aceite: aceite de cocina usado y de castor. Las condiciones del equipo TGA fueron considerar un rango de temperatura de 25 a 700 °C a dos tasas de calentamiento de 10 y 20 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. En el análisis de TGA se consideró 3 etapas de descomposición térmica para las muestras, la primera sección fue de 180 a 300 °C y se mencionó que los compuestos que se pierden son compuestos altamente volátiles, inestables como especies oxigenadas, hidroperóxidos y ácidos grasos poliinsaturados (Borugadda & Goud, 2013); por lo que, considerando que la investigación se basa en aceites vegetales que en su composición tienen varios ácidos grasos monoinsaturados, poliinsaturados y otros; la información del proyecto mencionado ayudó a establecer que hasta una temperatura aproximada de 160 °C, antes que aparezca el punto de inflexión de las curvas, sucedió el mismo comportamiento de descomposición de componentes volátiles, principalmente un poco de agua.

Adicionalmente, se hizo la Tabla 3.2 con el objetivo de ver la temperatura que requieren las muestras para perder algunos porcentajes de masa seleccionados. Además, se determinó la temperatura de inicio de la descomposición usando como referencia a una pérdida de masa del 0,5%, debido a que según la normativa ASTM E2550 es el punto en la curva del TGA donde se observa por primera vez una inflexión (ASTM, 2017). Por lo tanto, la información de la tabla dio las siguientes temperaturas de inicio de descomposición térmica para cada muestra: ácido oleico sin tratar empezó a perder masa a 158,89 °C; la muestra tratada por 1 hora presentó

una temperatura de 160,31°C; el ácido graso tratado por 2 horas tuvo un valor de 164,33 °C y la muestra tratada por 3 horas mostró una cantidad de 136,46 °C.

Tabla 3.2. Temperaturas en base a los porcentajes de masa perdida de las muestras definidos.

Muestra	Porcentajes de masa perdida					
	0,5%	5,0%	25%	50%	75%	98%
Temperatura (°C)						
Sin tratar	158,89	232,64	271,47	289,38	301,33	551,52
Tratada 1 h	160,31	223,02	271,98	293,31	319,23	587,85
Tratada 2 h	164,33	224,97	267,44	286,03	297,59	367,58
Tratada 3 h	136,46	201,50	260,26	282,16	296,12	529,70

La gráfica 3.6 de la derivada del porcentaje de masa vs temperatura (°C) dio como información la tasa de descomposición máxima que se evidenció por el pico principal de las curvas y a la vez, se consiguió la temperatura correspondiente al pico mencionado, que representó la temperatura en que se produjo la descomposición del máximo porcentaje de masa de la muestra (Reeves et al., 2015). Los valores de este parámetro y de su temperatura correspondiente en orden ascendente fueron: 1,416 %/°C y 294,85 °C para el ácido oleico tratado 1 hora; 1,877 %/°C y 293,04 °C para la muestra tratada por 3 horas; 2,221 %/°C y 300,30 °C para la muestra sin tratamiento; 2,333 %/°C y 296,67 °C para el ácido graso que fue expuesto a 2 horas de tratamiento.

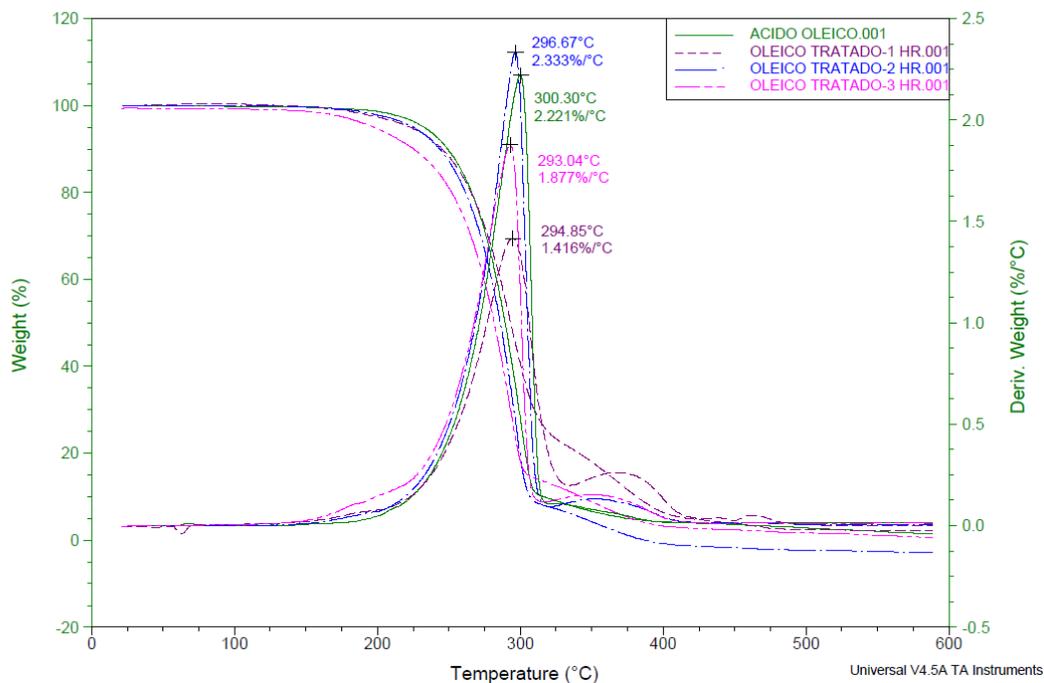


Figura 3.6. Porcentaje de pérdida de masa y derivada del porcentaje de pérdida de masa vs Temperatura [°C].

La interpretación del análisis de DSC se realizó tomando como base una investigación en que se presentó un análisis de la estabilidad térmica de una muestra de ácido oleico de grado material (91.2 %m/m C18:1, 6.1 %m/m C18:2, 2.7 %m/m ácidos grasos saturados) mediante un TGA con los siguientes parámetros: rango de temperatura de 25 a 700 °C y a una tasa de 10 °C/min y bajo una atmósfera de nitrógeno. La gráfica del TGA exhibió una tendencia similar a las curvas obtenidas en la Figura 3.5; adicionalmente, en el documento mencionado analizaron la temperatura de inicio de la degradación de la curva del TGA y el pico máximo del DTG que fueron 171 ± 0.76 y 188 ± 0.36 , de manera respectiva (Ngo et al., 2016). En cambio, para el presente proyecto se obtuvo como temperatura de inicio de la degradación de la gráfica del TGA y pico máximo del DTG fueron $158,89$ °C y $300,30$ °C; respectivamente. La razón de que se hayan conseguido valores de los parámetros distintos es puesto que se utilizó diferentes compuestos, en la investigación mencionada se usó tres ésteres sintetizados a partir del ácido iso-oleico aplicando un método de esterificación estándar; asimismo, se utilizó distintos parámetros para el TGA como un rango de temperatura de 25 a 700°C a 10°C/min; en cambio, en el presente proyecto se empleó ácido oleico al 90% que al ser tratado

por 3 horas en el equipo de HVACP posiblemente generó un epóxido del ácido oleico y en el TGA, la rampa de temperatura fue de 25 °C/min en un rango entre 25 hasta 650 °C; por consiguiente, estos parámetros afectan al tipo de curvas obtenidas y a las temperaturas de inicio de degradación.

La curva de DSC se presentó como la Figura 3.7 y se elaboró con el objetivo de analizar los fenómenos endotérmicos y exotérmicos al haber expuesto a las muestras a un tratamiento térmico bajo un flujo de nitrógeno; esto se estableció revisando los picos presentes en la gráfica. Se observó que todas las muestras presentaron un comportamiento similar, puesto que, hasta la temperatura cercana a 300 °C fue un proceso endotérmico, es decir, consumió energía que es indicativo de que el ácido oleico líquido pasó a un proceso de evaporación; la principal variación entre los 4 casos se debió a la cantidad de calor requerido para que acontezca cada reacción y la razón de esto es que el tratamiento generó cambios en la estructura del ácido oleico, por lo que, existe una alta probabilidad que las muestras tratadas hayan tenido distintos compuestos en su composición; por ejemplo, como se indicó en el análisis del FTIR, la muestra de 3 horas exhibió picos indicativos de formación de epóxido que las demás sustancias tratadas no presentaron.

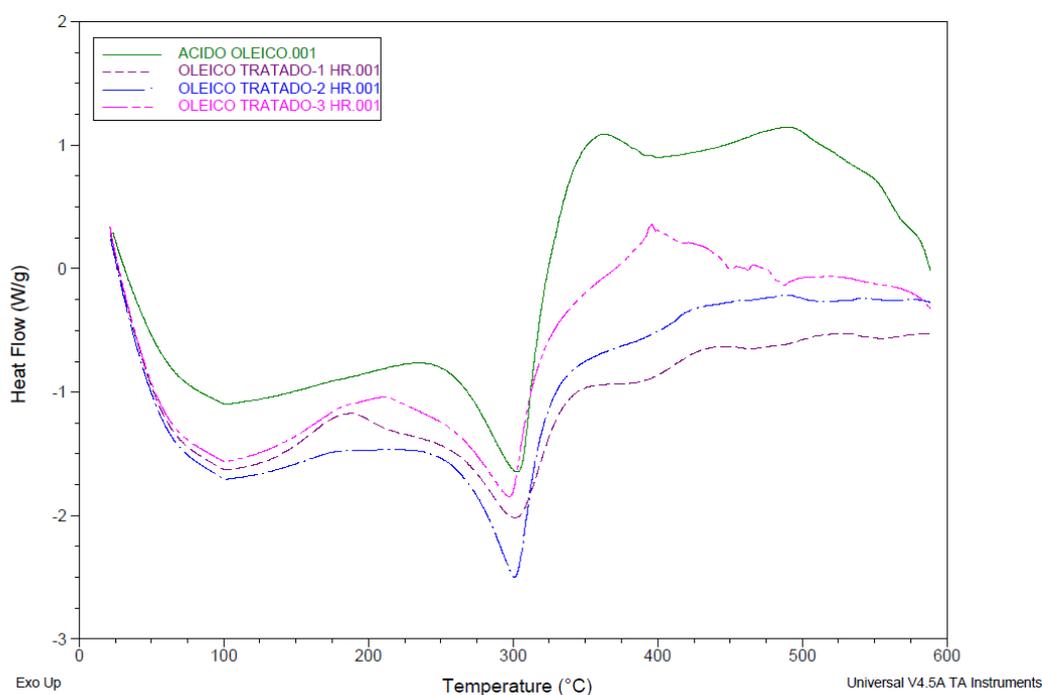


Figura 3.7. Flujo de calor vs Temperatura.

Por otra parte, se encontró una investigación en que realizaron un análisis térmico con ácidos grasos a diferentes rampas de temperatura como 6, 8, 10, 15 y 20 °C/min bajo una atmosfera de nitrógeno seco bombeado a 50, 100, 150, 250 y 350 mL/min hasta una temperatura de 300 °C; sin embargo, aparte de que las condiciones del TGA fueron distintas a las que se emplearon en este proyecto, la diferencia fundamental fueron las sustancias químicas usadas para los experimentos debido a que eran 7 ácidos grasos de una pureza superior al 98%; por lo que, al revisar su análisis DSC se comprobó la existencia de un pico para evaporación como el de la Figura 3.7, pero, en el proyecto mencionado correspondía al segundo pico endotérmico, el primero fue de una reacción endotérmica por la fusión de las muestras de los ácidos grasos que estaban en estado sólido (Shen & Alexander, 1999).

Un segundo estudio que se consultó se enfocó en analizar las propiedades térmicas de tres esteres provenientes de la transesterificación del aceite de soya con etanol. Las condiciones del experimento fueron una muestra de 2 a 5 mg y una rampa de calentamiento de 25 °C/min. A partir de las curvas generadas por el software del DSC se obtuvo que la tendencia de la curva es similar y presenta un pico endotérmico entre 150 a 250 °C, este cambio de fase se debió a que el líquido se evaporó; adicionalmente, la temperatura de inicio de degradación fue 229,12 °C (Akisawa Silva et al., 2011). Las similitudes observadas entre esta investigación con el proyecto fueron que ambas experimentaron un proceso endotérmico, pero, la temperatura de inicio de degradación fue diferente; la razón de que varíe el parámetro mencionado es debido a que el estudio encontrado se basó en esteres de ácidos grasos; en cambio, el presente proyecto mostró cambios en su estructura de ácido graso a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento

3.4 Análisis económico

3.4.1 Mercado

En base al consumo mensual de lubricantes de la industria automotriz se planteó cubrir el 1,05% de la demanda del mercado, debido a que el plasma frío atmosférico de alto voltaje es una nueva tecnología por implementar en el país y la acogida del mercado es incierta ante un nuevo producto que a su vez sea considerado de la categoría bio. Siendo así que se estima una producción mensual de 9205 galones de bio-lubricante epóxido a base de la extracción del aceite de moringa.

3.4.2 Costos por equipo

La estimación de costos de los equipos se realizó considerando un equipo de plasma frío tipo spray, debido a que para el escalamiento industrial se requiere que el plasma abarque una mayor superficie de tratamiento, por lo que se necesitaría un equipo de plasma con modalidad de spray; esto causó un aumento a la inversión inicial requerida para llevar a cabo el proyecto. La tabla 3.3 detalla los equipos que se requieren adquirir, lo que conlleva a una inversión de \$58.367,36 tomando en cuenta que el equipo con el costo más elevado es el de extracción, valor tomado de una previa investigación sobre la implementación de una planta productora de biodiesel a partir de la extracción del aceite de moringa (Molina & Vivero, 2015). El reactor para la hidrólisis del aceite de moringa se determinó en base a un estudio previo de una planta de obtención de ácido grasos a partir de aceites vegetales (Sarracent-López & Gandón-Hernández, 2016), y los precios de los equipos de cold plasma spray, Sorbona, bombas centrífugas y balanza se encontraron en la página de Alibaba.

Tabla 3.3. Costos por equipos requeridos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío.

Descripción	Costo para el 2021
Equipo Cold Plasma Spray	\$ 22.400,00
Equipo de extracción	\$ 30.000,00
Sorbona	\$ 5.015,36
Reactor para hidrólisis	\$ 4.500,00
Bombas centrífugas	\$ 784,00
Balanza	\$ 168,00
Total	\$ 61.867.36

3.4.3 Costos por insumo

Se detallan los insumos requeridos en la Tabla 3.4 para la ejecución del tratamiento de ácido oleico a nivel industrial. Los dos principales insumos requeridos son el ácido oleico y el flujo de argón como materia prima del proceso.

El ácido oleico de alta pureza tiene un costo de adquisición muy elevado, por lo que se buscaron otras alternativas económicamente eficientes, pero que mantengan el rendimiento del proceso. Como ya se había expuesto, en el Ecuador se está generando una gran producción de aceite de moringa que posee en su composición alrededor de 73% de ácido oleico, siendo una gran alternativa y a su vez se fomenta el desarrollo productivo y económico del país al adquirir materia prima local para la producción de un bio-producto. El costo de producción del aceite de moringa ronda por los \$19,70 por galón (Molina & Vivero, 2015), sin embargo, como se considera que el aceite también será producido en la planta, ese valor se convertiría como el costo de adquisición del aceite necesario para la producción.

Tabla 3.4. Costos por insumos unitarios requeridos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío.

Insumo	Unidades	Costo por unidad
Aceite de moringa (ácido oleico 73%)	gal	\$ 19,70
Argón	m ³	\$ 9,44

3.4.4 Flujo de caja del inversionista

La rentabilidad del proyecto se determinó en función a la producción anual de un bio-lubricante utilizando la tecnología de plasma frío bajo una atmósfera de argón. Se consideró una producción de 460,25 galones diarios del bio-lubricante epóxido, aplicando un tratamiento bajo el plasma frío de 3 horas con un sistema de recirculación. La determinación del precio para el bio lubricante epóxido se basó en la información de un lubricante bio degradable de una página de compra de insumos para industrias de la India que mostraba un precio de \$22,00/litro (IndiaMart, 2007) y se revisaron los precios por galones de lubricantes de petróleo presentes en el mercado en la actualidad, principalmente de las marcas líderes como Golden Bear, Castrol, Shell, Havoline y Valvoline; según los datos recolectados, se obtuvo que el rango de precios está entre \$16,00 a \$21,00; por lo que, se estableció un precio promedio de introducción al mercado de \$23,00/galón; considerando que el producto se obtiene bajo una nueva tecnología y es de la categoría bio.

Para el flujo de caja se consideró la inversión en equipos para el proceso, que corresponde a los equipos que se requieren durante el tratamiento, los costos fijos como el consumo de servicios básicos y gastos administrativos, y los costos variables como la adquisición de materia prima y la mano de obra necesaria para la operación; en función a los ingresos que se obtendrían en la venta del bio-producto generado.

La inversión inicial total planteada fue de \$ 116.009,99 que incluye el proceso de extracción de aceite de moringa a partir de su semilla (Molina & Vivero, 2015) y la hidrólisis del aceite para la obtención del ácido oleico (Sarracent-López & Gandón-Hernández, 2016) con el objetivo de realizar el tratamiento de este ácido graso utilizando plasma frío de alto voltaje para obtener el bio-lubricante epóxido deseado; de la misma manera, se tomó en cuenta a los costos de implementación, costos de producción y los ingresos anuales por la producción de 110 462 galones en base a los cuales se obtuvieron los indicadores que se muestran en la Tabla 3.5., donde se detalla un valor actual neto positivo, una tasa del retorno de la inversión mayor a la tasa mínima aceptable de rendimiento, la cual se obtuvo en

función del mercado de lubricantes y el riesgo país siendo de 18,92%, además, se estableció una recuperación de la inversión en 2 años y 8 meses como se muestra en la Figura 3.8, este valor se leyó en la gráfica al revisar el corte en el eje x cuando la inversión se encuentra en un valor de \$0 indicando que desde ese período se empezaría a recuperar la inversión. Los tres parámetros mencionados fueron indicativos de que la implementación del proyecto es rentable económicamente y generaría un beneficio para la industria agrícola y de lubricantes si se utiliza el aceite de moringa como materia prima para la producción del bio-producto.

Tabla 3.5. Indicadores económicos para el tratamiento de ácido oleico en plasma frío a escala industrial.

Valor actual neto (VAN)	\$ 398.253,61
Tasa de retorno de inversión (TIR)	70,06%
Recuperación de inversión	2 años 8 meses

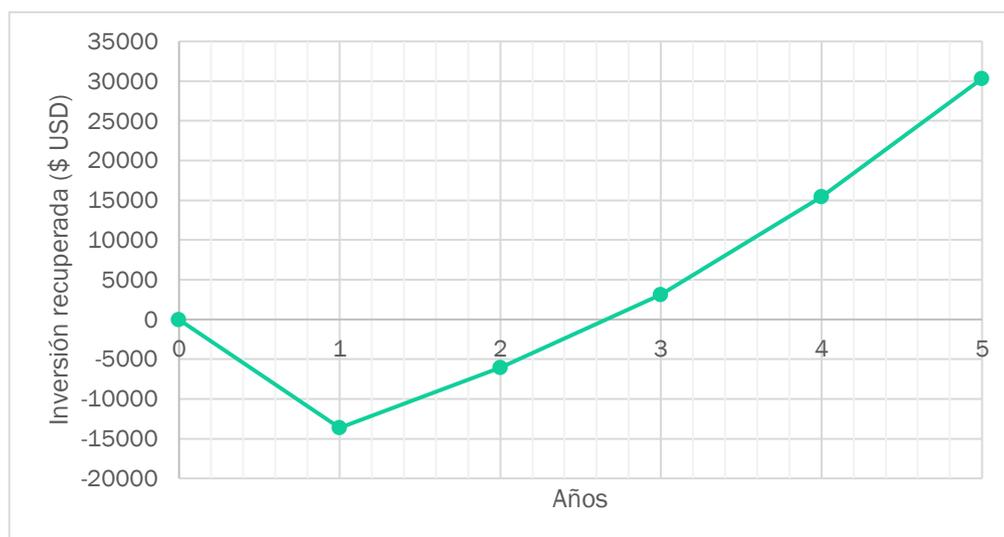


Figura 3.8. Recuperación de inversión del proyecto en años

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

El proceso de tratamiento de ácido oleico se llevó a cabo en un equipo generador de plasma frío atmosférico de alto voltaje donde se introdujo una muestra de ácido oleico adecuada previamente en una atmósfera de argón bajo la técnica de flushing y se varió el tiempo de tratamiento de las muestras en 1, 2 y 3 horas para analizar sus cambios.

La primera técnica de caracterización aplicada fue el análisis FTIR y según los espectros generados, se concluyó que se obtuvieron cambios en la estructura del ácido oleico a medida que se aumentó su tiempo de exposición en el plasma frío. Adicionalmente, la muestra de ácido oleico tratada durante 3 horas fue la que más cambios tuvo a nivel estructural, con la aparición de picos significativos correspondiente a la formación de epóxidos, lo cual es posible indicativo de que la muestra tenga grandes características como un bio-lubricante epóxido.

El análisis TGA ayudó a determinar la estabilidad térmica y la tasa de descomposición máxima de las muestras de ácido oleico, bajo un ambiente de nitrógeno, mediante la elaboración de las gráficas que fueron porcentaje de pérdida de masa vs temperatura y derivada del porcentaje de masa vs temperatura.

Respecto al DSC se analizó las transiciones de fase al aplicar un tratamiento térmico a todas las muestras bajo un flujo de nitrógeno y aunque las sustancias mostraron un comportamiento endotérmico similar, presentaron variaciones en el flujo de calor requerido, por la razón de que el tratamiento generó cambios en la estructura del ácido oleico, principalmente en la muestra de 3 horas.

La implementación de una planta productora de bio-lubricante a base de la extracción de aceite de moringa utilizando la tecnología de plasma frío de alto voltaje en el Ecuador fomenta el crecimiento en el desarrollo productivo del país al ser un proyecto rentable económicamente que genera un beneficio para la industria

agrícola y de lubricantes por la adquisición de materias primas locales y la innovación de nuevas tecnologías.

4.2 Recomendaciones

El tratamiento de plasma frío realizado se basó en la caracterización de las muestras mediante las técnicas de análisis de FTIR y TGA-DSC; también, se puede considerar el uso del método GC/MS para conocer cuáles son todos los compuestos que genera el tratamiento de plasma frío, esto ayudaría a enfocarse en cómo minimizar la producción de compuestos que no beneficien al bio-lubricante y de esta forma, se buscaría optimizar los parámetros del experimento como tiempo de exposición a la atmósfera modificada con argón y tiempo de tratamiento.

El bio-lubricante debe cumplir los parámetros de la normativa INEN 2029:1995 para poder ser considerado como un sustituto de los lubricantes comunes a base de petróleo; por lo tanto, se recomienda analizar las características fisicoquímicas de los productos obtenidos con el HVACP para futuros experimentos y a partir de los resultados, realizar un análisis estadístico para estudiar cuáles son los parámetros óptimos para el tratamiento.

Investigar las reacciones y condiciones del proceso de síntesis de ácido oleico a partir de las hojas de moringa o aceite de moringa para realizar el escalamiento industrial del proyecto con el objetivo de obtener el reactivo requerido para el tratamiento de plasma frío y, asimismo, apoyar a la economía local mediante la compra de la moringa.

BIBLIOGRAFÍA

- Almasi, S., Ghobadian, B., Najafi, G., & Dehghani Soufi, M. (2021). A novel approach for bio-lubricant production from rapeseed oil-based biodiesel using ultrasound irradiation: Multi-objective optimization. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43.
- Anwar, F., Ashraf, M., & Bhangar, M. (2005). Interprovenance variation in the composition of *Moringa oleifera* oilseeds from Pakistan. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(1): 45-51.
- Battersby, N. (2000). The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants - Some recommendations. *Chemosphere*, 41(7):1011-1027.
- Bolina, I., Gomes, R., & Mendes, A. (2021). Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives. *Bioenerg. Res.*
- Boyde, S. (2002). Green lubricants. Environmental benefits and impacts of lubrication. *Green Chemistry*, 4(4), 293-307.
- Cecilia, J., Ballesteros, D., Alves, R., Tavares, F., Cavalcante, C., & Rodríguez-Castellón, E. (2020). An Overview of the Biolubricant Production Process: Challenges and Future Perspectives. *Processes*, 8(3), 257.
- Cermak, S., Isbell, T., Bredsguard, J., & Thompson, T. (2017). Estolides in fatty acids. *Elsevier Inc.*
- Colonna, W., Wan, Z., Pankaj, S., & Keener, K. (2017). High Voltage Atmospheric Cold Plasma (HVACP) Treatment of Yeast for Spoilage Prevention. *Plasma Medicine*, 7(2):97–107.
- Evtushenko, Y., Ivanov, V., & Zaitsev, B. (2003). Determination of Epoxide and Hydroxyl Groups in Epoxide Resins by IR Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 347–350.
- Fridman, A., Chirokov, A., & Gutsol, A. (2005). Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38:R1–24.

- INEC. (2016). *Encuesta Estructural Empresarial*. Quito, Ecuador: Instituto Nacional de Estadística y Censos. Obtenido de <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/encuesta-estructural-empresarial-2016/>
- INEN. (1995). *Norma Técnica NTE INEN 2029:1995*. Ecuador: Instituto Ecuatoriano de Normalización. Obtenido de <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/2029.pdf>
- INIFAP. (17 de Abril de 2017). *El INIFAP promueve la semilla de moringa como materia prima para la creación de biocombustibles*. Obtenido de Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias: Gobierno de México: <https://www.gob.mx/inifap/prensa/el-inifap-promueve-la-semilla-de-moringa-como-materia-prima-para-la-creacion-de-biocombustibles>
- Isbell, T., & Kleiman, R. (1994). Characterization of estolides produced from the acid-catalyzed condensation of oleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71:379-383.
- Lieberman, M., & Lichtenberg, A. (2005). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New Jersey: Wiley-Interscience.
- Madanhire, I., & Mbhohwa, C. (2016). *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*. Switzerland: Springer International Publishing.
- Mang, T., & Dresel, W. (2006). *Lubricants and Lubrication*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- McNutt, J., & He, Q. (2015). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36:1-12.
- Misra, N., Pankaj, S., Walsh, T., O'Regan, F., Bourke, P., & Cullen, P. (2014). In-package nonthermal plasma degradation of pesticides on fresh produce. *Journal of Hazardous Materials*, 271:33-40.
- Molina, A., & Vivero, C. (2015). *Producción de biodiesel a base de aceite de Moringa Oleífera (árbol de la vida), para la exportación a Perú con propuesta de remediación*. Quito, Ecuador: ESPE: Universidad de las Fuerzas Armadas.
- Nandiyanto, A., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 97-118.
- Naranjo, J. (2016). *Estudio de factibilidad para instalar una planta de moringa en Santa Elena*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil.

- Niemira, B. (2012). Cold Plasma Decontamination of Foods. *Annual Review of Food Science and Technology*, 3:125-142.
- Niemira, B., & Gutsol, A. (2010). Nonthermal plasma as a novel food processing technology. *Nonthermal Processing Technologies for Food*, 271-288.
- Oregon State University. (2 de Julio de 2020). *CH 336 Organic Chemistry*. Obtenido de Spectroscopic Features of Epoxides: http://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH336/Chapter9/bare_epoxidespec.htm
- Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., & Patel, J. V. (2017). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 65–70.
- Pankaj, S., Bueno-Ferrer, C., Misra, N., Bourke, P., & Cullen, P. (2014). Zein film: Effects of dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 131: 408-413.
- Quyen, N., Opaprakasit, P., Traikool, T., & Onjun, T. (2016). Impacts of cold atmospheric plasma on oleic acid. *The 7th TSME International Conference on Mechanical Engineering*. Bangkok: Institute of Physics Publishing.
- Reeves, C., Siddaiah, A., & Menezes, P. (2017). A Review on the Science and Technology of Natural and Synthetic Biolubricants. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3(1), 1–27.
- Romsdahl, T., Shirani, A., Minto, R., Zhang, C., Cahoon, E., Chapman, K., & Berman, D. (2019). Nature-Guided Synthesis of Advanced Bio-Lubricants. *Scientific Reports*, 9, 11711.
- Salih, N., & Salimon, J. (2021). A review on eco-friendly green biolubricants from renewable and sustainable plant oil sources. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(5), 13303–13327.
- Sarracent-López, A., & Gandón-Hernández, J. (2016). Estudio de la transformación del Aceite de Soya usado en ésteres etílicos de ácidos grasos. *Tecnología Química*, 36(3), 352-369.
- Sengupta, A., & Gupta, M. (1970). Studies on the seed fat composition of Moringaceae family. *Fette, Seifen, Anstrichmitte*, 72: 6-10.

- Singh, Y., Farooq, A., Raza, A., Mahmood, M., & Jain, S. (2017). Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: a review. *Process Saf. Environ. Protect* 111, 701–713.
- Thirumdas, R., Sarangapani, C., & Annapure, U. (2015). Cold Plasma: A novel Non-Thermal Technology for Food Processing. *Food Biophysics*, 10, 1–11.
- Yepez, X. (2010). *Characterization and analysis of high voltage atmospheric cold plasma treatment of soybean oil*. Indiana: Purdue University Graduate School.
- Yepez, X., Baykara, H., Xu, L., & Keener, K. (2020). Cold Plasma Treatment of Soybean Oil with Hydrogen Gas. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- Yunzhi, C., Biresaw, G., Cermak, S., Isbell, T., Ngo, H., Li, C., & Durham, A. (2020). Fatty acid estolides: A review. *J Am Oil Chem Soc*, 97: 231-241.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Materiales requeridos durante la experimentación

Material	Cantidad	Capacidad
Caja Petri	4	25 mL
Bandeja plástica	1	-
Fundas ziploc	10	-
Mangueras	2	-
Humidificador	1	200 mL
Pipetas	20	5 mL

APÉNDICE B. Reactivos necesarios para la experimentación

Reactivo	Concentración
Ácido oleico	90%
Gas argón	100%

APÉNDICE C. Equipos necesarios para la experimentación

Equipo	Marca
Generador de plasma frío	Phoenix Technologies
Balanza gramera	Ohsas
Espectrofotómetro	Perkin Elmer
Analizador termogravimétrico	TA
Sorbona	Nova Technology

APÉNDICE D. Flujo de caja para el escalamiento industrial

DETALLE	2021	2022	2023	2024	2025	2026
VENTAS	\$ 2.540.621,54	\$ 2.629.543,29	\$ 2.721.577,31	\$ 2.816.832,51	\$ 2.915.421,65	
Costos Variables	\$ (2.211.692,30)	\$ (2.289.101,53)	\$ (2.369.220,08)	\$ (2.452.142,79)	\$ (2.537.967,78)	
MARGEN DE CONTRIBUCION	\$ 328.929,24	\$ 340.441,76	\$ 352.357,22	\$ 364.689,72	\$ 377.453,87	
Costos Fijos	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	
Depreciación	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	
Amortización de activos diferidos	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)	
UTILIDAD OPERATIVA	\$ 274.126,91	\$ 285.639,43	\$ 297.554,89	\$ 309.887,39	\$ 322.651,54	
Gastos Financieros (Intereses)	\$ (42.591,92)	\$ (38.131,37)	\$ (33.215,39)	\$ (27.797,49)	\$ (21.826,42)	
UTILIDAD ANTES DE PARTICIPACION	\$ 231.534,99	\$ 247.508,06	\$ 264.339,50	\$ 282.089,90	\$ 300.825,12	
15% TRABAJADORES	\$ (34.730,25)	\$ (37.126,21)	\$ (39.650,93)	\$ (42.313,49)	\$ (45.123,77)	
UTILIDAD ANTES DE IMPUESTOS	\$ 196.804,74	\$ 210.381,85	\$ 224.688,57	\$ 239.776,41	\$ 255.701,35	
25% IMPUESTOS	\$ (49.201,19)	\$ (52.595,46)	\$ (56.172,15)	\$ (59.944,11)	\$ (63.925,34)	
UTILIDAD NETA	\$ 147.603,55	\$ 157.786,39	\$ 168.516,42	\$ 179.832,30	\$ 191.776,01	
Amortización Deuda	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	
Depreciación	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	
Amortización de diferidos	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85	
Inversión	\$ (116.009,99)					
Capital de trabajo	(417.158,89)					
Préstamo	417.158,89					
Valor de Liquidación de Capital de trabajo						
Reinversión de Activos Fijos				\$ (918,68)		
Valor de desecho de Activos Fijos				\$ 459,34		
FLUJO DE CAJA NETO	\$ (116.009,99)	\$ 65.275,71	\$ 75.458,53	\$ 85.729,24	\$ 97.504,46	\$ 109.448,15

DETALLE	2027	2028	2029	2030	2021
VENTAS	\$ 3.017.461,41	\$ 3.123.072,56	\$ 3.232.380,10	\$ 3.345.513,40	\$ 3.462.606,37
<i>Costos Variables</i>	\$ (2.626.796,65)	\$ (2.718.734,54)	\$ (2.813.890,25)	\$ (2.912.376,41)	\$ (3.014.309,58)
MARGEN DE CONTRIBUCION	\$ 390.664,76	\$ 404.338,02	\$ 418.489,85	\$ 433.136,99	\$ 448.296,79
<i>Costos Fijos</i>	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)	\$ (50.850,15)
<i>Depreciación</i>	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)	\$ (3.804,33)
<i>Amortización de activos diferidos</i>	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)	\$ (147,85)
UTILIDAD OPERATIVA	\$ 335.862,43	\$ 349.535,69	\$ 363.687,52	\$ 378.334,66	\$ 393.494,46
<i>Gastos Financieros (Intereses)</i>	\$ (15.245,70)	\$ (7.993,10)			
UTILIDAD ANTES DE PARTICIPACION	\$ 320.616,73	\$ 341.542,59	\$ 363.687,52	\$ 378.334,66	\$ 393.494,46
15% TRABAJADORES	\$ (48.092,51)	\$ (51.231,39)	\$ (54.553,13)	\$ (56.750,20)	\$ (59.024,17)
UTILIDAD ANTES DE IMPUESTOS	\$ 272.524,22	\$ 290.311,20	\$ 309.134,39	\$ 321.584,46	\$ 334.470,29
25% IMPUESTOS	\$ (68.131,05)	\$ (72.577,80)	\$ (77.283,60)	\$ (80.396,12)	\$ (83.617,57)
UTILIDAD NETA	\$ 204.393,17	\$ 217.733,40	\$ 231.850,79	\$ 241.188,34	\$ 250.852,72
<i>Amortización Deuda</i>	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)	\$ (86.280,04)
<i>Depreciación</i>	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33	\$ 3.804,33
<i>Amortización de diferidos</i>	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85	\$ 147,85
<i>Inversión</i>					
<i>Capital de trabajo</i>					
<i>Préstamo</i>					
<i>Valor de Liquidación de Capital de trabajo</i>					\$ 417.158,89
<i>Reinversión de Activos Fijos</i>	\$ (918,68)			\$ (918,68)	
<i>Valor de desecho de Activos Fijos</i>	\$ 459,34			\$ 459,34	\$ 15.432,56
FLUJO DE CAJA NETO	\$ 121.605,97	\$ 135.405,54	\$ 149.522,93	\$ 158.401,14	\$ 601.116,31