



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE REACCIONES CATALÍTICAS IMPORTANTES EN  
LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: ESTERIFICACIÓN Y  
TRANSESTERIFICACIÓN**

**T E S I S  
M A N C O M U N A D A**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTAN:**

**OSCAR RODOLFO AGUIRRE HERNÁNDEZ  
OSCAR RODRÍGUEZ ALVEAR**

México, D.F.

2009





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO**

Presidente: Prof: RODOLFO RUIZ TREJO

Vocal: Prof: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

Secretario: Prof: PEDRO ROQUERO TEJEDA

1<sup>er</sup> Suplente: Prof: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

2<sup>do</sup> Suplente Prof: OLIVER YAIR GUTIERREZ TINOCO

Lugar donde se desarrolló la tesis:

LABORATORIO 222, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA CONJUNTO  
“E”, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

---

FIRMA

**SUSTENTANTES:**

OSCAR. RODOLFO AGUIRRE HERNÁNDEZ      OSCAR RODRÍQUEZ ALVEAR

---

FIRMA

---

FIRMA

# AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova quien nos brindó su apoyo para la realización de este trabajo. Por su paciencia y profesionalismo en todo momento.

Agradecemos al PROYECTO DGAPA-UNAM IN-110609 por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo.

Oscar:

A mi madre por haberme dado la vida, por cada día de aliento, por todo tu esfuerzo para sacar adelante a tus hijos.

A Demian mi hermano eres único gracias por apoyarme siempre en la escuela, por ser un ejemplo de prudencia, paciencia y lealtad.

A Pany por ser el amor de mi vida, por cada momento divertido en la escuela y por hacerme el honor de ser mi esposa.

A Diego, FG, Sra. Paty y Sr. Jorge por ser parte de mi familia desde antes de que yo formara parte de la suya.

A Leonardito, que aunque aun no nace le dió camino a mi vida. Leo espero que cuando puedas leer esto, seas una persona responsables y si no lo sabes o estoy muy ocupado para decírtelo TE AMO desde el momento en que supe que iba a ser padre.

A Rodolfito, Lili, Miguel, Licha, Nany y a cada uno de mis amigos de la facultad por ser el equipo incansable y divertido en cada una de las materias.

Rodolfo:

A mi madre Leticia Hernández, quien me ha brindado su comprensión y apoyo a lo largo de mi vida, gracias por estar a mi lado, por ser una mujer tan fuerte ya que sin tu ayuda esto no hubiera sido posible, por todos los valores y enseñanzas que me **inculcaste. Simplemente gracias...**

A mis hermanos Daniela, Josué y Montserrat quienes me han enseñado a ser mejor persona y han estado conmigo en todo momento a pesar del carácter tan difícil que tenemos cada uno de nosotros. Gracias por su cariño, apoyo y paciencia, saben que los quiero mucho.

A mi familia y amigos que han sido parte fundamental en mi vida, estando en los momentos más agradables y divertidos de mi vida.

---

---

<b>Abreviaciones</b>	1
<b>1. Resumen</b>	3
<b>2. Introducción</b>	4
<b>3. Objetivos</b>	9
<b>4. Antecedentes</b>	10
4.1 Definición de biodiesel	10
4.2 Especificaciones del biodiesel	11
4.3 Beneficios ambientales del biodiesel	16
4.4 Prueba de emisiones de gases	17
4.5 Materias primas para la producción de biodiesel	18
4.5.1 Grasas y aceites usados	18
4.5.2 Química de las grasas	19
4.6 Caracterización de los aceites y grasas	22
4.7 Reacción de esterificación	24
4.7.1 Catalizadores de esterificación	26
4.8 Reacción de transesterificación	27
4.8.1 Catalizadores de transesterificación	31
4.9 Selección de la ruta y del catalizador para la producción de biodiesel	34
4.9.1 Diagrama de producción de biodiesel	35
<b>5. Desarrollo Experimental</b>	37
5.1 Caracterización de las materias primas	37
5.2 Metodología experimental de esterificación	42
5.2.1 Procedimiento para determinar ácidos grasos libres (AGL)	42
5.2.2 Cromatografía de gases	43
5.3 Procedimiento general de esterificación	44
5.4 Metodología experimental de transesterificación	46
5.4.1 transesterificación directa	46
5.5 Producción de biodiesel en dos etapas	47
5.5.1 Tratamiento de biodiesel obtenido	47
5.6 Caracterización de biodiesel	50
5.6.1 Espectroscopia de resonancia magnética (RMN)	50

---

---

<b>6. Resultados</b>	51
6.1 Esterificación	54
6.1.1 Puesta a punto la metodología de pruebas preliminares realizadas en el laboratorio	54
6.1.2 Efecto de diferentes variables	55
6.2 Transesterificación	62
6.2.1 Prueba de la metodología de transesterificación	62
6.2.2 Efecto de diferentes variables	63
6.3 Aplicación de las metodologías desarrolladas para la obtención de biodiesel a partir de diferentes materias primas	67
6.3.1 Caracterización de las materias primas utilizadas	67
6.3.2 Caracterización de biodiesel preparado a partir de diferentes aceites	70
6.3.3 Comparación de diferentes biodiesel obtenidos	72
<b>7. Discusión de Resultados</b>	79
7.1 Esterificación	79
7.1.1 Puesta a punto la metodología de pruebas preliminares realizadas en el laboratorio	79
7.1.2 Efecto de diferentes variables	80
7.2 Transesterificación	84
7.2.1 Prueba de la metodología de transesterificación	84
7.2.2 Efecto de diferentes variables	85
7.3 Aplicación de las metodologías desarrolladas para la obtención de biodiesel a partir de diferentes materias primas	87
7.3.1 Caracterización de las materias primas utilizadas	87
7.3.2 Caracterización de biodiesel preparado a partir de diferentes aceites	88
7.3.3 Comparación de diferentes biodiesel obtenidos	89
<b>8. Conclusiones</b>	91
<b>9. Bibliografía</b>	96

# Abreviaciones

CO <sub>2</sub> :	Bióxido de Carbono
B5:	Mezcla de 95% de Diesel de Petróleo con 5% de Biodiesel
B20:	Mezcla de 80% de Diesel de Petróleo con 20% de Biodiesel
B100:	Biodiesel Puro
GEI:	Gases Efecto Invernadero
IEPS:	Impuesto Especial sobre Producción y Servicios
ASTM:	American Standard Test Method
EPA:	Agencia de Protección Ambiental
AGL:	Ácidos Grasos Libres
AO:	Ácido Oleico
KOH:	Hidróxido de Potasio
MeO:	Metil Oleato
H <sub>2</sub> O:	Agua
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Ácido Sulfúrico
HCl:	Ácido Clorhídrico
TG:	Triglicérido
DG:	Diglicérido
MG:	Monoglicérido
GL:	Glicerol
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :	Ácido Fosfórico
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> :	Ácido Fosfomolibdico (HPMo)
F.Q:	Facultad de Química
SUS:	Segundos Saybolt Universal
cSt:	Centistokes
cP:	Centipoises
VA:	Valor Ácido
Tamb:	Temperatura Ambiente



H NMR:	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
NaOH:	Hidróxido de Sodio
C <sub>ME</sub> :	Conversión de Aceite Vegetal en Biodiesel
I <sub>M</sub> :	Integración de los Valores del Éster de Metilo
MeOH:	Metanol
E <sub>a</sub> :	Energía de Activación
δ:	Densidad

# 1. RESUMEN

La calidad del aire, además de ser afectada por factores climáticos y geográficos, tiene una relación directa con el volumen de los contaminantes emitidos a la atmósfera. Estos contaminantes son generados principalmente por la quema de hidrocarburos.

Las alternativas actuales por la falta de combustibles limpios y renovables es el biodiesel debido a que éste puede ser obtenido a través de la reacción de transesterificación de aceites de desecho proveniente de plantas y animales.

El biodiesel está compuesto por ésteres a los cuales les ha sido sustituida la cadena de glicerol por un alcohol ligero por medio de la transesterificación ácida de los aceites.

La producción de biodiesel se está haciendo muy común en muchos países debido a que es una manera de reciclar desechos extremadamente contaminantes como son las grasas y aceites usados, además de la facilidad que este combustible a partir de su mezcla con diesel de petróleo evita que los motores existentes tengan que ser modificados para el uso de este nuevo combustible.

En el presente trabajo se busca el poner a punto la metodología de fabricación de biodiesel a partir de aceites gastados estudiando cada una de las condiciones de la reacción hasta llegar al punto óptimo de reacción.

## 2. INTRODUCCIÓN

La calidad del aire, además de ser afectada por factores climáticos y geográficos, tiene una relación directa con el volumen de los contaminantes emitidos a la atmósfera. Estos contaminantes son generados, principalmente, por la quema de combustibles fósiles.

La contribución de los combustibles fósiles convencionales a las emisiones de CO<sub>2</sub> es muy relevante. Estados Unidos es el país que más contribuye con las emisiones de bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (período 1900-1999: 30.3% y 2003: 23%), siendo sus emisiones incluso, mayores que las de Europa (período 1900-1999: 27.7% y 2003: 21% sin considerar a la antigua Unión Soviética). México contribuye con poco menos del 2% de las emisiones totales.

El sector transporte representó en México el 47% en el consumo final de energía durante el 2006 [1].

Para México en el 2007, la producción diaria de diesel de petróleo fue de 334 mil barriles [2]. El 90% de la producción de energía es proveniente de los hidrocarburos

El inventario de GEI (Gases Efecto Invernadero) en México (Figura 1) indica que las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por la quema de combustibles, fueron alrededor de 350 millones de toneladas en 1998, de las cuales el transporte y la industria emitieron 30% cada uno [3].

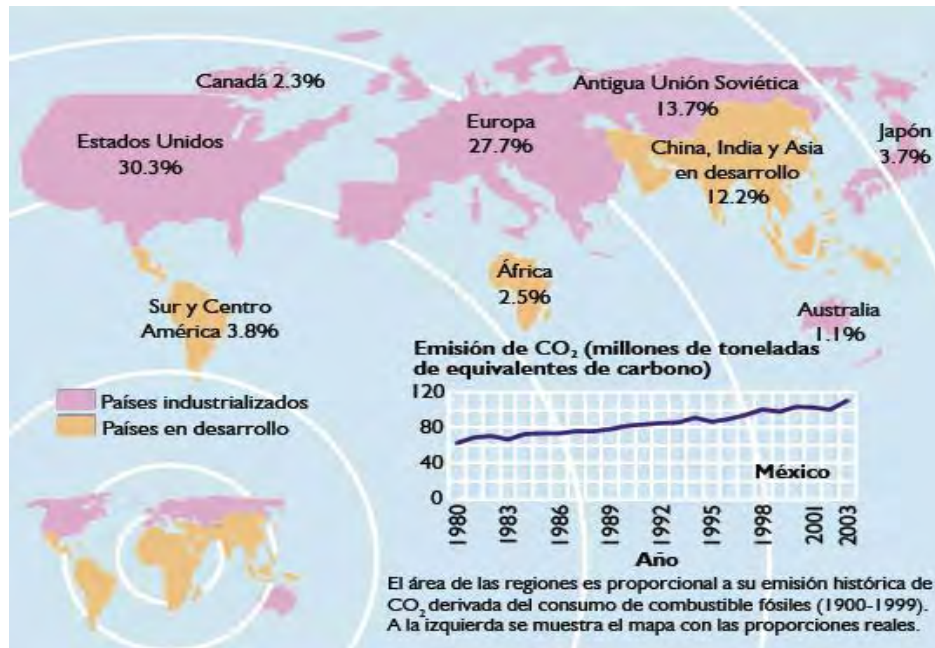


Figura 1. Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> [3].

Teniendo en cuenta los problemas de cambio climático, el continuo incremento de los precios del petróleo y sus derivados, así como una preocupación cada vez mayor por garantizar el suministro de fuentes de energía primaria como el petróleo, la utilización de biomasa y en particular, los biocombustibles para usos energéticos tiene cada vez mayor interés. Los biocombustibles son un sustituto directo e inmediato para los combustibles líquidos utilizados en el transporte y pueden ser fácilmente integrados en los sistemas logísticos actualmente en operación. Los biocombustibles tienen una serie de ventajas sobre los hidrocarburos, como son: provienen de una fuente renovable, no son tóxicos, son biodegradables, seguros de manejar y de almacenar. El reemplazo de un porcentaje de diesel y gasolina de automoción por biocombustibles (biodiesel o bioetanol) es el camino promisorio en el sector del transporte [4].

Se tienen antecedentes de que se puede usar una mezcla (B20) compuesta por 20% de biodiesel y 80% de diesel de petróleo sin necesidad de modificar los motores. Por otro lado, en algunos países, se ha fijado una mezcla (B5) compuesta por 5% de biodiesel y 95% de diesel como primera etapa de un proyecto conducente a sustituir gradualmente los combustibles derivados del petróleo hasta llegar a una mezcla B20.

Europa domina en el mercado del biodiesel con el 90% de la producción mundial. El principal productor es Alemania, donde existe una ley que exige a las máquinas agrícolas usar sólo combustibles y lubricantes biodegradables. En América el principal productor de biodiesel es Brasil, donde existen proyecciones de abastecer su demanda interna en 2010 y a partir de esa fecha comenzar exportaciones hasta convertirse en el principal exportador del nuevo continente [5]. En Norteamérica se usa ampliamente la mezcla de 80% diesel con 20% biodiesel de soya. Actualmente se están produciendo alrededor de 130 millones de litros de biodiesel, el cual es aplicado en autobuses, automóviles gubernamentales, en la marina, flotas pesqueras, embarcaciones turísticas, tránsito en aeropuertos, parques nacionales, entre otros.

Existen empresas comercializadoras de biocombustibles y derivados, provenientes del aceite de soya, tal es el caso de West Central Soy, que produce una gama de productos como aceite hidráulico, grasas, ésteres, aditivos denominado Soy Power (poder de la soya) [6,7].

El *biodiesel* presenta una larga variedad de ventajas que a continuación se mencionan:

- No requiere mayores modificaciones para su uso en motores de diesel comunes.
- Es obtenido a partir de aceites vegetales totalmente renovables.
- Permite al productor agropecuario autoabastecerse de combustible.
- Permite a países agrícolas independizarse de los países productores de petróleo.
- Tiene un gran poder de lubricación y minimiza el desgaste del motor.
- Presenta un menor nivel de emisiones gaseosas de combustión nocivas.
- Su rendimiento en motores es similar al del gasóleo derivado de petróleo.
- Puede utilizarse en mezclas con gasoil común en cualquier proporción.
- Posee una gran biodegradabilidad.
- Su transporte y almacenamiento es más seguro que del diesel del petróleo dado su alto punto de inflamación.
- Puede producirse a partir de cultivos abundantes en el país, como la soya.
- Los proyectos de inversión asociados, son una buena fuente de empleos.
- En nuestro país se encuentra exento del impuesto del IEPS (Impuesto especial sobre producción y servicios).

El biodiesel puede ser obtenido de una gran variedad de aceites provenientes de cultivos de oleaginosas y grasas animales. La utilización de aceites usados es una alternativa muy atractiva que contribuye también a la eliminación de residuos, aunque requiere desarrollar una adecuada logística para su recolección [4].

En el presente trabajo de tesis se utilizaron diferentes aceites vegetales y grasas animales gastados como materias primas para la producción de biodiesel. Las materias primas primero fueron caracterizadas por medio de determinación del contenido de ácidos grasos libres, lo que permitió definir la metodología correcta para la producción de biodiesel en cada caso particular (transesterificación o esterificación – transesterificación).

Finalmente fueron analizados los efectos de diferentes variables de la reacción con que se logró determinar las condiciones óptimas para ambas reacciones (esterificación y transesterificación) mediante las cuales se pudo obtener biodiesel que cumple con las características que rigen las normas ASTM.

# 3. Objetivos

## **Objetivos Generales**

Poner a punto la metodología que permite realizar reacciones de esterificación/transesterificación para la elaboración de biodiesel a partir de diferentes aceites.

Evaluar diferentes aceites vegetales para seleccionar la materia prima adecuada para la producción de biodiesel; caracterizar el contenido de ácidos grasos libres que ellos tienen para escoger la metodología adecuada para la producción de biodiesel.

## **Objetivos Particulares**

- Poner a punto la metodología de esterificación de ácidos grasos libres en condiciones de catálisis ácida. Evaluar efecto de diferentes variables en la reacción modelo de esterificación de ácido oleico con diferentes alcoholes. Definir las condiciones óptimas (tiempo, temperatura, cantidad y naturaleza del catalizador, etc.) para la reacción de esterificación.
- Poner a punto la metodología para la transesterificación de triglicéridos de origen vegetal o animal con alcoholes ligeros. Definir condiciones óptimas.
- Evaluar las metodologías desarrolladas en los casos reales de obtención de biodiesel a partir de materias primas con diferentes características. Caracterizar la composición y características de las muestras obtenidas de biodiesel.



## 4 ANTECEDENTES

### 4.1 Definición del biodiesel

El biodiesel es un biocombustibles derivado de aceites vegetales o grasas animales, que puede ser utilizado como *sustituto* o como *aditivo* del diesel de petróleo convencional. Tanto la finalidad como las consideraciones técnicas para su uso serán algo diferentes en cada caso, aunque lo sustancial es que el biodiesel no requiere mayores modificaciones tecnológicas tanto para su distribución, comercialización o uso en motores tipo diesel [8].

La ASTM (American Standard Test Method) define al **biodiesel como "el éster monolaquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en los motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción"** [9]. Esta definición incluye otros ésteres de monoalcoholes, además de los ésteres metílicos y etílicos, como los ésteres isopropílicos y butílicos. Sin embargo, los ésteres de metanol y etanol, son los más comunes. El biodiesel es el único combustible alternativo en cumplir con los requisitos de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), bajo la sección 211(b) de "Clean Air Act".

## 4.2 Especificaciones del biodiesel

De igual manera que como sucede con el diesel de petróleo, el biodiesel debe cumplir con sus propios estándares de calidad. Debido a las semejanzas de ambos y su afinidad cuando son mezclados, muchos de los parámetros están íntimamente relacionados.

Debido a lo anterior la ASTM se ha dado a la tarea de crear los estándares y las pruebas para caracterizar y determinar la calidad del biodiesel 100%. Entre los principales parámetros que caracterizan la calidad de biodiesel se encuentran [10]:

- **Número de Cetanos**

El número o índice de cetanos es una medida de la calidad de ignición del combustible, la presencia de humos negros y la brusquedad de marcha.

La escala está compuesta de n-cetanos con un número de cetanos de 100 y el heptanometílnonano con un número de cetanos de 15. El número de cetanos para una mezcla se calcula por medio de la ecuación (1):

$$NC = \%N - CETANO + (0.15 * \%HEPTANOMETÍLNONANO) \quad (1)$$

Así una clasificación de cetano de 66 indica que un combustible diesel se comporta como una mezcla, por volumen de 60 partes de n-cetano y 40 partes de heptanometílnonano.

En lo general los combustibles altos en cetanos permiten que un motor sea encendido a bajas temperaturas ambientales, proveen un calentamiento rápido del motor sin explosiones ni humos blancos, reducen la formación de depósitos de carbón y eliminan la detonación del diesel.

- **Punto de ignición**

Es la temperatura mínima necesaria para que un material inflamable desprenda vapores que, mezclados con el aire, se inflamen en presencia de una fuente ígnea, para volverse a extinguir rápidamente o no por sí sola. El punto de ignición no está relacionado directamente con el funcionamiento del motor. Sin embargo, es de importancia en relación con los requerimientos legales y las medidas de seguridad necesarias para el manejo y almacenamiento del combustible.

- **Punto de nube**

El punto de nube define la temperatura a la cual el combustible cesa de fluir y comienzan a formarse pequeños cristales dentro del combustible en condiciones climáticas a baja temperatura.

- **Residuo carbonoso**

Da una medida (en ppm) de la tendencia del combustible a formar depósitos de carbón.

- **Corrosión al cobre**

Es importante ya que se puede determinar la presencia de ácidos o contenido de sulfuros que puede provocar corrosión en el motor.

- **Sulfuros**

El efecto que puede ocasionar la presencia de sulfuros puede variar considerablemente dependiendo en gran medida de las condiciones de operación. Afecta principalmente a la funcionalidad de los sistemas de control de emisiones.

- **Cenizas Sulfatadas**

Los inyectores de los motores diesel son unidades de mucha precisión, de ajustes y tolerancias muy cerradas, por lo tanto delicadas a cualquier material abrasivo presente en el combustible. Las cenizas sulfatadas pueden provocar un desgaste prematuro del inyector, la bomba de inyección, pistones, aros y formación de depósitos en el motor.

- **Viscosidad Cinemática**

Para algunos motores, puede llegar a ser ventajoso especificar un mínimo de viscosidad debido a la pérdida de potencia por parte de la bomba de inyección y pérdidas de combustible en el inyector. Un límite admisible máximo, por otro lado, es necesario por cuestiones de diseño, y las características propias del sistema de inyección. Este límite es mayor que el del diesel, por lo que las mezclas de este último con biodiesel, reducen la viscosidad del mismo. Como se puede observar en la tabla 1, los límites para el Biodiesel son de 1.9-6.0, los cuales son superiores a los del diesel.

- **Número ácido**

Determina el nivel de ácidos grasos libres presentes en el combustible. La presencia de los mismos puede incrementar los depósitos y la corrosión.

- **Glicerina libre**

Determina la cantidad de la glicerina libre dentro del combustible. Un alto contenido de la misma puede bloquear los inyectores y obstruir los conductos de combustible.

- **Glicerina total**

Determina el total de glicerina en el combustible. Un bajo nivel de la misma asegura que ha habido una alta conversión de aceites o grasas en ésteres monoalquílicos. Un alto contenido de mono-, di- y triglicéridos puede bloquear los inyectores y afectar la funcionalidad en climas fríos.

- **Valor calorífico del combustible**

Es una propiedad importante del combustible. Puede expresarse como el valor bruto o alto, o como el valor neto o bajo. Se expresa en MJ/Kg que determina el contenido de energía del combustible por unidad de masa.

Tabla 1. Propiedades del biodiesel en comparación con el diesel

<b>Propiedad del combustible</b>	<b>Diesel</b>	<b>Biodiesel</b>
Norma del combustible	ASTM D975	ASTM PS 121
Composición	C10 – C21 HC	C12 – C22 FAME
Valor calorífico inferior, MJ/Kg	30.4 – 58.5	27.9 – 72.1
Viscosidad cinemática a 40°C	1.3 – 4.1	1.9 – 6.0
Peso específico kg/l a 15.5°C	0.85	0.88
Densidad kg/cm <sup>3</sup> a 15°C	7.079	7.328
Agua, ppm por peso	161	0.05% máx.
Carbono, % en peso	87	77
Hidrógeno, % en peso	13	12
Oxígeno, % en peso	0	11
Sulfuro, % en peso	0.05 máx	0
Punto de ebullición °C	188 - 343	182 – 338
Punto de inflamación °C	60 - 80	100 – 170
Punto de evaporación, °C	-15 - 5	-3 – 12
Punto de enturbamiento, °C	-35 - 15	-15 – 16
Número de cetano	40 - 55	48 – 60
Temperatura de autoinflamación °C	316	-

En la tabla 1 se presenta una comparación entre las características de biodiesel y del diesel del petróleo. Se observan las diferencias entre ambos tipos de combustibles diesel casi en todos los rubros reportados.

### **4.3 Beneficios ambientales del biodiesel**

El uso de aceites vegetales de baja calidad, así como aceites de cocina usados para la elaboración de biodiesel representa una alternativa interesante desde el punto de vista ambiental.

El biodiesel es altamente biodegradable en el agua. En estudios de la Universidad de Idaho se encontró que el biodiesel se degrada a un ritmo muy superior al del diesel convencional e incluso tan rápido como la dextrosa (azúcar). En una prueba en solución acuosa, a los 28 días se había degradado el 95% del biodiesel, mientras que el diesel convencional se había degradado en un 40%. En una segunda prueba, esta vez en ambientes acuáticos, el 87% del biodiesel se degradó en 28 días, mientras que la degradación del diesel sólo fue del orden del 26% [11].

Características importantes de biodiesel desde el punto de vista ambiental:

- Fácilmente biodegradable.
- Reduce en los escapes la fracción de carbón en partículas.
- Reduce la cantidad de monóxido de carbono.
- Reduce la cantidad de hidrocarburos no quemados.
- Reduce la emisión de hidrocarburos aromáticos.
- Reduce la cantidad de óxidos de azufre.

Las bajas emisiones del biodiesel hacen de él un combustible ideal para el uso en las áreas marinas, parques nacionales y bosques sobre todo en las grandes ciudades. El biodiesel tiene muchas ventajas como combustible [12]. Por ejemplo, puede obtenerse a partir de cultivos que se encuentran en México, como la palma u otros cultivos, generando un beneficio al sector agrícola y un aumento de la tasa de empleo [13].

#### 4.4 Prueba de emisiones de gases

En cuanto a las emisiones el biodiesel tanto en su modalidad mezclado en proporción del 20% (B20) con el diesel de origen fósil o 100% biodiesel (B100), presenta importantes reducciones de todas las emisiones excepto por las emisiones de óxidos de nitrógeno donde compite en desventaja con el petrodiesel, como se indica en la tabla 2.

Tabla 2. Emisiones promedio de biodiesel en comparación con el biodiesel del petróleo [14].

<b>Tipo de emisión</b>	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Total de hidrocarburos sin quemar	-67%	-20%
Monóxido de carbono	-48%	-12%
Sólidos	-47%	-12%
NOx	-10%	+2% a -2%



La utilización de biodiesel disminuye la fracción de carbono sólido y elimina la fracción de sulfatos (al no haber azufre en el biodiesel). La fracción de hidrocarburos (normalmente llamada fracción soluble) se mantiene igual o se incrementa ligeramente. Por lo tanto, el biodiesel trabaja muy bien con las nuevas tecnologías tales como catalizadores, trampas de partículas y recirculación de los gases de escape (aumenta potencialmente la vida del motor debido a menores cantidades de carbono).

#### **4.5 Materias primas para la producción de biodiesel**

Las materias primas más comunes utilizadas para la fabricación de biodiesel son aceites vegetales, grasas animales (sebo), aceite de pescado, aceites y mantecas comestibles usados [8].

A nivel internacional, se puede decir que la producción de biodiesel tiende a provenir mayoritariamente de los aceites extraídos de plantas oleaginosas, especialmente girasol. Cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel (girasol, colza, soja, aceites de fritura usado, sebo de vaca, etc.) [4].

##### **4.5.1 Grasas y Aceites Usados**

El aceite 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. México es un gran consumidor de aceites vegetales, centrándose el consumo en aceite de oliva y girasol.

Por su parte, los aceites usados presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento en la producción de biocombustible [4].

#### **4.5.2 Química de las Grasas**

Para producir el biodiesel hay que modificar la estructura química de los componentes de los aceites o las grasas. Una de las opciones más viables es la producción de ésteres de alcoholes más ligeros (metanol y etanol) que la glicerina. Los ésteres ligeros tienen un alto valor energético, no contienen azufre, son biodegradables, y no requieren realizar alguna modificación al motor.

Las grasas y los aceites que se usan como materias primas están compuestos por triglicéridos (formados por una mol de glicerol y tres moles de ácidos grasos) y por ácidos grasos libres (AGL) [15,13].

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud y de grupo  $-COOH$  al final (Tablas 3 y 4). Estos se denominan [8]:

- Saturados –Todas las uniones en la cadena de carbonos son simples. Tiene la cadena alquilo saturada.
- Monoinsaturados – Tiene un enlace doble en el grupo alquilo.
- Poliinsaturados – Tiene varios enlaces dobles en la cadena de carbonos

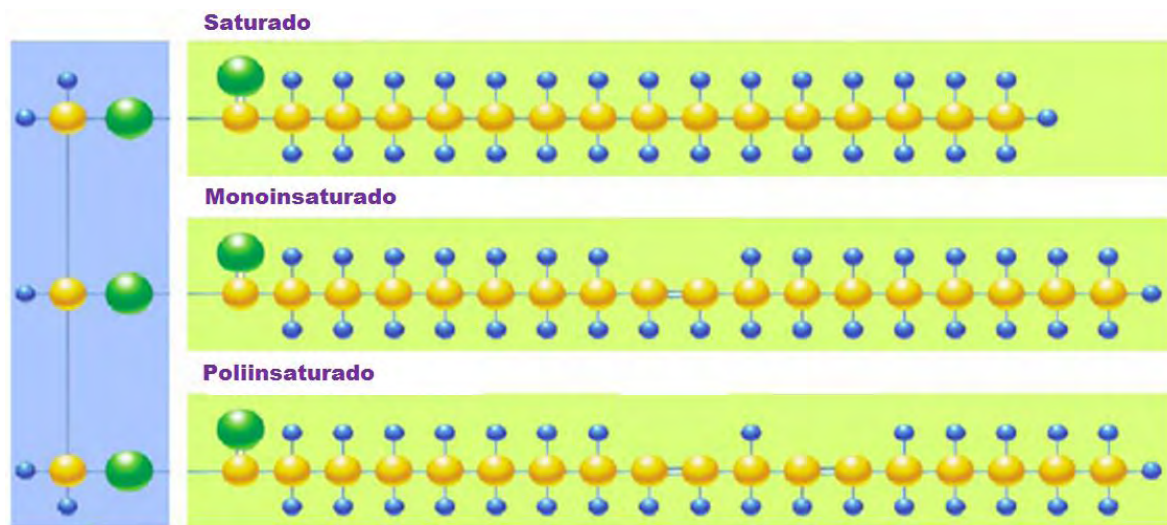


Figura 2. Estructura de un triglicérido, en la que se muestra los tres tipos de ácidos grasos que se pueden encontrar en los aceites y grasas. El círculo amarillo representa los carbonos, el azul los hidrógenos y el verde los oxígenos.

La composición de los diferentes aceites varía dependiendo de el tipo de aceite (Figura 3), a esta variación se le conoce como perfil de ácidos grasos. Este perfil puede ser usado para predecir las propiedades físicas y el desempeño que pueda tener el biodiesel producido a partir de los mismos.

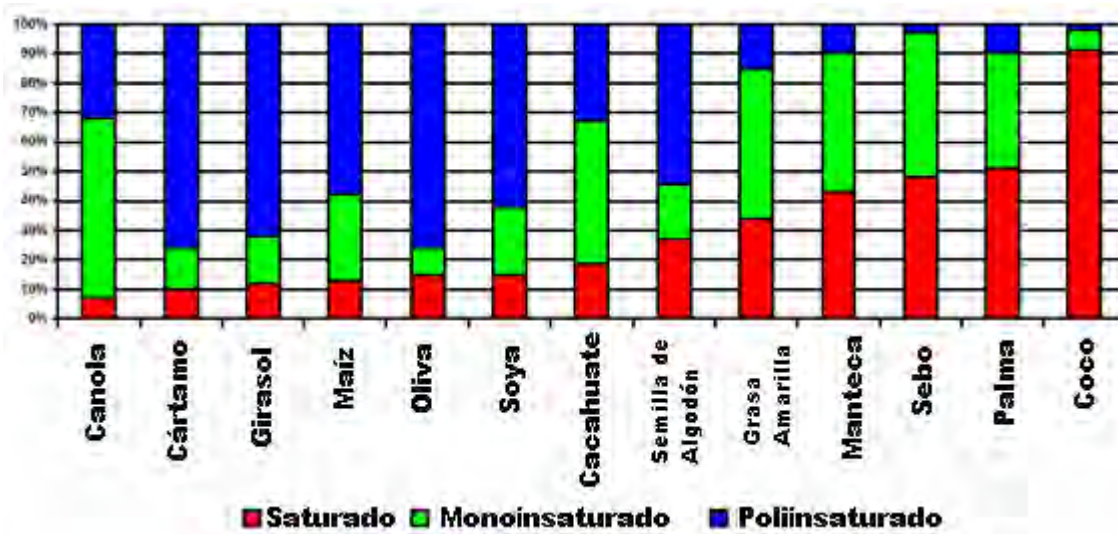


Figura 3. Representación gráfica de porcentajes de ácidos grasos, en la composición de los aceites y grasas usados como materia prima para el biodiesel [13].

En la Tabla 3 se muestran las principales características de los ácidos grasos saturados que se encuentran presentes en los aceites.

Tabla 3. Principales características de ácidos grasos saturados [16,17]

Ácido	Número de átomos de C	Fórmula	Punto de ebullición a 16 mm (°C)	Punto de fusión (°C)
Butírico	4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	163 (a 760 mm)	-8
Caproico	6	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	107	-3.4
Caprílico	8	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	135	16.7
Cáprico	10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	159	31.6
Láurico	12	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	182	44.2
Mirístico	14	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	202	54.4
Palmítico	16	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	222	62.9
Esteárico	18	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	240	69.6
Aráquico	20	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	-	75.4
Behénico	22	C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> COOH	-	80
Lignocérico	24	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> COOH	-	84.2

Tabla 4. Ácidos grasos insaturados más importantes [16,17]

<b>Nombre Común</b>	<b>Nombre de Ginebra</b>	<b>Número de átomos de C</b>	<b>Número de dobles enlaces</b>	<b>Fórmula</b>
Miristoleico	Tetradecenoico	14	1	$C_{13}H_{25}COOH$
Palmitoleico	Hexadecenoico	16	1	$C_{15}H_{29}COOH$
Oleico	Octadecenoico	18	1	$C_{17}H_{33}COOH$
Linoleico	Octadecadienoico	18	2	$C_{17}H_{31}COOH$
Linolénico	Octadecetrienoico	18	3	$C_{17}H_{29}COOH$
Araquidónico	Elicosatetraenico	20	4	$C_{19}H_{31}COOH$
Erúcido	Docosenoico	22	1	$C_{21}H_{41}COOH$

Los ácidos grasos libres son todos aquellos ácidos que no se encuentran unidos a la molécula de glicerol o a alguna otra molécula en el aceite o la grasa.

#### 4.6 Caracterización de los aceites y grasas

Las principales propiedades a tomar en cuenta en los aceites son las siguientes:

- **Porcentaje de Ácidos Grasos Libres (%AGL)**

Medida significativa de la calidad de la materia prima. Indica el nivel de hidrólisis de la misma. Los aceites sin refinar pueden llegar a estar inclusive por encima del 20% de AGL, los aceites refinados suelen estar por debajo de 1%.

Este parámetro se determina siguiendo el procedimiento del estándar ASTM D5555-95, el cual consiste en la titulación de ácidos grasos libres presentes con una solución de NaOH.

- **Valor Ácido**

Es la medida del número de mgr de KOH necesarios para neutralizar un gramo de la muestra de aceite. Sirve para determinar la acidez en la muestra y da una idea del contenido de AGL.

- **Viscosidad Cinemática**

Es una característica físico – mecánica que puede ser influenciada por la temperatura y da una idea del perfil de las moléculas que tiene la materia prima. Esta no afecta el proceso de producción de biodiesel, pero sirve de parámetro inicial para evaluar el rendimiento de la reacción. Este parámetro es fundamental para evaluar la calidad del combustible.

- **Densidad**

Esta es otra característica física que representa el peso (g) de 1ml de materia, que en este caso usamos para obtener el valor de la viscosidad absoluta a partir de la viscosidad cinemática.

- **Peso Molecular Promedio**

Éste se obtiene a partir de la composición del aceite, la cual se obtiene a partir de los datos bibliográficos sobre la composición promedio de cada aceite. A partir del perfil de ácidos grasos, se va a obtener un peso molecular ponderado, para poder sacar la relación molar de la reacción con respecto al alcohol.

Se investiga la composición de ácidos grasos de cada uno de los aceites. Con estos porcentajes y los pesos moleculares de los ácidos, se hace un promedio ponderado y de ahí sale el peso molecular promedio.

#### **4.7 Reacción de esterificación**

El proceso que se utiliza para la producción de biodiesel es la transesterificación. Sin embargo, la esterificación se viene aplicando combinándola con la transesterificación cuando se procesan materias primas de alta **acidez (>5% AGL)**, lo que permite aprovechar el subproducto de ácidos grasos y producir asimismo biodiesel.

Dada la importancia de los ésteres, se han desarrollado numerosos procesos para obtenerlos. El más común es el calentamiento de una mezcla del alcohol y del ácido correspondiente con ácido sulfúrico, utilizando el reactivo más económico en exceso para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la derecha (esterificación de Fischer). El ácido sulfúrico sirve en este caso, tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción. A veces es sustituido por ácido fosfórico concentrado [4].

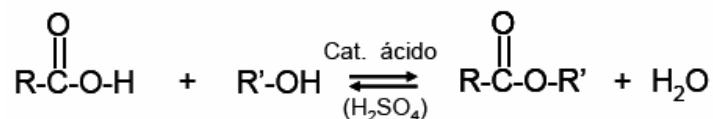


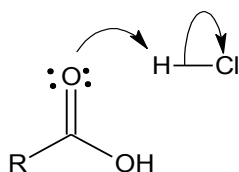
Figura 4. Reacción general de esterificación

Las grasas naturales y los aceites son mezclas de glicéridos de ácidos grasos y ácidos grasos libres. En este caso la esterificación se lleva a cabo con alcoholes ligeros (metanol, etanol, etc.) en presencia de un catalizador ácido como el ácido sulfúrico. La reacción general se muestra en la Figura 4.

La esterificación ácida permite reducir el porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite, lo que ayuda a reaprovechar el aceite usado para producir biodiesel.

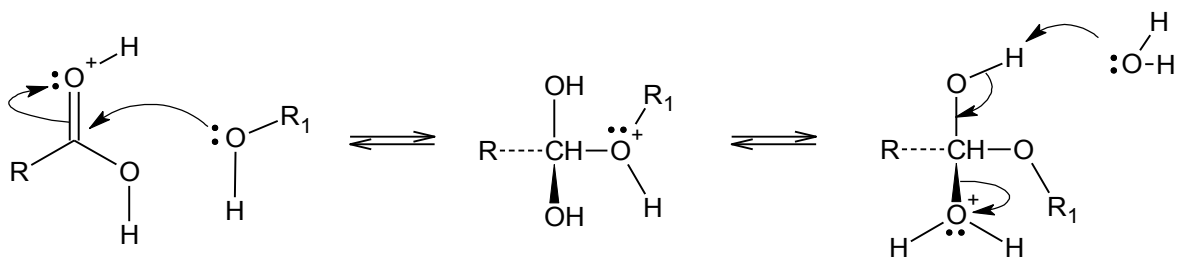
El mecanismo de reacción de esterificación consta de las siguientes etapas [18]:

Protonación del oxígeno del carbonilo para activar el ácido carboxílico.

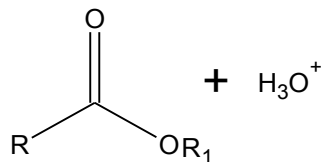


El nucleófilo ataca al carbón del grupo carboxílico cediendo a un intermediario tetraédrico. Transfiere un protón del átomo de oxígeno y convierte al OH en un buen grupo saliente (H<sub>2</sub>O).





Se pierde el protón y se regenera el catalizador ácido para dar como producto el éster [18].



#### 4.7.1 Catalizadores de esterificación

Los catalizadores promueven la protonación del oxígeno del grupo carboxílico, así activan el ataque de un alcohol para formar un intermediario complejo tetraédrico que por último cede el éster [19].

Por lo tanto, los catalizadores que se utilizan en este tipo de reacción, son ácidos o enzimas. En el caso de la esterificación, al utilizar catalizadores ácidos, no es necesario recurrir a trabajar con temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos [4].

La reacción de esterificación puede llevarse a cabo sin añadir catalizador debido a la acidez débil del ácido carboxílico, pero la reacción es sumamente lenta y requeriría de varios días para alcanzar el equilibrio

en condiciones de reacción típicas. Varios ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y el HI, o ácidos heterogéneos sólidos como resinas sulfónicas se han probado como catalizadores de esterificación. Algunos autores proponen el uso de catalizadores sólidos como el sulfato férrico que es ventajoso debido a que es sólido (catalizador heterogéneo), lo que lo hace fácilmente separable de los productos y puede ser reutilizable por lo que no contamina los efluentes.

#### 4.8 Reacción de transesterificación

La transesterificación (alcoholólisis) directa se da en una sola etapa y por lo general se realiza en presencia de un catalizador básico, ya que en presencia de catalizadores ácidos, aunque la reacción es posible, ésta se da de una manera muy lenta.

Los triglicéridos, cuando reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador alcalino rompen la unión de los ácidos grasos con el glicerol dando lugar, por un lado, a la formación de mezclas de ésteres metílicos o etílicos según el alcohol utilizado (fase orgánica), y glicerina (fase acuosa) por el otro.

La reacción general es la siguiente:

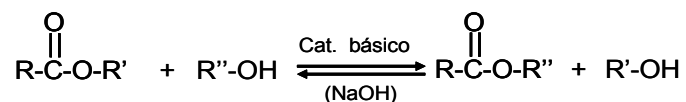


Figura 5. Reacción general de la transesterificación

Los parámetros que afectan en la formación de los ésteres metílicos en la transesterificación son [20,21]:

- Temperatura de reacción.
- Cantidad de catalizador que se adiciona.
- Presión.
- Relación molar aceite – alcohol.
- Contenido de ácidos grasos libres.

La transesterificación consiste en una serie de reacciones reversibles, en las cuales el triglicérido, se convierte escalonadamente primero en el diglicérido, luego en el monoglicérido, para finalmente terminar en glicerina. Un mol de éster es liberado en cada paso (Figura 6). Todas las reacciones son reversibles, por lo tanto, es necesario desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres y glicerina [4,15,20,21].

A continuación se muestra la forma en la cuál se lleva a cabo la transesterificación de triglicéridos:

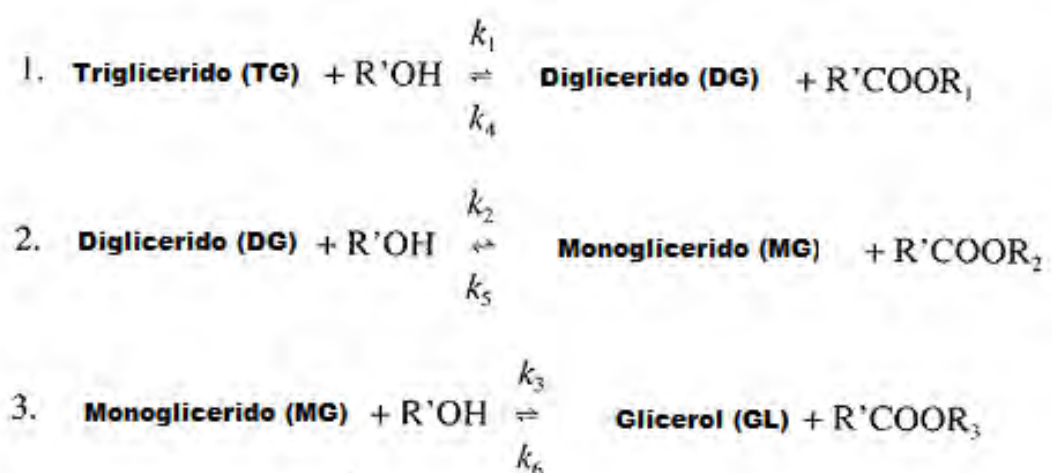
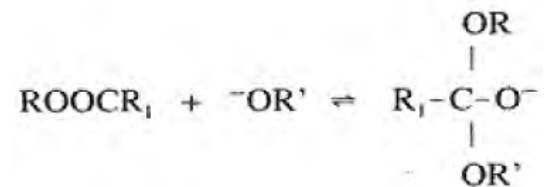


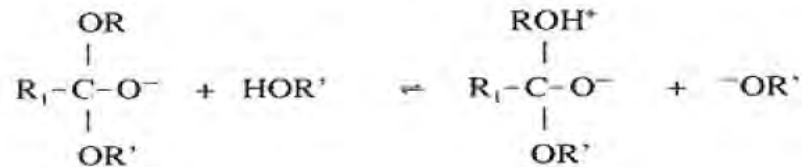
Figura 6. Reacciones de transesterificación de aceite vegetal con alcohol dando como productos ésteres y glicerina [15,22]

El mecanismo de reacción para la transesterificación básica consta de tres etapas:

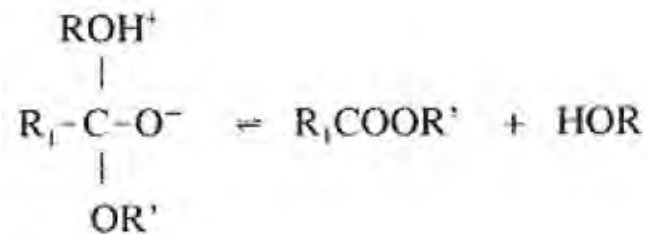
1.- La primera etapa consiste en el ataque del anión del alcohol (ion metóxido), al grupo carbonilo, para formar un intermediario tetraédrico.



2.- En la segunda etapa, el intermediario tetraédrico reacciona con el alcohol, para regenerar el ión metóxido



3.- En la última se da un rearrreglo del intermediario tetraédrico, dando como resultado el éster del ácido graso y el diglicérido (monoglicérido o glicerina).



En estas reacciones ROH es el diglicérido, monoglicérido o glicerina,  $R_1$  es un grupo alquilo de cadena larga y  $R'$  es un grupo alquilo de cadena corta.

La reacción de transesterificación, es una reacción reversible, por lo que se suele desplazar el equilibrio de la reacción agregando alcohol en exceso para favorecer la formación de los productos [15].

- **Alcoholes**

Los alcoholes que se usan en las reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel son principalmente el metanol, etanol, propanol o butanol [15].

El más común es el metanol debido a su bajo costo y sus ventajas tanto físicas como químicas. El metanol es un alcohol de cadena corta que puede reaccionar de una manera rápida con los triglicéridos. También puede disolver los catalizadores (NaOH o KOH) con relativa facilidad.

Para completar la reacción de transesterificación estequiométricamente, se necesita una relación molar alcohol: triglicérido de 3:1, que se debe a que cada triglicérido cuenta con tres moles de ácido graso. Esto sucede en la teoría, pero en la práctica la realidad es que se necesita una relación molar mayor para desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos. La relación molar alcohol: triglicérido, está íntimamente relacionada con el tipo de catalizador que se vaya a utilizar. Si se usa un catalizador ácido, la relación molar necesaria para obtener una buena producción de biodiesel deberá ser 30:1, mientras que si se utiliza un catalizador básico, la relación molar es de 6:1 para obtener el mismo

rendimiento. Aunque las relaciones molares anteriores se utilizan comúnmente, mientras mayor sea la relación molar, la conversión es mejor y se da en un tiempo menor [15].

#### 4.8.1 Catalizadores de transesterificación

Para mejorar el rendimiento y la producción del biodiesel, Se usa un catalizador.

Los catalizadores pueden ser:

- **Catalizadores Ácidos**

Reacción general

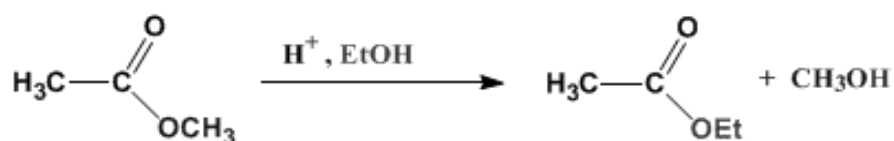


Figura 7. Reacción general utilizando un catalizador ácido. [23]

Mecanismo de Reacción

Este tipo de reacciones son catalizados principalmente por ácidos sulfónicos y sulfúricos [15].

Sin embargo la reacción es muy lenta, requiere de temperaturas por encima de los 100°C y de más de tres horas para tener una completa conversión. El mecanismo de catálisis ácido se muestra en la siguiente figura realizado para un monoglicérido [4].

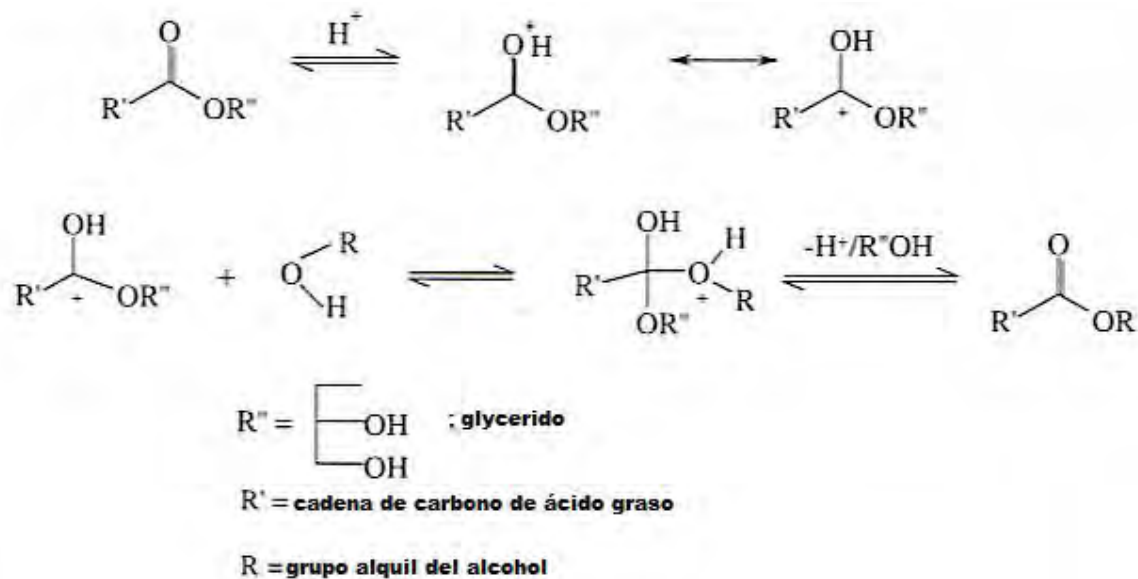


Figura 8. Mecanismo de transesterificación de aceites vegetales en medio ácido [24,25]

De acuerdo con el mecanismo, el ácido carboxílico puede ser formado por la reacción del carbocatión en presencia de agua mezclada en la reacción. Esto sugiere que la reacción ácida debe llevarse a cabo en ausencia de agua para así evitar la formación de ácidos carboxílicos, lo cual reduce la formación de alquil ésteres [26].

- **Catalizadores Básicos**

Reacción general

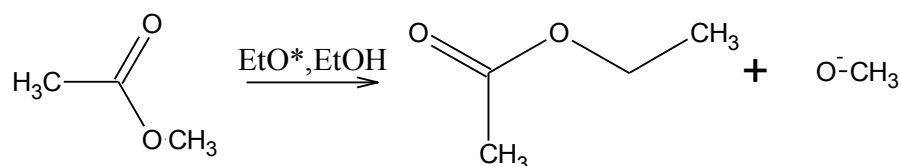


Figura 9. Reacción general utilizando un catalizador básico como KOH  
[23]

La transesterificación en medio básico es un proceso mas rápido que el catalizado en medio ácido, unido a esto, está el hecho de que la catálisis alcalina es menos corrosiva que la ácida; por lo cual es el proceso que más se emplea en la industria. Los catalizadores empleados son: alcóxidos metálicos, hidróxidos o carbonatos de sodio y de potasio. El mecanismo de este proceso se muestra en la Figura 2. La ecuación 1 representa la reacción general de transesterificación en medio básico, en la ecuación 2 se representa en ataque nucleofílico del anión alcóxido con el reordenamiento posterior que lleva a obtener finalmente el éster de alquilo mostrado en la Ecuación 3 [26].



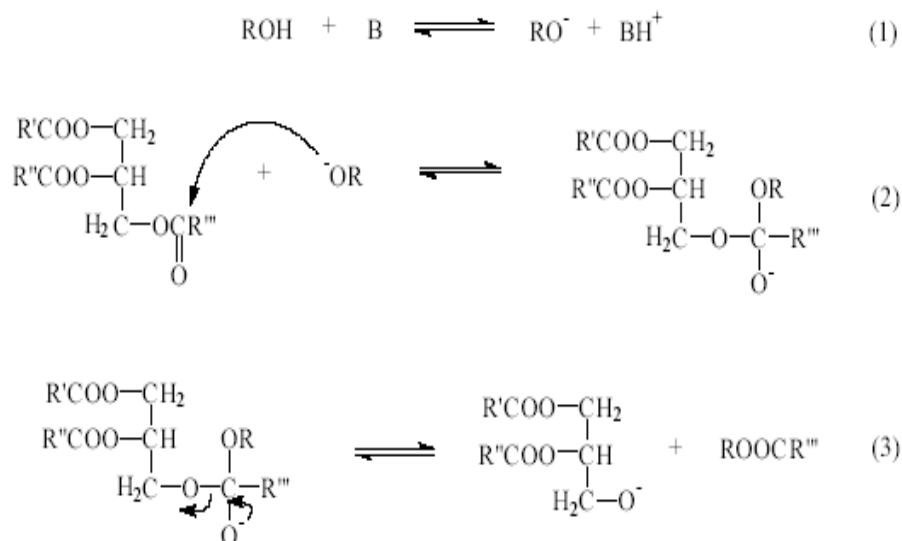


Figura 10. Mecanismo de transesterificación de aceites vegetales en medio básico [21,25]

Los alcóxidos metálicos son los que generan la mayor producción de ésteres de hasta el 98% en tiempos cortos de reacción (~30 min). Sin embargo, los productos de transesterificación resultan ser un poco costosos y es necesario que la reacción se lleve a cabo en ausencia de agua para evitar la producción de jabones (saponificación) y elevar la producción de los ésteres de alquilo [27].

#### 4.9 Selección de la ruta y del catalizador para la producción de biodiesel

Para realizar una transesterificación de aceites o grasas con bajo contenido de ácidos grasos libres, generalmente se usan catalizadores de tipo básico, mientras que si ésta se realiza con materias primas de alto contenido de ácidos grasos, el proceso es de dos etapas. Se usa catalizador ácido en la primera etapa y básico en la segunda [8].

### 4.9.1 Diagrama de producción de biodiesel

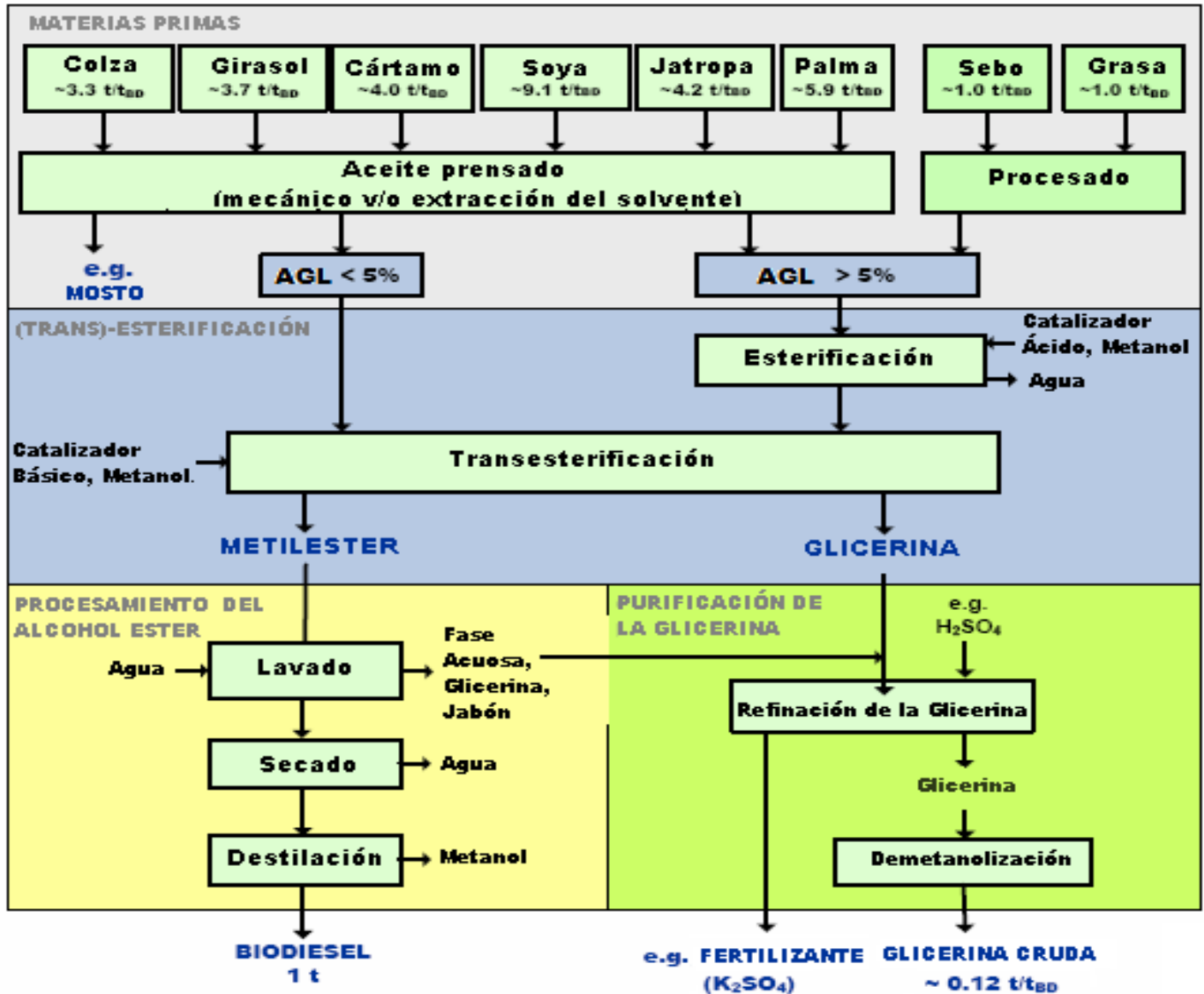


Figura 11. Diagrama de producción de biodiesel por una o dos rutas

La producción de biodiesel se puede llevar a cabo por dos métodos dependiendo de la calidad de la materia prima. La transesterificación directa se lleva a cabo cuando la materia tiene menos del 5% de AGL, a diferencia de la materia prima que tiene un porcentaje mayor debe de tener un pretratamiento, es decir, comenzar con la esterificación para disminuir el contenido de AGL y posteriormente continuar con la transesterificación.

Los catalizadores ácidos para la transesterificación tienen la desventaja de que la reacción es mucho más lenta. Además de que reduce la producción de biodiesel y deja mucha materia prima sin reaccionar [15]. Los catalizadores ácidos producen agua como subproducto. El agua puede hidrolizar los triglicéridos generando una mayor cantidad de ácidos grasos libres, esto también va a reducir la producción de biodiesel.

Los catalizadores ácidos permiten la producción de biodiesel a partir de ésteres ramificados de cadena larga, lo cual es difícil de manejar utilizando catalizadores básicos. Los catalizadores ácidos, también ayudan a remover la mayoría de los ácidos grasos libres del aceite o grasa a utilizar, haciéndolos reaccionar con los alcoholes. Algunos catalizadores ácidos son el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico [15,28].

Los catalizadores básicos tienen la ventaja de que se obtienen altas conversiones trabajando a bajas temperaturas, presión atmosférica y cortos tiempos de reacción. Éstos tienen la desventaja de que son sensibles al agua y a las altas concentraciones de ácidos grasos libres. Las materias primas con altos contenidos de ácidos grasos, reaccionan con los catalizadores básicos formando jabones [13]. Algunos de los catalizadores básicos más importantes son el hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio, etóxido de sodio, propóxido de sodio y butóxido de sodio [15,28].

# 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 5.1 Caracterización de las Materias Primas

Para realizar la caracterización se decidió usar aceites vegetales refinados, en un principio, debido a que se tiene propiedades conocidas reportadas de los mismos, lo cuál nos ayudó a determinar si nuestros métodos de caracterización funcionan correctamente y, de esta manera, obtener un patrón para comparar los resultados que vayamos obteniendo. Se decidió trabajar también con aceite de cocina quemado, grasa de carnitas y aceite de coco, ya que son una materia prima de bajo costo que por lo general es desechada y esto nos permite evaluar como se desempeña nuestro procedimiento con un aceite de características desconocidas que es muy viable para ser utilizado como materia prima en la producción de biodiesel.

Materias primas que fueron utilizadas en el presente trabajo:

- Aceite de Girasol.
- Aceite de Soya.
- Aceite de Cártamo.
- Aceite Quemado de Cocina (Desecho de la cafetería de la F.Q).
- Grasa de Carnitas

### Determinación de la Viscosidad Cinemática:

Para determinar la viscosidad cinemática, se utilizó un viscosímetro de orificio Saybolt – Universal. Los viscosímetros de este tipo consisten de un recipiente con orificio, con o sin baño térmico y un frasco receptor aforado a 60 ml (Figura 12).



Figura 12. Viscosímetro Saybolt – Universal con baño térmico y recipiente de medición.

El recipiente de medición tiene un volumen calibrado de 60 ml. Se mide el tiempo que tarda el aceite en llenar los 60 ml del aforo, este tiempo se toma en unidades arbitrarias de la viscosidad llamadas segundos saybolt universal (SUS). Para convertir la viscosidad de estas unidades a unidades absolutas (cSt), se tiene dos opciones, la primera es usando la fórmula empírica (ecuación 4.2).

$$v = \frac{\mu}{\rho} = C_1 \times t - \frac{C_2}{t} \quad (4.2)$$

La segunda opción, es por medio de las tablas de conversión que vienen en el estándar ASTM D2161-93(apéndice), el cual también tiene la ventaja de que reporta los factores de corrección por temperatura que se debe aplicar para poder comparar los resultados de la viscosidad a diversas temperaturas.

El procedimiento de determinación de viscosidad se describe a continuación:

Se limpia el recipiente y el tubo del viscosímetro con algún disolvente orgánico (heptano 99%, Aldrich).

Después, se llena el tubo del viscosímetro que se encuentra tapado en el fondo con un tapón de corcho con el aceite que se va a analizar.

Se debe de esperar hasta que la temperatura del aceite sea homogénea con la del baño térmico.

Y finalmente, se quita el tapón de corcho y se mide el tiempo requerido para llenar el recipiente de abajo a la marca de 60 ml.

El nivel del líquido en el tubo se debe ajustar y mantener a una altura durante la determinación. El tiempo medido es la viscosidad en segundos saybolt universal. Por lo que debemos de convertir a unidades absolutas de viscosidad.

Es importante mencionar que, tanto las viscosidades como las densidades, fueron determinadas a temperatura ambiente (25°C).

### **Determinación de la Densidad**

Para determinar la densidad, se usó un picnómetro con aforo a 25 ml, y una balanza analítica para poder medir el peso en gramos de la muestra (Figura 13).



Figura 13. Picnómetro con muestra de aceite siendo pesado en una balanza analítica

Para obtener el valor de la densidad, se realizó el cociente de la masa obtenida entre el volumen del aforo que son 25 ml y se obtuvo la densidad en (g/ml) (ecuación 4.3).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

La densidad es importante ya que al multiplicar ésta se multiplica por la viscosidad cinemática se obtiene la viscosidad absoluta en (cP).

$$\mu = \rho \times \nu \quad (4.4)$$

### **Determinación del Peso Molecular Promedio de materias primas**

Este peso es necesario para poder realizar los cálculos para la reacción de transesterificación del biodiesel. En la literatura, la relación alcohol:aceite se reporta en moles, por lo que es necesario conocer el peso que tiene un mol de cada aceite. En el apéndice se muestra la composición de ácidos grasos que contiene cada uno de los aceites y a partir de éstas, se calculó un peso molecular ponderado para cada uno de los aceites.



## 5.2 Metodología experimental de esterificación

### 5.2.1 Procedimiento para determinar ácidos grasos libres (AGL)

Esta determinación se lleva a cabo de acuerdo con la norma ASTM D5555-95. Esta norma determina el porcentaje en peso de ácidos grasos libres presentes en la muestra de aceite.

Tabla 5. Proporciones para determinación de AGL [29]

<b>Muestra (g)</b>	<b>Alcohol (ml)</b>	<b>Solución Alcalina (N)</b>	<b>AGL (%)</b>
56.4 ± 0.2	50	0.1	0.0 ± 0.2
28.2 ± 0.2	50	0.1	0.2 ± 1.0
7.05 ± 0.05	75	0.25	1.0 ± 30.0
7.05 ± 0.05	100	0.25 ó 1.0	30.0 ± 50.0
3.525 ± 0.001	100	1	50.0 ± 100.0

De acuerdo con la tabla anterior se debe de estimar la cantidad de la muestra a pesar, la concentración de la sosa que se debe de usar en la titulación y la cantidad de alcohol que se debe de agregar a la muestra para llevar a cabo la titulación. Para determinar el fin de la titulación, se usa el cambio de color de fenolftaleina (Sigma-Aldrich).

Al llegar al punto final de la titulación, se anota el volumen final de la solución de sosa que se gastó y se sustituyen los datos en la ecuación 4.1 para determinar el porcentaje de ácidos grasos libres.

$$\%AGL = \frac{ml.sol.alcalina * N * 28.2}{peso.de.la.muestra} \quad (4.1)$$

Todas las materias primas utilizadas en la reacción de esterificación/transesterificación fueron caracterizadas mediante esta técnica. También este método fue usado para estimar la conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación con diferentes alcoholes.

#### 4.5.2 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte, el cual tiene como función transportar el analito a través de la columna. La cromatografía de gases se lleva a cabo en un equipo que consta de diversos componentes como el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector (Figura 14).

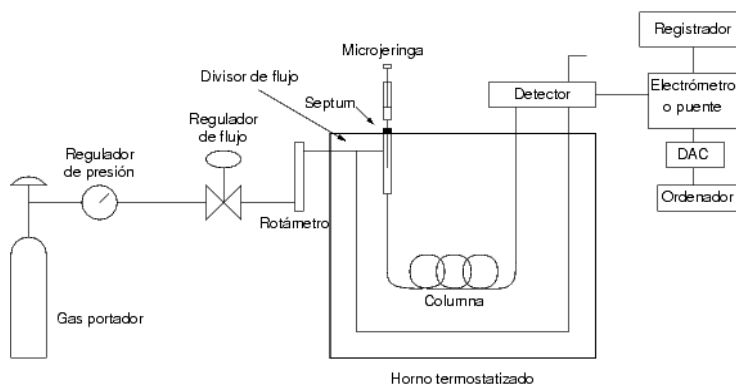


Figura 14. Esquema de un equipo de cromatografía de gases

Las muestras de biodiesel obtenidas, se analizaron en un cromatógrafo de gases modelo "Agilent 6890 GC" con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50m de longitud.

### **5.3 Procedimiento general de esterificación**

Se agregó 40 ml de ácido oleico en el reactor batch, se calentó con agitación hasta obtener una temperatura estable de 60°C, se agregaron 10 ml de metanol y 0.96 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se dejó reaccionar con calentamiento constante durante una hora. Se enfrió en un baño de hielo durante 5 minutos y se vació el producto de la reacción en un embudo de separación, se separaron las fases (Figura 15) y se analizó la fase orgánica (fase de arriba) determinando el %AGL.



Figura 15. Separación de fases. La fase de arriba contiene el éster y el ácido oleico no reaccionado, la fase de abajo contiene el agua, el metanol sobrante y el ácido sulfúrico.

Dentro de este trabajo se analizaron distintos efectos sobre la cinética y conversión de la reacción para lo cual se realizó variando la concentración de alcohol, naturaleza del alcohol, catalizador, tiempo de reacción, temperatura y tiempo de reacción de acuerdo con la Tabla 6.

Tabla 6. La experimentación realizada para determinar efectos a diferentes factores sobre la reacción de esterificación

<b>Variable</b>	<b>Alcohol</b>	<b>Relación molar AO:Alcohol</b>	<b>Catalizador</b>	<b>%en peso de catalizador<sup>a</sup></b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>Tiempo</b>	metanol	1:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	60	30,90,1650
<b>Relación molar AO:alcohol</b>	metanol	1:1, 1:2, 1:10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	60	90
<b>Naturaleza del alcohol</b>	Metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, ter-butanol	1:2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	60	90
<b>Cantidad de Catalizador</b>	metanol	1:2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5, 2.5, 1.25	60	90
<b>Otros catalizadores</b>	metanol	1:2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5), H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (9.5), H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2.8)	60	90

<sup>a</sup>. Con respecto al ácido oleico.

## 5.4 Metodología experimental de transesterificación

### 5.4.1 Transesterificación directa

Se llevaron a cabo diferentes pruebas de la reacción de transesterificación en la que se analizaron los efectos de diferentes variables bajo las condiciones mostradas en las Tablas 6, 7 y 8. Todas estas pruebas fueron realizadas en un reactor tipo batch con agitación constante. Una vez transcurrido el tiempo de reacción deseado, la mezcla reaccionante se pasó en un embudo de separación para separar la fase orgánica, la cual se lavó, secó y se caracterizó mediante la determinación de AGL y VA

Tabla 7. Transesterificación Directa (Aceites con %AGL menor al 5%)

Variable	Alcohol	Aceite	Relación molar aceite:alcohol	Catalizador	% en peso del catalizador utilizado	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
<b>Catalizador</b>	MeOH	Soya	1:6	NaOH KOH	1	60	60
<b>Temperatura</b>	MeOH	Soya	1:6	KOH	1	22, 60	30, 180
<b>Tiempo</b>	MeOH	Soya	1:6	KOH	1	60	10, 30, 180
<b>Alcohol</b>	MeOH, EtOH	Soya	1:6	KOH	1	22	10, 30
<b>Calidad del Aceite</b>	MeOH	Soya, Coco <sup>a</sup> , Girasol y Quemado	1:6	KOH	1	22	180

<sup>a</sup>. Se trabajó a 60°C por encontrarse en estado sólido a T amb.

## 5.5 Producción de biodiesel en dos etapas.

Tabla 8. Aceites con %AGL mayor al 5%

<b>Etapas</b>	<b>Alcohol</b>	<b>Aceite</b>	<b>Relación molar<sup>a</sup></b>	<b>Catalizador</b>	<b>% en peso de catalizador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>Esterificación</b>	MeOH	Grasa de Carnitas	1:2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	60	90
<b>Transesterificación</b>	MeOH	Grasa de Carnitas	1:6	KOH	1	60	180

<sup>a</sup>. Relación molar aceite: alcohol.

### 5.5.1 Tratamiento del biodiesel obtenido

Completada la reacción de transesterificación, se han formado dos fases. La primera es una fase acuosa en la cuál se encuentra principalmente la glicerina formada, la mayor parte del alcohol que sobró y parte de lo que queda de catalizador. La segunda es una fase orgánica que consiste principalmente de los metil ésteres (biodiesel) y algo que pudo sobrar de aceite.

La forma de separar ambas fases es a partir de la gravedad. Se puede usar decantación o centrifugación para llevar a cabo la separación de estos productos [15]. Como ambas partes tienen diferentes densidades: el biodiesel 0.88 g/ml y la glicerina tiene 1.11 g/ml, la glicerina es la sustancia más densa, que se sedimenta al fondo del contenedor, dejando la fase orgánica (biodiesel) en la parte superior.

Una separación completa de fases tarda por lo menos 8 horas, esto puede acelerarse si se usa una centrífuga para la separación. Terminada la separación, la glicerina se saca por la parte inferior del embudo de separación dejando adentro la fase orgánica que contiene el biodiesel [30].

Separadas la fase orgánica y la fase acuosa, todavía existen en el biodiesel una gran cantidad de impurezas que son solubles en agua. Estas impurezas son en su mayoría algo de jabón que se pudo haber formado durante la transesterificación, algo de alcohol que haya quedado, parte del catalizador restante y posiblemente algo de glicerina libre.

Para remover estas impurezas, el biodiesel se lava varias veces con agua deionizada.

El lavado de biodiesel se puede realizar inmediatamente después de la separación biodiesel de la glicerina en el paso anterior, pero se obtienen mejores resultados si se espera un tiempo mayor ya que se permite que todo el jabón y algo de glicerina que todavía pudiera estar presente, se sedimente a la parte del fondo [30].

Cuando las fases se separaron, se retira la fase acuosa, arrastrando las impurezas que tenía el biodiesel. Este procedimiento se repite las veces que sea necesario hasta que el pH del agua de lavado salga neutro (pH=7) [31].

Después de lavar el biodiesel, éste, por lo general, tiene un aspecto turbio debido a que en él se encuentran pequeñas burbujas de agua en suspensión. El biodiesel puede contener agua en suspensión hasta 1500 ppm según las especificaciones internacionales. Hasta en estas condiciones el biodiesel debe presentar una apariencia clara.

Existen varios métodos para secar el biodiesel:

- Poner al biodiesel en contacto con el aire, para permitir que el agua se evapore.
- Calentar para favorecer la evaporación del agua.
- Usar algún material absorbente, que absorba el agua del biodiesel.

En el presente trabajo se usó malla molecular A3 para secar el biodiesel.



## 5.6 Caracterización del Biodiesel

Para caracterizar el biodiesel obtenido de las diferentes grasas y aceites, se utilizaron las siguientes técnicas experimentales.

### 5.6.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz [32].

La transesterificación de aceites vegetales o grasas con metanol en presencia de catalizadores básicos tales como NaOH ó KOH, puede ser monitoreada por medio de la espectroscopia de resonancia magnética protónica ( $^1\text{H}$  NMR), donde la conversión del éster de metilo es determinado por la integración de los valores de los protones de los grupos metilo y metileno se encuentran en todas las grasas y los ésteres obtenidos [33].

Los protones indicados con las letras **A** ( $\alpha\text{-CH}_2$  protones), **G** (glicérido) y **M** (éster de metilo). En la Figura 16 dan las diferentes señales en el espectro.  $^1\text{H}$  NMR.



La conversión del aceite vegetal en biodiesel ( $C_{ME}$ ) puede ser calculada por la integración de los valores del éster de metilo ( $I_M$ ) y de los  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> ( $I_{\alpha-CH_2}$ ) mediante la ecuación (ecuación 4.5).

$$C_{ME} = 100 \times \frac{2 \times I_M}{3 \times I_A} \quad (4.5)$$

Donde:

$C_{ME}$  Es la conversión (en %) del triglicérido en los ésteres del metilo.

2 y 3 Son los factores los cuales derivan del carbono del metileno que posee dos protones y el carbono del alcohol que tiene tres protones

## 6. Resultados

### 6.1 Esterificación

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el proceso de esterificación de ácido oleico en las distintas condiciones experimentales planteadas en el capítulo anterior, las cuales fueron probadas para poner a punto la metodología experimental para esta reacción.

#### 6.1.1 Puesta a punto la metodología de pruebas preliminares realizadas en el laboratorio

Para poder determinar la conversión, se llevaron a cabo por 2 métodos, titulación de AGL y cromatografía de gases.

#### Titulación de AGL

En las Tablas 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos de %AGL para los reactivos y productos de la reacción de aceite sintético por medio de titulación.

Tabla 9. Acidez inicial del aceite sintético preparado

Muestra (g)	Alcohol (ml)	Solución Alcalina (N)	Vol. NaOH (ml)	AGL (%)
7.0	75.0	0.3	20.0	20.1
2.8	75.0	0.3	8.0	19.9

Tabla 10. Acidez del producto obtenido en la esterificación

Muestra (g)	Alcohol (ml)	Solución Alcalina (N)	Vol. NaOH (ml)	AGL (%)
7.0	75.0	0.3	1.3	1.3
6.6	75.0	0.3	1.2	1.3

Por medio de los valores de %AGL iniciales y finales se obtiene una conversión de AO del 93.5%.

### Cromatografía de gases

Este método se utilizó para determinar la composición de AGL en los reactivos y productos, además de poder identificar los productos de la reacción (en este caso el metil oleato) utilizando los estándares correspondientes de cromatografía.

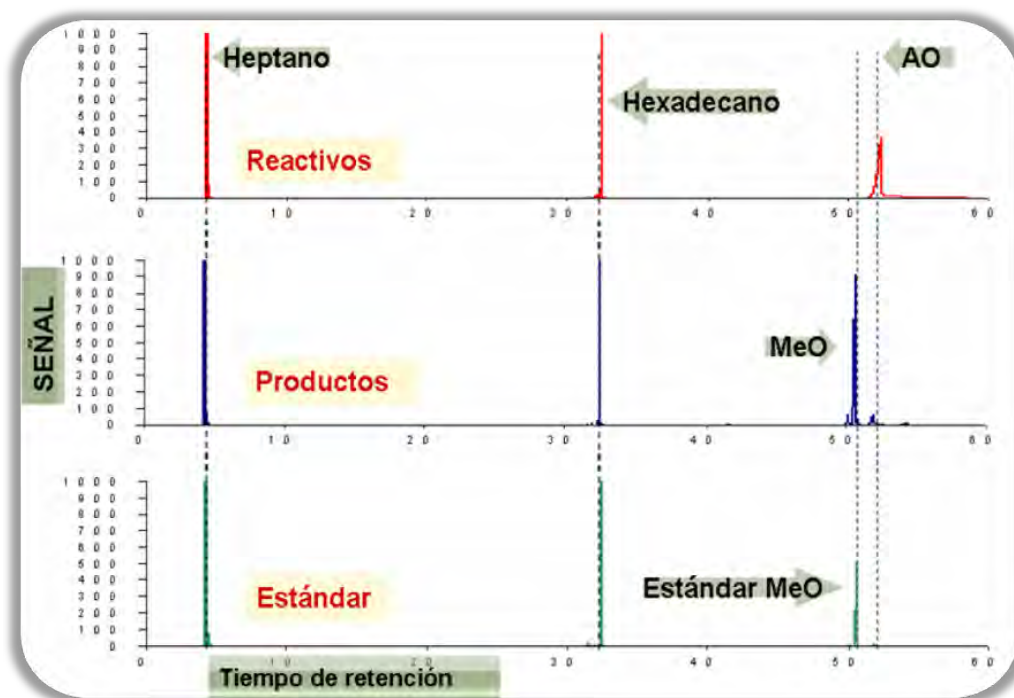


Figura 18. Cromatograma de productos, reactivos y estándar para la reacción de esterificación de Ácido Oleico en aceite sintético

En la Figura 18 se muestran los cromatogramas obtenidos para los productos, reactivos y estándar para el aceite sintético

### 6.1.2 Efecto de diferentes variables

#### Efecto del tiempo de reacción

En la Figura 19 se muestra una gráfica con los valores de conversión contra el tiempo para la reacción de esterificación de ácido oleico.

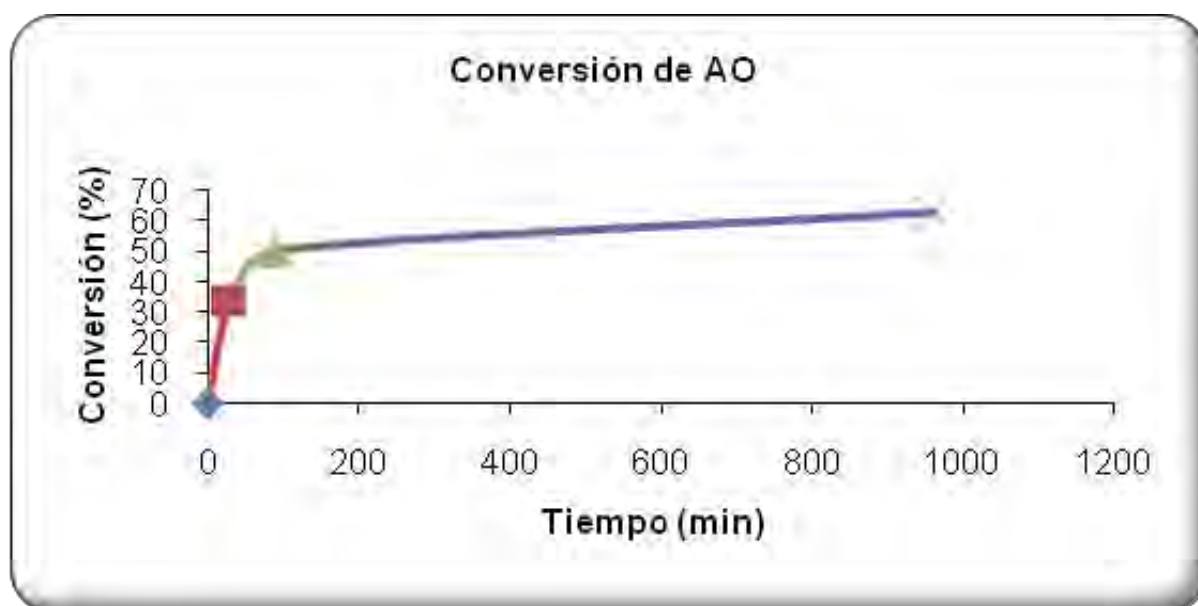


Figura 19. Gráfica de Conversión vs Tiempo para la reacción de esterificación de Ácido Oleico con metanol (relación molar AO:MeOH=1:1)

En la Figura 19 podemos observar que la conversión aumenta conforme el tiempo aumenta

## Relación molar ácido oleico/MeOH

Debido a que la reacción de esterificación es reversible, es necesario desplazar el equilibrio hacia los productos, es por eso que se debe de añadir un exceso de metanol

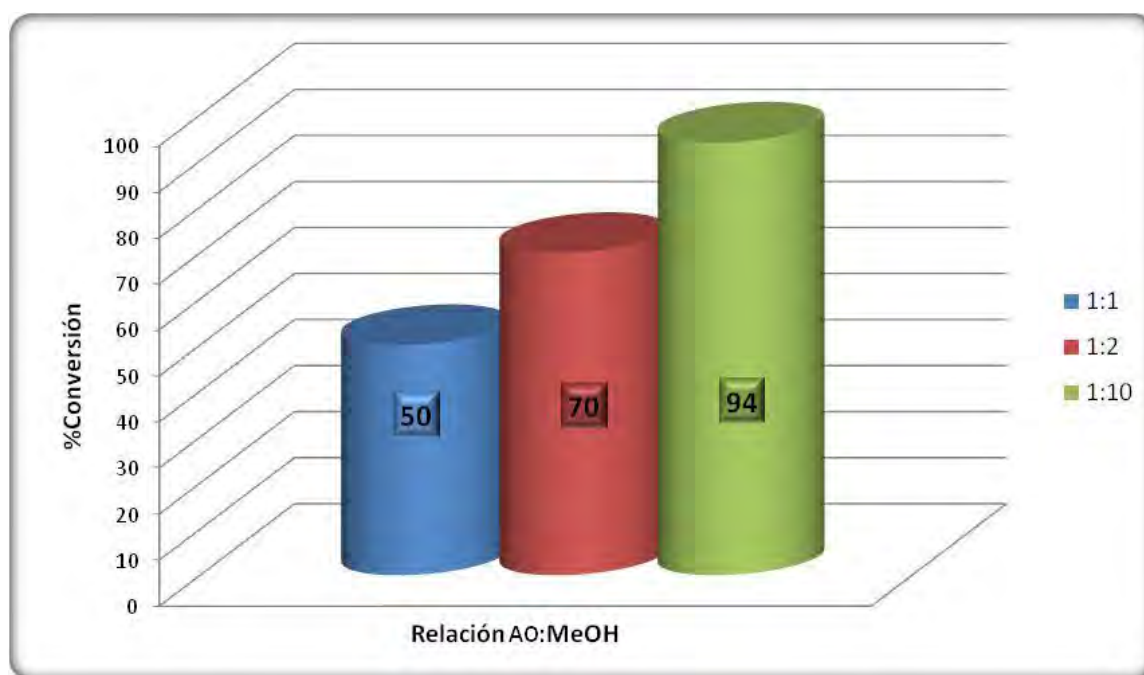


Figura 20. Conversión para distintas relaciones molares AO: metanol

Las conversiones de AO a distintas relaciones molares de alcohol se muestran en la Figura 20.

## Efecto de la naturaleza del alcohol

Las conversiones de AO obtenidas con diferentes alcoholes se muestran en la Figura 21.

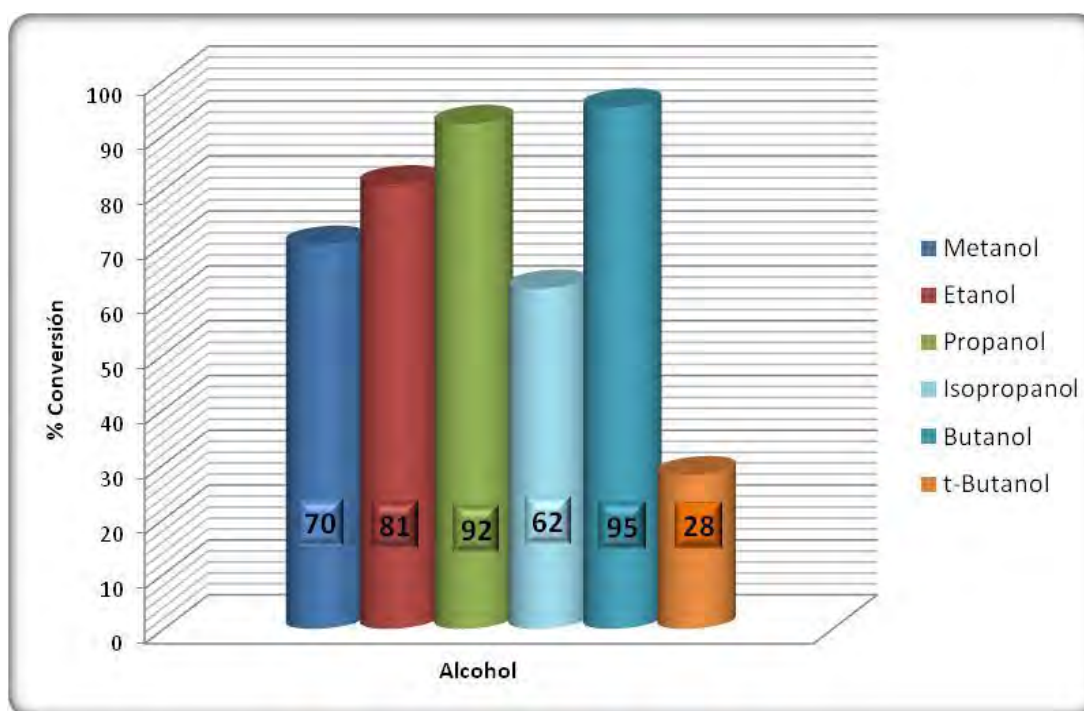


Figura 21. Conversión de AO en la esterificación con distintos alcoholes

Una vez que se obtuvieron los ésteres de ácido oleico con los diferentes alcoholes lineales, se analizaron en el cromatógrafo de gases los cuales se muestran en la Figura 22.



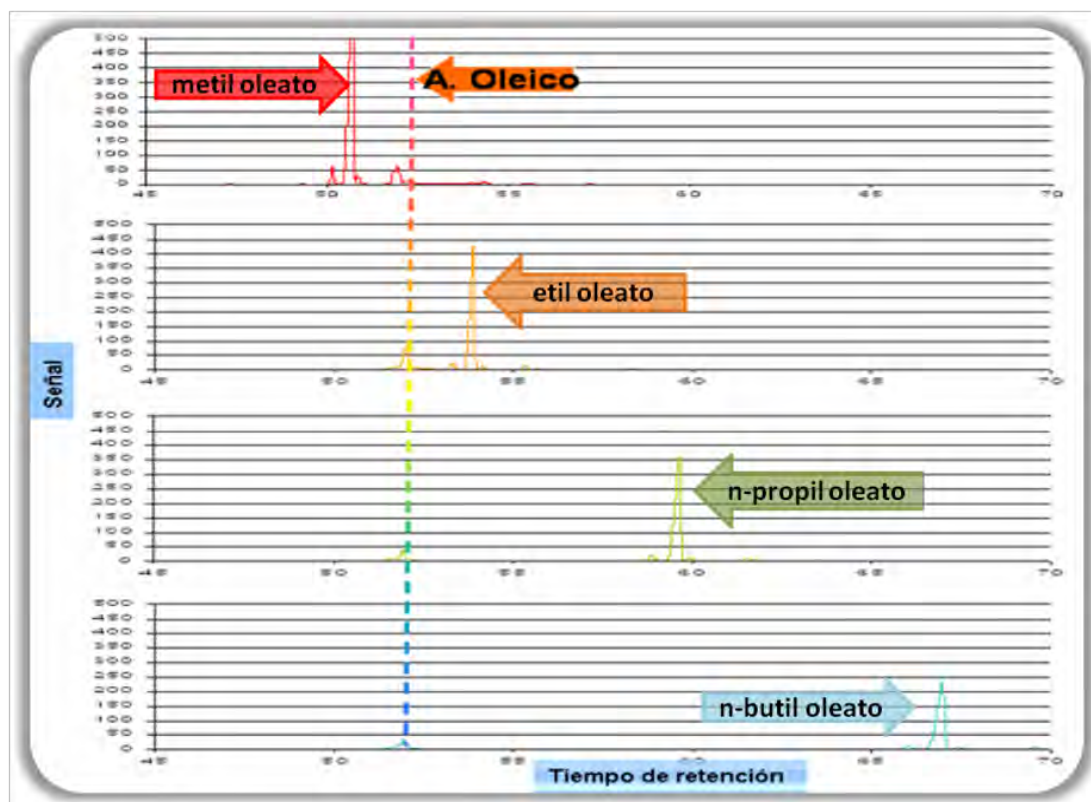


Figura 22. Cromatograma de ésteres de alcoholes lineales.

Los cromatogramas para los isómeros de alcoholes se muestran en la Figura 23.

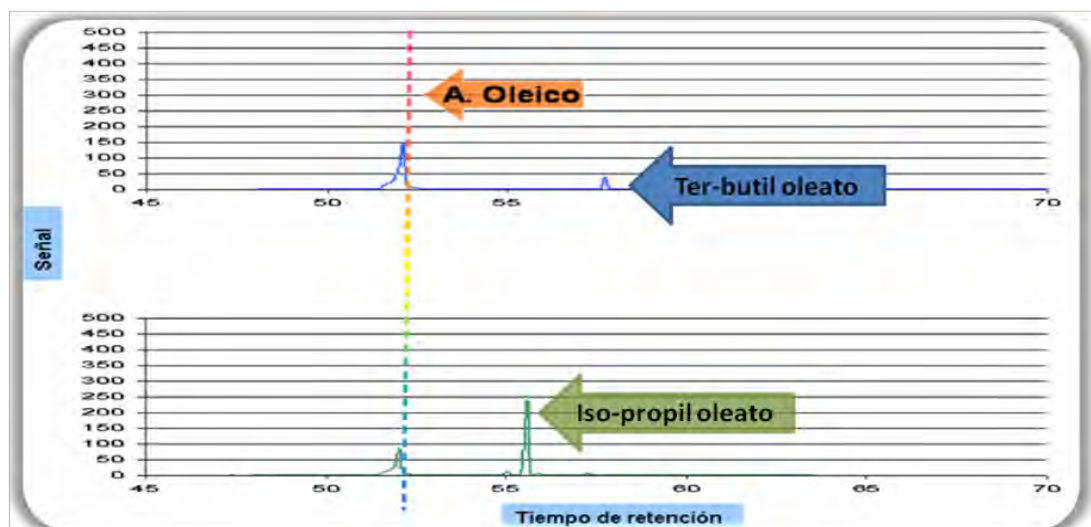


Figura 23. Cromatograma de ésteres obtenidos con alcoholes ramificados

### Variación de la cantidad de catalizador

En la Figura 24 se muestran las conversiones de AO obtenidas con diferentes cantidades de catalizador (ácido sulfúrico).

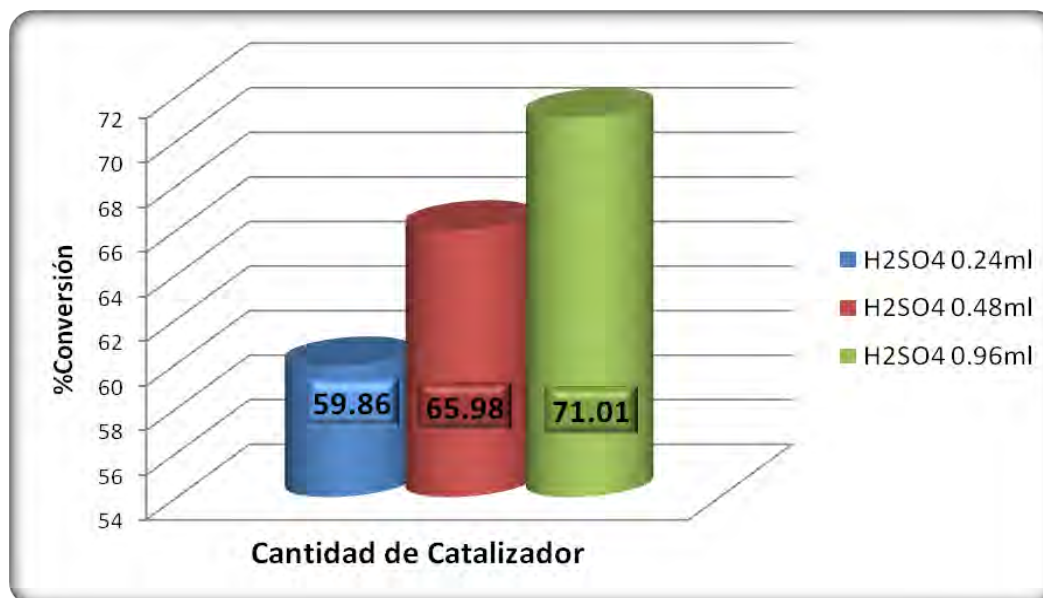


Figura 24. Efecto de la cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la conversión de ácido oleico.

## Efecto de la naturaleza del catalizador

En la Figura 25 se muestran las conversiones de AO obtenidas con diferentes catalizadores.

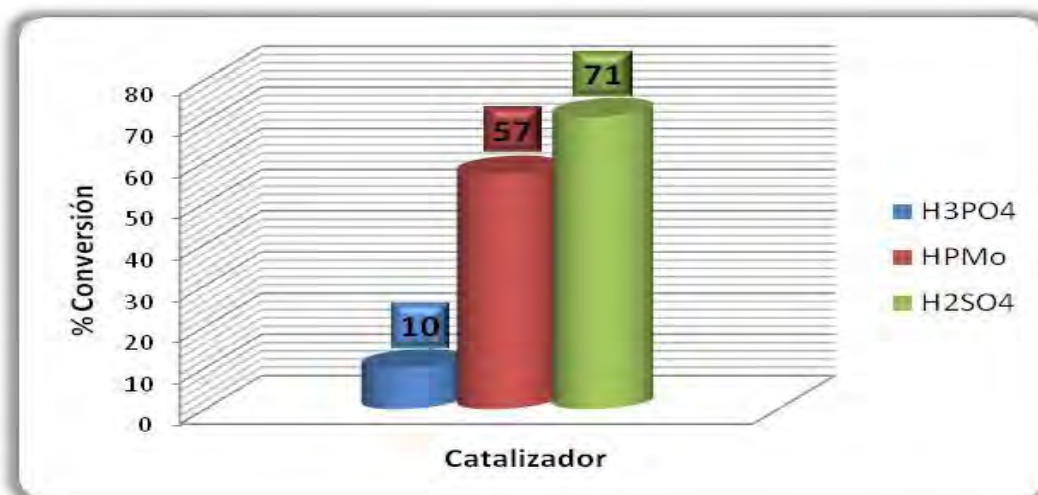


Figura 25. Conversión de la reacción de esterificación con distintos catalizadores

En la Figura 25 se observa que la mayor conversión es para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la menor es para el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

En la Tabla 11 se muestran las diferencias en cuanto a la actividad catalítica normalizada (mol ácido oleico reaccionado/mol de catalizador).

Tabla 11. Datos experimentales de la actividad catalítica

Ácido	Cantidad del catalizador (mol)	AO reaccionado (mol)	Actividad relativa
HPMo	$5.5 \times 10^{-4}$	0.0739	135.0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$3.5 \times 10^{-3}$	0.0133	3.8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.8 \times 10^{-2}$	0.0926	5.1

**Efecto de la temperatura y cálculo de la energía de activación:**

Tabla 12: Datos experimentales obtenidos para el cálculo de la energía de activación para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Temperatura (K)	Tiempo (hr)	Conversión (%)	C <sub>A</sub> (mol/L)	k (hr <sup>-1</sup> )	ln k (hr <sup>-1</sup> )	1/T (1/K)
292.15	0.08	22	1.99	2.98	1.09	0.0034
313.15	0.08	26	1.89	3.61	1.28	0.0032
333.15	0.08	30	1.78	4.28	1.45	0.0030
353.15	0.08	35	1.66	5.17	1.64	0.0028

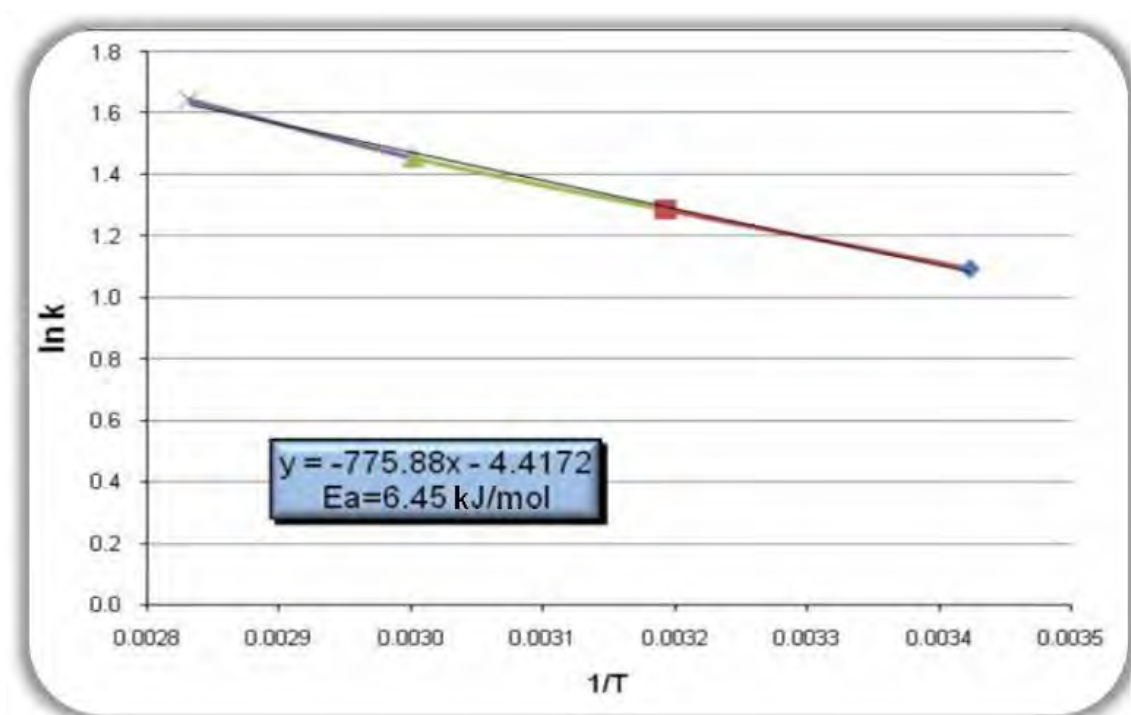


Figura 26. Grafica de la forma lineal de la ecuación de Arrhenius para el Catalizador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 6.2 Transesterificación

### 6.2.1 Prueba de la metodología de transesterificación

Para probar la metodología propuesta para la transesterificación, se realizó una primera reacción con aceite de soya bajo las siguientes condiciones:  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=60\text{ min}$ , relación molar aceite:alcohol (1:6) y utilizando KOH 1% w/w como catalizador (Tabla 6). Después de separar, lavar y secar el producto obtenido en esta reacción (biodiesel) fue caracterizada su viscosidad. Se realizaron 2 mediciones de la viscosidad mostradas en la Tabla 13.

Tabla 13. Determinación de la viscosidad del biodiesel

<b>Muestra</b>	<b><math>v_{\text{exp}}</math> (cSt)</b>	<b><math>v_{\text{ASTM}}</math> (cSt)</b>	<b><math>v_{\text{Aceite}}</math> (cSt)</b>
<b>1</b>	4.575	1.9 – 6.0	34.8
<b>2</b>	4.590	1.9 – 6.0	34.8
<b>Promedio</b>	4.583	1.9 – 6.0	34.8

$v_{\text{exp}}$ : Viscosidad cinemática determinada experimentalmente.

$v_{\text{ASTM}}$ : Intervalo de viscosidad que debe tener el biodiesel para cumplir con la norma ASTM D6751-02 [26].

## 6.2.2 Efecto de diferentes variables

### Efecto del Catalizador

Se hizo la reacción de transesterificación por un lado utilizando como catalizador KOH 1%w/w y por otro lado NaOH 1%w/w a las condiciones generales de proceso mencionadas en la Tabla 6 ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $t=60$  min y relación molar aceite: alcohol 1: 6)

Tabla 14. Viscosidad de biodiesel obtenido con distintos catalizadores

<b>Catalizador</b>	<b><math>v_{\text{exp}}</math> (cSt)</b>	<b><math>v_{\text{ASTM}}</math> (cSt)</b>
KOH	4.49	1.9 – 6.0
NaOH	4.65	1.9 – 6.0

La Tabla 14 muestra los resultados de medición de la viscosidad de los productos obtenidos usando diferentes catalizadores.

### Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción

Para verificar el efecto que tiene la temperatura sobre la reacción de transesterificación del aceite de soya, se realizaron 4 experimentos bajo las condiciones siguientes:  $T = 22^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$  y  $180 \text{ min}$ .

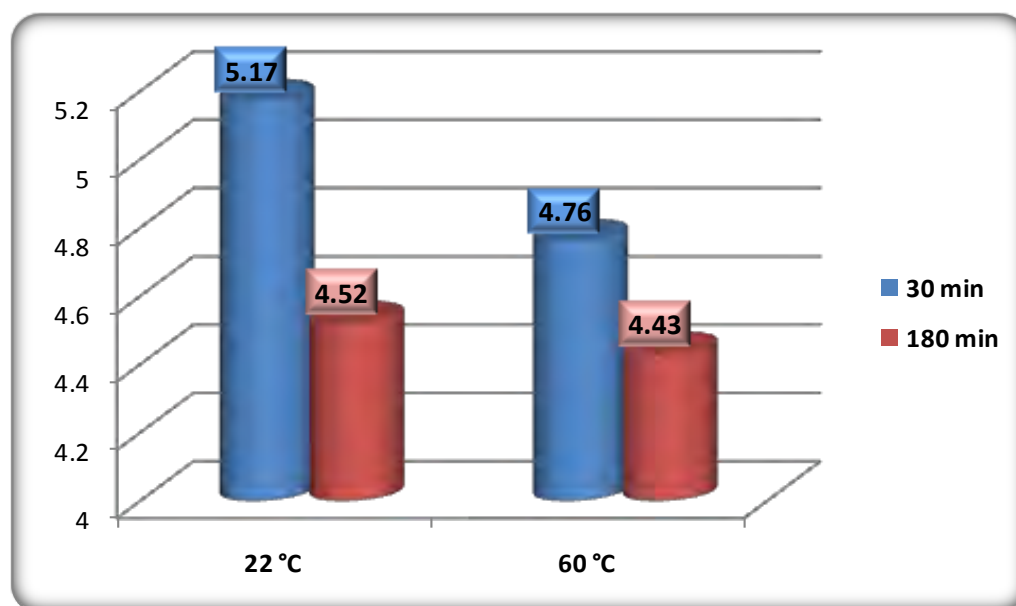


Figura 27. Efecto de la temperatura en la viscosidad de biodiesel obtenido.

En la Figura 27 podemos observar los resultados de las pruebas realizadas a diferentes tiempos y temperaturas.

## Efecto del Tiempo y Viscosidad

Se evaluó la viscosidad del biodiesel obtenido a distintos tiempos de transesterificación del aceite de soya para verificar que efecto tiene el tiempo en el rendimiento, y para poder determinar un tiempo de reacción óptimo en el cual se pueda considerar que la reacción haya llegado al equilibrio. Se realizaron 3 pruebas a  $t=10, 30$  y  $180$  min,  $T=60^{\circ}\text{C}$  y KOH como catalizador, arrojando la siguiente tendencia de viscosidades mostrada en la Figura 28.

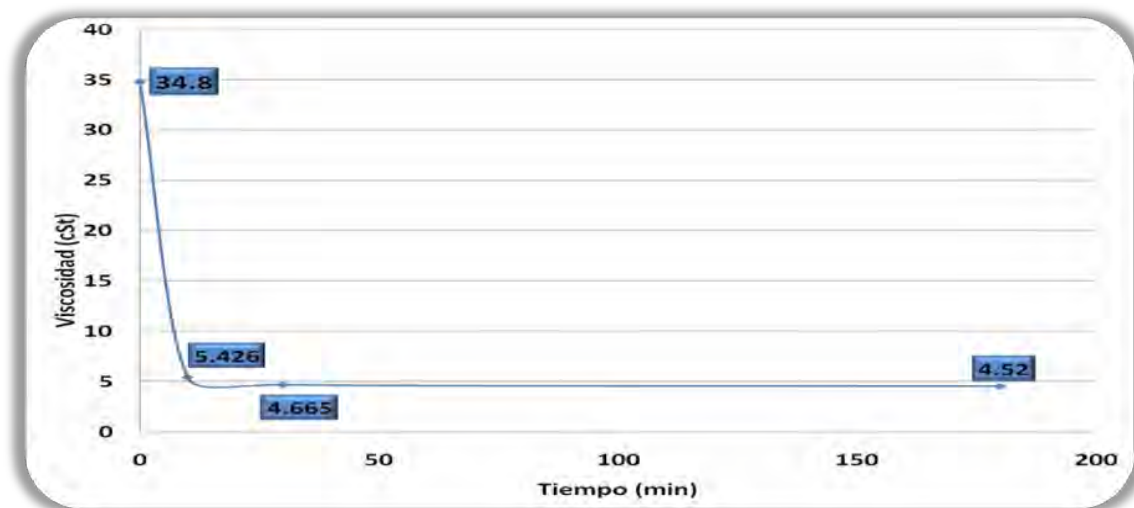


Figura 28. Efecto del tiempo de reacción de transesterificación ( $T=60^{\circ}\text{C}$ , Alcohol= MeOH, catalizador KOH 1%w/w) en el valor de la viscosidad del aceite de soya.



## Efecto del Alcohol

Se realizaron dos experimentos para evaluar el efecto de la naturaleza del alcohol que se está utilizando en la transesterificación del aceite de soya. Para esto se comparó metanol y etanol. Las reacciones se realizaron en las siguientes condiciones:  $T=22^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10, 30$  min y catalizador KOH 1%w/w. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 29.

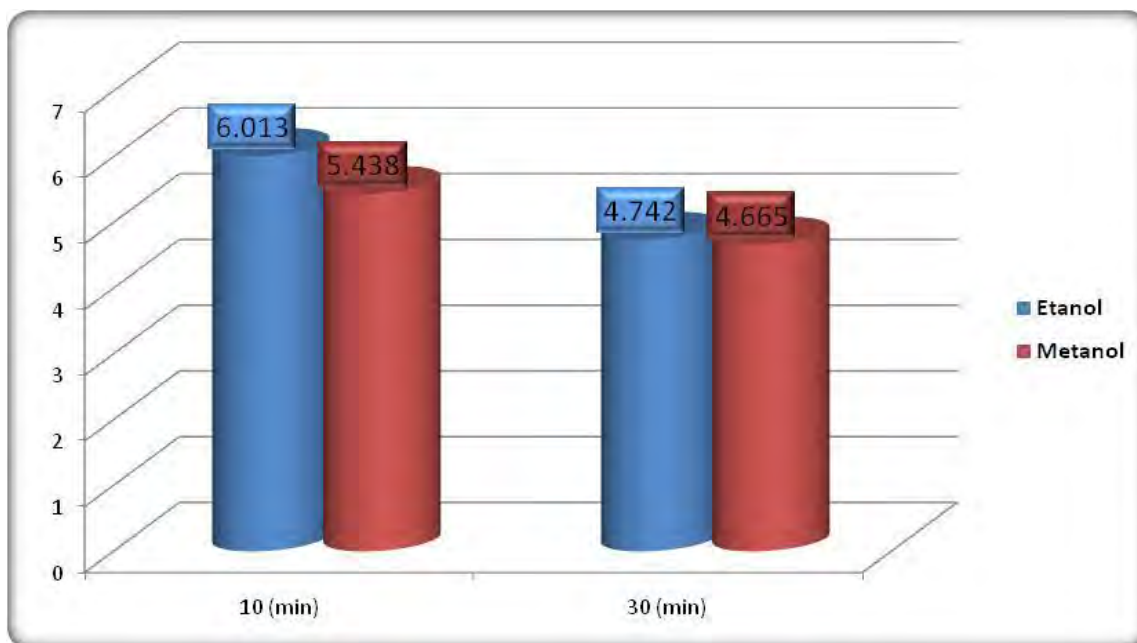


Figura 29. Efecto de la naturaleza del alcohol sobre la viscosidad de biodiesel a diferentes tiempos de reacción. Transesterificación de aceite de soya a  $T=22^{\circ}\text{C}$ , catalizador KOH 1%w/w

## **6.3 Aplicación de las metodologías desarrolladas para la obtención de biodiesel a partir de diferentes materias primas**

### **6.3.1 Caracterización de las materias primas utilizadas**

La caracterización de las materias primas se llevó a cabo para determinar la metodología de reacción. Al determinar el %AGL en el aceite se podrá saber si es necesario realizar primero la esterificación o se puede hacer directamente la transesterificación.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los aceites utilizados como materias primas.

#### **Determinación del % de AGL libres.**

En la Figura 30 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del contenido de ácidos grasos libres (%AGL) para distintas materias primas.

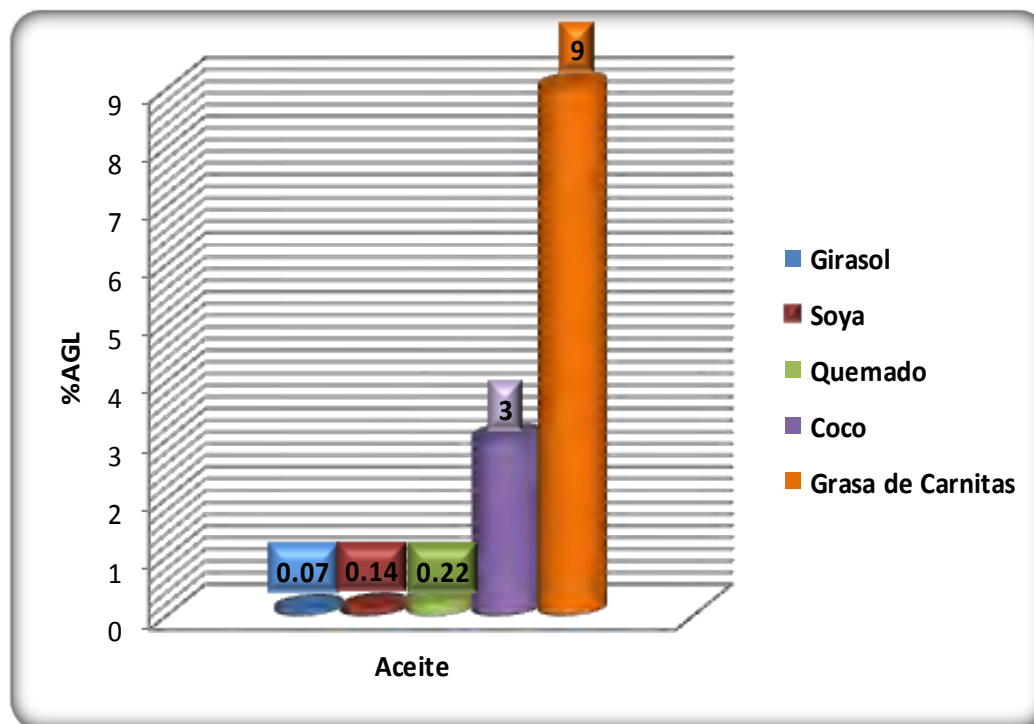


Figura 30. Contenido de ácidos grasos libres (%AGL) en los aceites utilizados como materias primas

## Determinación de la Viscosidad y Densidad

Para la caracterización de los aceites, también se midieron la viscosidad y la densidad obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 15 y Figura 31.

Tabla 15. Densidad de las materias primas

<b>Aceite</b>	<b><math>\delta</math> (g/cm<sup>3</sup>)*</b>
Coco	-
Soya	0.9203
Girasol	0.9229
Quemado	0.928
Carnitas	-

\*No se pudo realizar la determinación de la densidad y la viscosidad para el aceite de coco y la grasa de carnitas ya que a las condiciones de la determinación se encontraban en estado sólido.

En la Figura 31 se puede observar los valores obtenidos de las viscosidades (cinemática y absoluta) de los aceites utilizados como materias primas

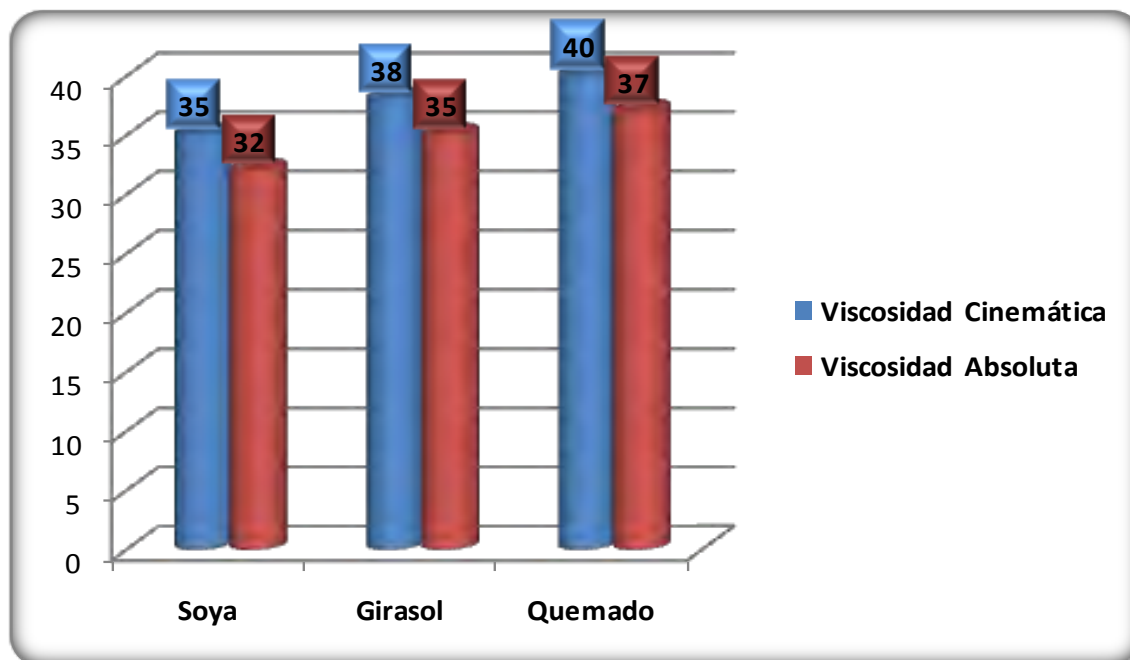


Figura 31. Resultados de la viscosidad absoluta y cinemática de los aceites que se usaron como materia prima.

### 6.3.2 Caracterización de biodiesel preparado a partir de diferentes aceites

En el presente trabajo se evaluaron varios aceites y grasas que fueron caracterizados previamente. De acuerdo a los valores del %AGL que se obtuvieron, se decidió la metodología a seguir para la producción de biodiesel. Cabe mencionar que en la bibliografía, se sugiere la

producción de biodiesel en 1 etapa (transesterificación) en caso de materias primas de baja acidez y en 2 etapas (esterificación-transesterificación) en caso de materias primas con acidez alta (mayor a 5% AGL).

En la Tabla 16 podemos observar los resultados de las diferentes pruebas que se realizaron al biodiesel para caracterizarlo.

Tabla 16. Resultados de caracterización de las muestras de biodiesel obtenidas a partir de diferentes aceites y grasas

<b>Biodiesel</b>	<b>v<sub>exp</sub> (cSt)</b>	<b>δ (g/ml)</b>	<b>Número Ácido</b>	<b>% AGL</b>
Soya	4.52	0.89	0.21	0.11
Quemado	4.21	0.89	0.39	0.20
Coco	3.31	0.88	0.45	0.23
Carnitas	4.80	0.88	0.40	0.20
Girasol	4.53	0.89	0.12	0.06
Wimer*	6.12	0.90	0.47	0.24

\*Muestra de biodiesel comercial (referencia)

Los parámetros que estipulan las normas ASTM, para el biodiesel se enlistan a continuación:

- Viscosidad: 1.9 a 6.0 cSt ( ASTM D664 )
- Número Ácido: 0.8 max ( ASTM D5555-95 )
- Densidad: Entre 0.87 a 0.9 g/ml

### 7.3.3 Comparación de diferentes biodiesel obtenido a partir de diferentes materias primas

La composición del biodiesel preparado de cada uno de los aceites utilizados fue determinada por medio de la técnica de cromatografía de gases, como se muestra a continuación en la Figura 32.

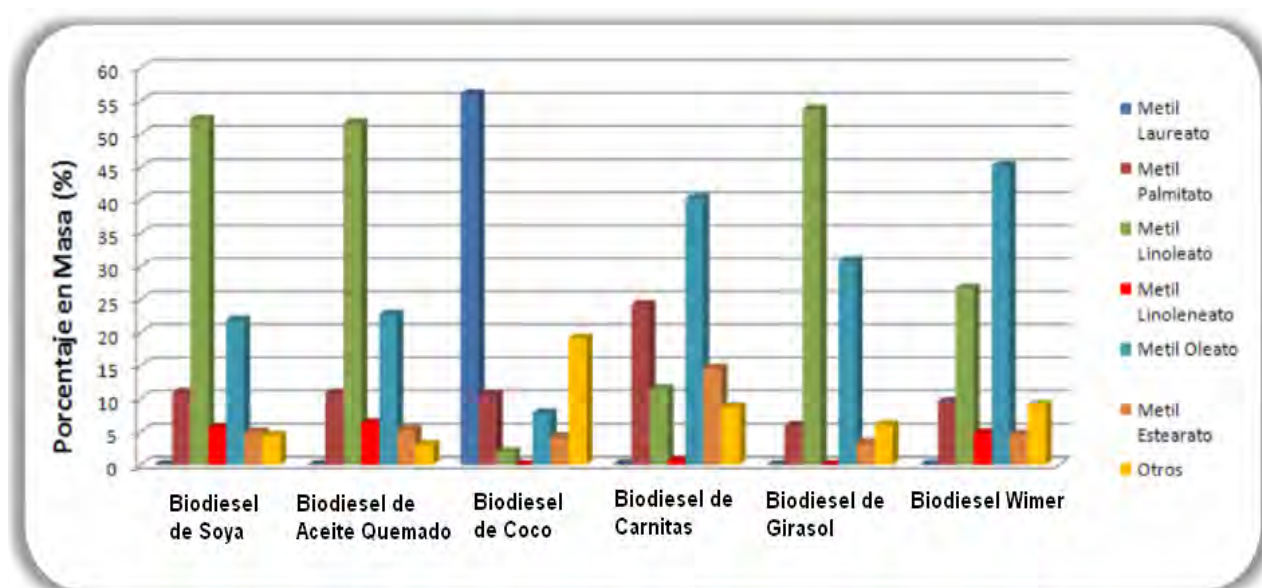


Figura 32. Composición del biodiesel según el aceite o grasa utilizado.

En la Figura 32, se puede observar claramente que la composición de los ésteres depende del aceite o grasa de origen. Esto afecta los parámetros de las propiedades del biodiesel, mientras mayor cantidad de ésteres ligeros tenga el biodiesel, la viscosidad es menor.

En la Figura 33 se muestran los cromatogramas de las diferentes muestras de biodiesel obtenidas de los aceites refinados y grasas de desecho.

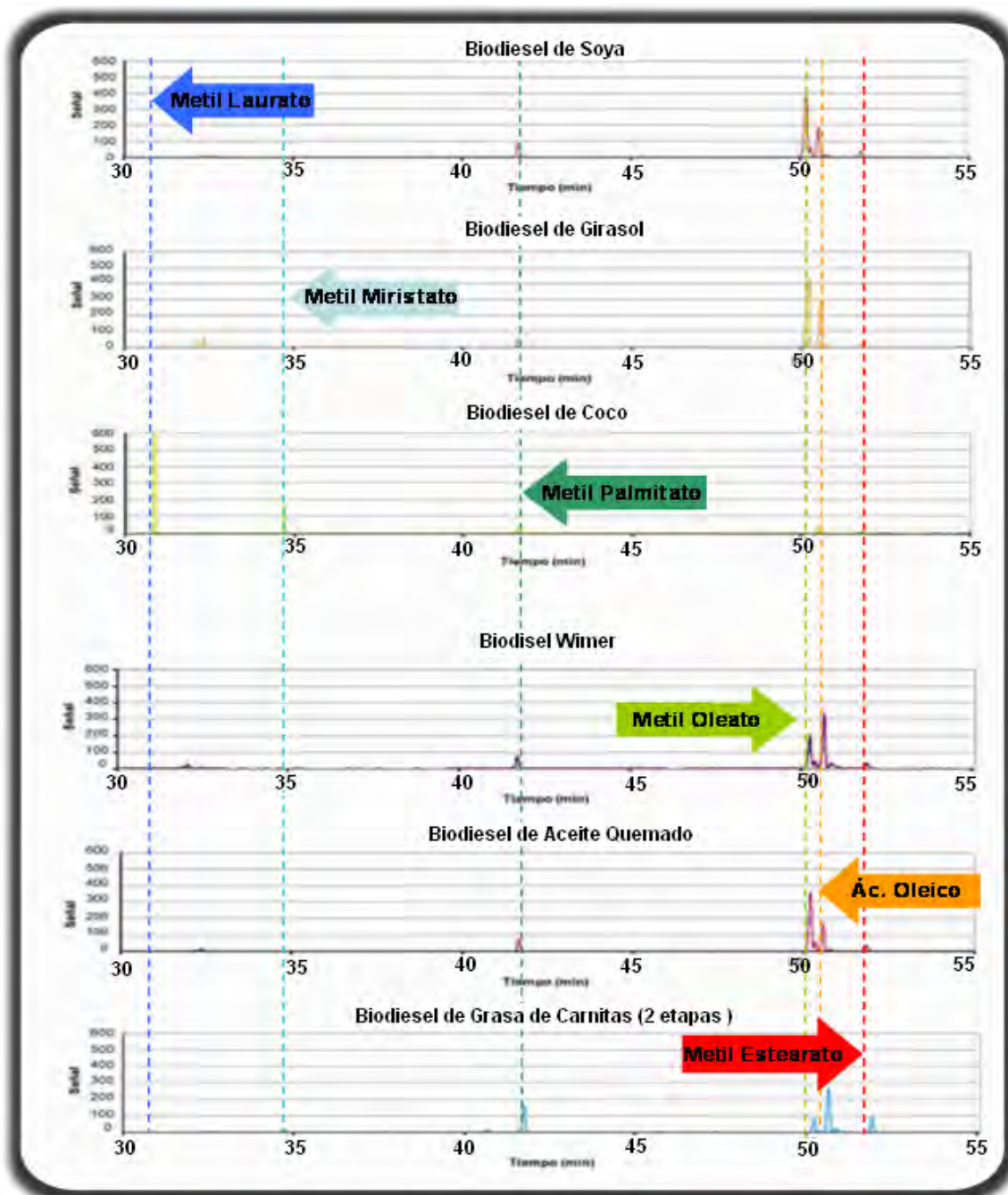


Figura 33. Cromatogramas de diferentes muestras de biodiesel



En el cromatograma de la Figura 33 las líneas punteadas indican los tiempos de retención de los estándares utilizados.

### **Resonancia Magnética Nuclear**

La resonancia magnética nuclear  $^1\text{H RMN}$  fue utilizada para determinar si todo el aceite original (triglicérido) fue transformado a los ésteres de metilo.

Los espectros de 5 muestras de biodiesel se muestran en las Figuras 34 a la 38.

## Espectro de $^1\text{H}$ RMN de biodiesel preparado a partir de aceite de girasol

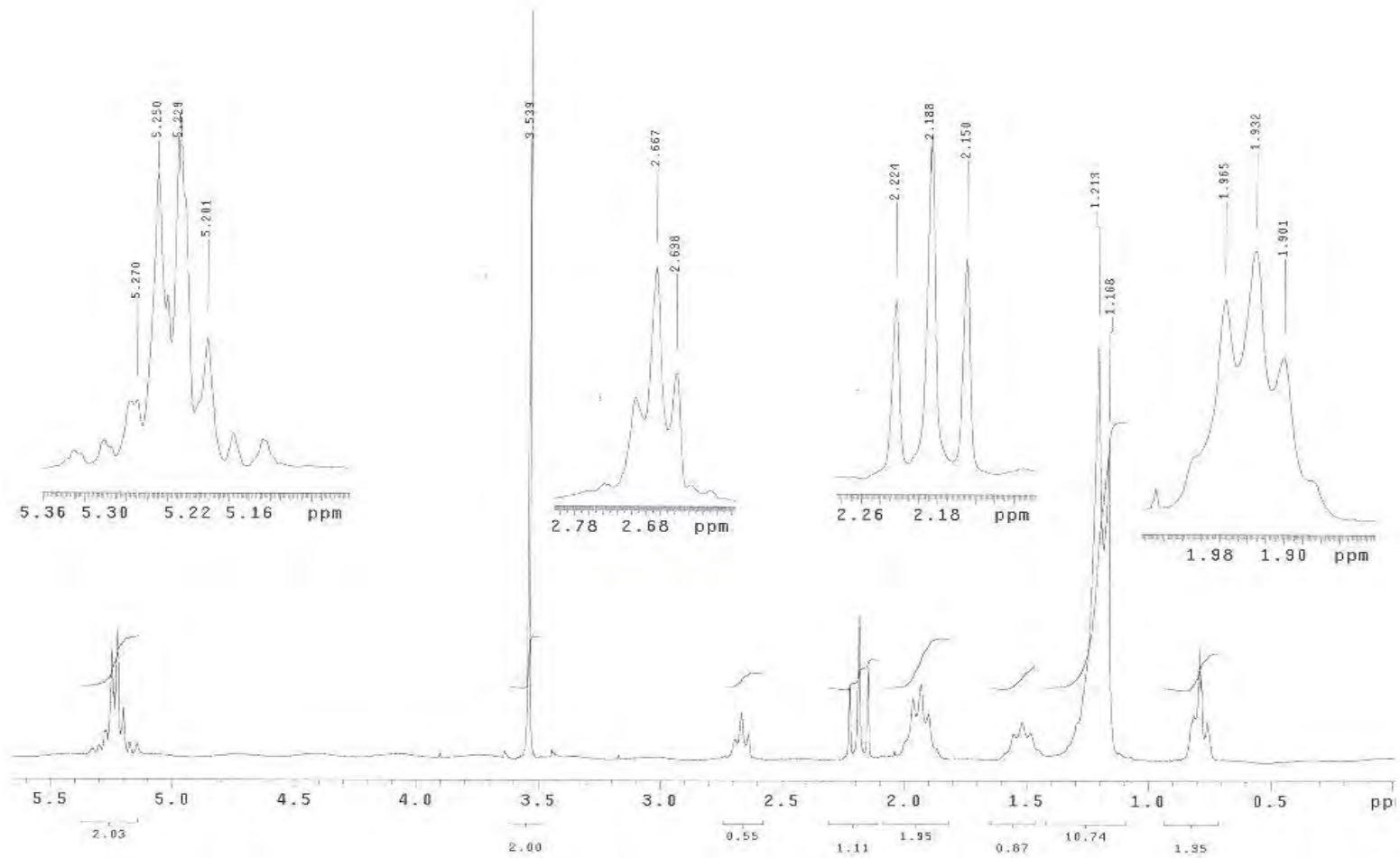


Figura 34. Espectro de biodiesel de aceite de girasol

**Espectro de <sup>1</sup>H RMN de biodiesel preparado a partir de aceite de soya**

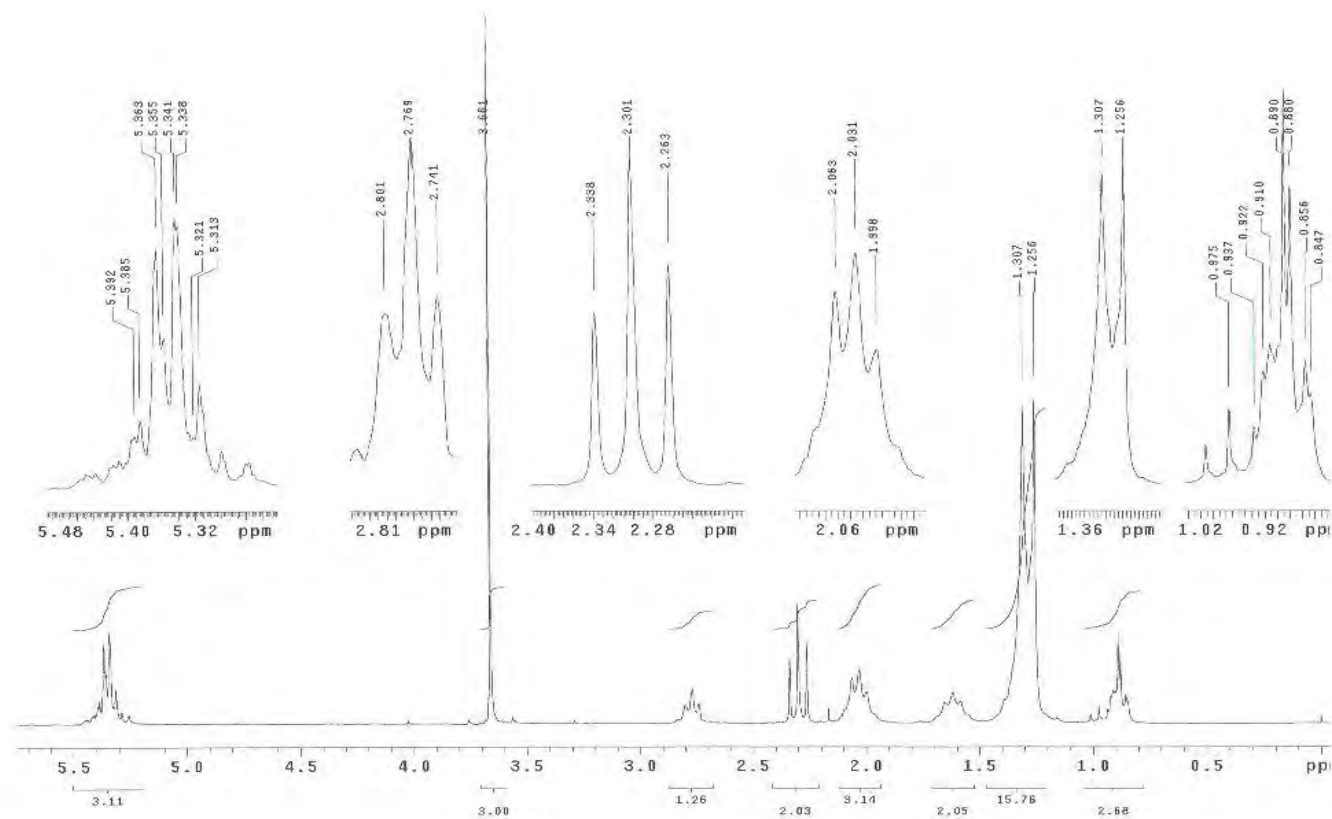


Figura 35. Espectro de biodiesel de aceite de soya

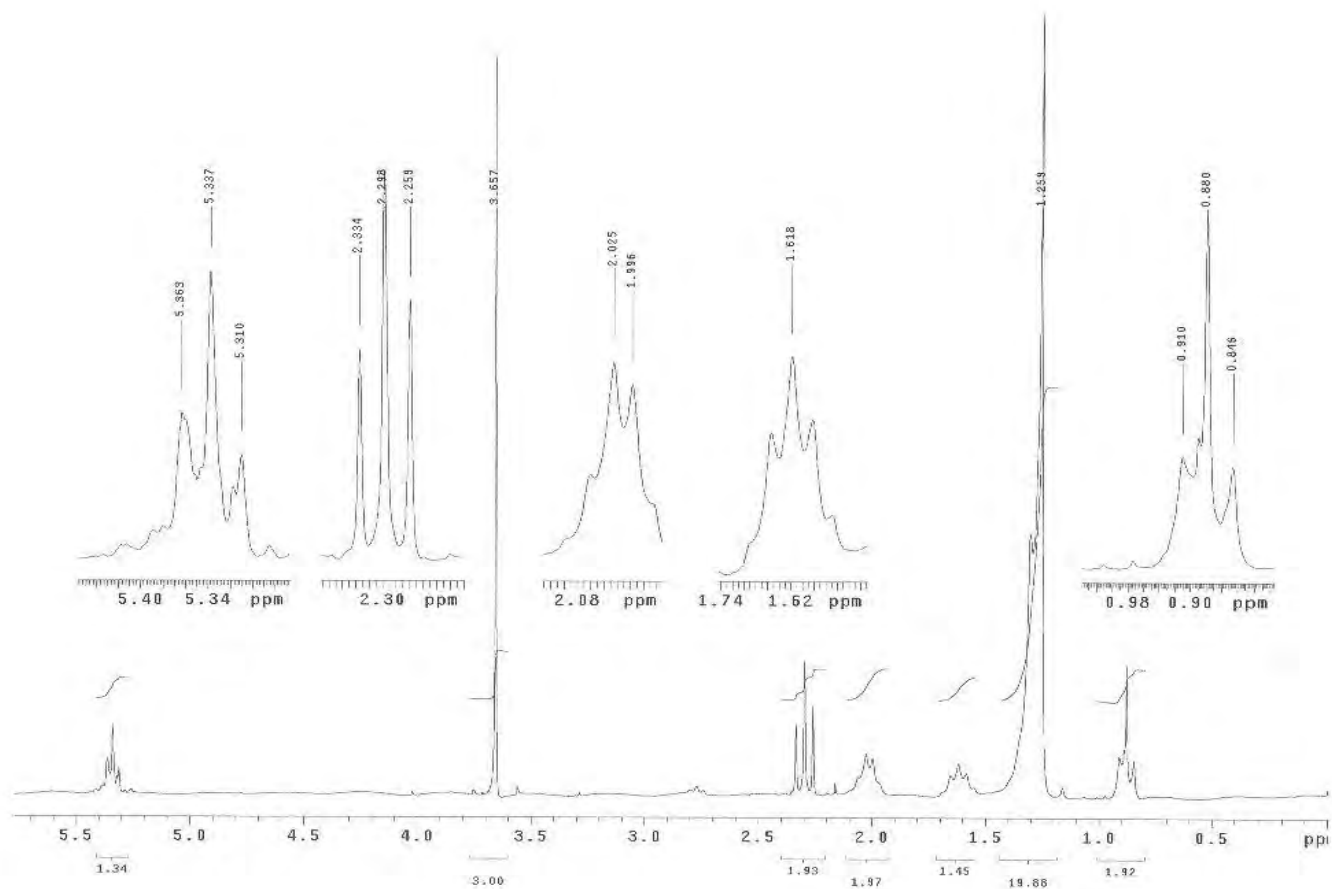
**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de biodiesel preparado a partir de grasa de carnitas**

Figura 36. Espectro de biodiesel de grasa de carnitas

**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de biodiesel preparado a partir de aceite quemado**

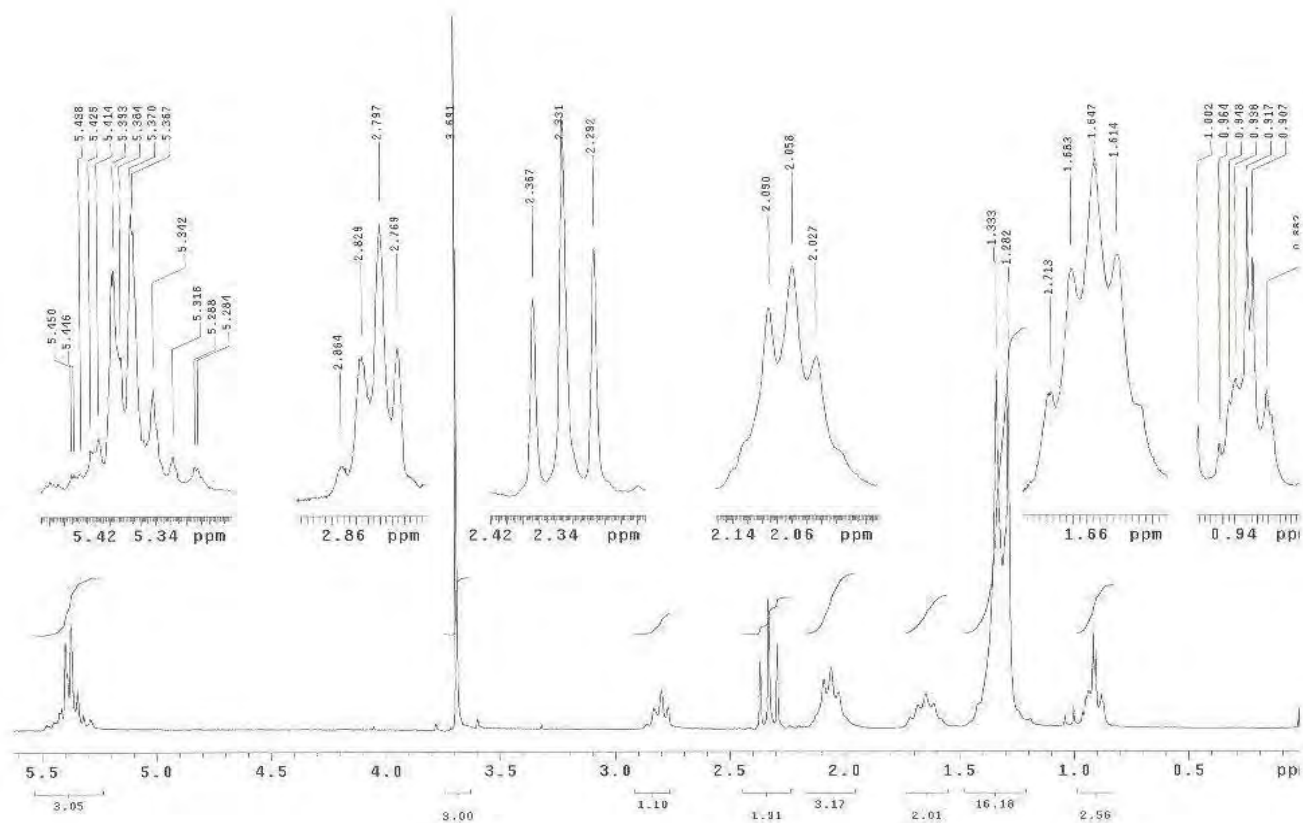


Figura 37. Espectro de biodiesel de aceite quemado (usado)

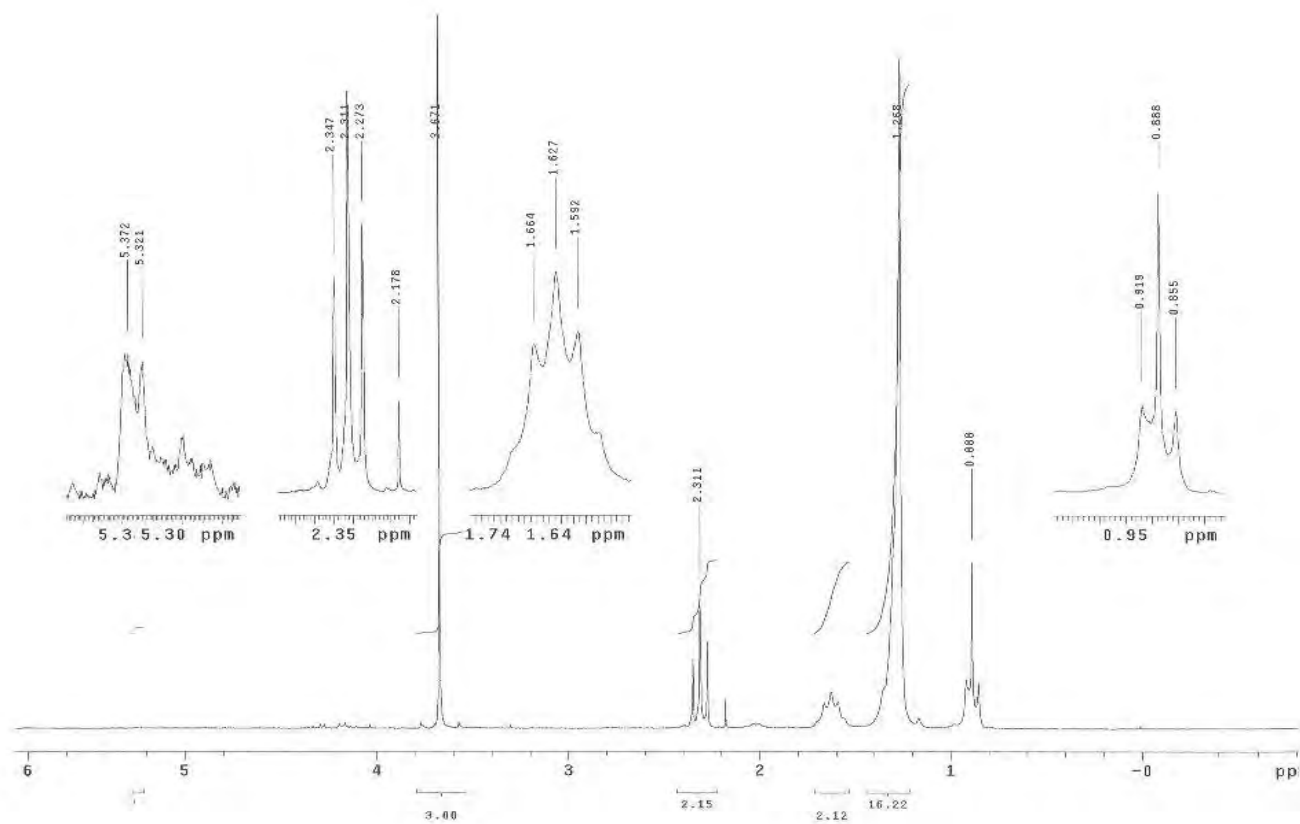
**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de biodiesel preparado a partir de aceite de coco**

Figura 38. Espectro de biodiesel de aceite de coco

## 7. Discusión de Resultados

### **7.1 Esterificación**

#### **7.1.1 Puesta a punto la metodología de pruebas preliminares realizadas en el laboratorio**

En el cromatograma de estándar mostrado en la Figura 18 podemos ver que el pico de metil oleato tiene un tiempo de retención alrededor de 51 minutos, lo que nos ayuda a identificar este mismo compuesto en el cromatograma de productos. También se puede observar la señal del ácido oleico en reactivos, la cual se hace más tenue en el cromatograma de productos, lo que significa que hubo reacción. A partir de la comparación de las áreas presentes en el cromatograma de reactivos para el ácido oleico y las áreas presentes en el mismo tiempo de retención, para el cromatograma de productos se obtiene una conversión de 93.6%, lo que los resultados obtenidos con ambos métodos son muy similares. El método de titulación de AGL es más rápido y se puede realizar en menos de un minuto, por lo cual se decidió usar esa determinación para las distintas condiciones de reacción de esterificación.

---

---

### 7.1.2 Efecto de diferentes variables

#### Efecto del tiempo de reacción

En la Figura 19 se observa que la mayor conversión para la esterificación del ácido oleico se logra a tiempos mayores de 800 minutos, también se puede observar que los valores de conversión van aumentando conforme aumenta el tiempo de reacción. Sin embargo, para 960 minutos tenemos una diferencia de 13% con respecto al tiempo de media hora, lo que significa que a pesar de aumentar el tiempo de reacción en casi 10 veces, la conversión aumentó muy poco, a diferencia de los tiempos antes de 90 minutos en los cuales el incremento de la conversión es más considerable. Por lo tanto, los experimentos subsecuentes fueron realizados utilizando el tiempo de reacción de 90 minutos.

#### Relación molar ácido oleico/MeOH

En la Figura 20 podemos ver que estas conversiones fueron obtenidas a tiempos de reacción de 90 minutos en cada uno de los experimentos. Se observa que con la relación molar AO:MeOH 1:10 se obtuvo una conversión de 94%, lo que se puede atribuir al exceso de alcohol. Sin embargo, el problema es que el metanol sobrante de la reacción, solo puede ser recuperado por destilación, lo que implicaría un gasto de energía alto, lo cual le aumentaría el costo al biodiesel. Con la relación 1:2 se obtiene una conversión del 70%, la cual es suficiente para que el %AGL se encuentre por debajo del 5% que, para el efecto de la transesterificación, es adecuado.



## Efecto de la naturaleza del alcohol

En la Figura 21 se observa para los alcoholes lineales que, entre mayor es la cadena de cada alcohol, mayor es la conversión. Esto se debe a que una cadena más larga en el alcohol vuelve más básico el oxígeno de su grupo OH, lo que vuelve más factible el ataque al carbocatión que se genera por el ataque del ácido (catalizador) al AGL, por lo cual el butanol es el alcohol que resulta en una mayor conversión de AO en el proceso de esterificación.

La comparación de los resultados obtenidos con los alcoholes lineales y ramificados (n-propanol e iso-propanol, n-butanol y tert-butanol) muestra que la velocidad de la reacción depende, principalmente, del impedimento estérico entre el alcohol y el ácido (a medida que éste aumenta, disminuye la velocidad y el rendimiento en la formación del éster) [37,38]. Los alcoholes ramificados como el iso-propanol y el tert-butanol resultan en conversiones de AO pequeñas.

En la Figura 22 se observan los tiempos de retención de cada éster formado para cada alcohol. Es notable que en cada gráfica el pico del ácido oleico marcado con una línea punteada, es cada vez más pequeño debido a que hubo reacción, y en el caso del n-butanol éste es casi nulo.

Es notable apreciar que entre mayor es el tamaño de la cadena del alcohol, el tiempo de retención del éster correspondiente también es mayor.

En la Figura 23 se puede observar que para cada isómero la señal del ácido oleico es más grande que en el caso de los alcoholes lineales, y el pico del éster es más pequeño debido a que la conversión de AO fue menor. Este resultado indica que, a pesar de que el aumento de la ramificación de la cadena relacionada al grupo OH vuelve al oxígeno más básico, el impedimento estérico que genera la cadena del alcohol tiene mayor efecto sobre la cinética de la reacción.

### **Variación de la cantidad de catalizador**

En la Figura 24 se muestra la variación de la cantidad del catalizador la cual se llevó a cabo disminuyendo en 50% y 75% cantidad inicial. Se esperaba que esta disminución en la cantidad de catalizador resultara en una disminución proporcional de AO pero no fue así. Esto puede deberse al hecho que el AO lleva a cabo una auto catálisis, por lo cual la conversión de AO no fue consistente con las disminuciones de concentración de  $H_2SO_4$  y a pesar de que estas concentraciones fueron bajas, los rendimientos fueron más altos de lo que se esperaba.

### **Efecto de la naturaleza del catalizador**

En la Figura 25 se muestra que el  $H_2SO_4$  presenta mayor conversión que el  $H_3PO_4$ , sin embargo, en la Tabla 11 nos muestra que el ácido fosfomolibdico (HPMo), al ser ácido más fuerte que el sulfúrico y por supuesto más ácido que el fosfórico, presenta una actividad catalítica mayor por mol de catalizador.

### Efecto de la temperatura y cálculo de la energía de activación

En la Figura 26 observamos que la energía de activación obtenida de este experimento (6.45kJ/mol) nos dice que la reacción es muy rápida a bajas temperaturas.

A continuación se muestran las condiciones recomendables para el caso de reacción de esterificación.

Tiempo	90 minutos
Relación Molar	1:2
Alcohol	Metanol
Catalizador	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
w/w de Catalizador	5%

## **7.2 Transesterificación**

### **7.2.1 Prueba de la metodología de transesterificación**

En la Tabla 13 se puede observar que las viscosidades cinemáticas de biodiesel determinadas mediante un viscosímetro Cannon – Fenske bajo las condiciones mencionadas en el Capítulo 4 las cuales cumplen con los valores requeridos por el estándar ASTM.

Con este primer ensayo se comprobó en primer lugar, que la reacción se llevó a cabo correctamente bajo las condiciones propuestas, ya que la viscosidad del biodiesel obtenido, si se compara con la original del aceite, tiene una gran disminución.

Cabe mencionar que la presencia de las moléculas originales de triglicéridos hace al aceite inicial muy viscoso. Para poder usarlo como combustible en motores diesel, ésta debe disminuirse. La transesterificación rompe la molécula del triglicérido produciendo tres moles de monoalquiléster por mol de aceite, lo que lleva a una viscosidad mucho menor.

Comprobado tanto que nuestra metodología de producción de biodiesel, como de lavado y secado del mismo, funcionan y además, que el método de evaluación por medio de la viscosidad funciona, se pudo proceder a modificar las condiciones de reacción con la intención de evaluar el efecto de otras variables experimentales.

## **7.2.2 Efecto de Diferentes Variables en la Transesterificación**

### **Efecto del Catalizador**

Si observamos en la Tabla 14 los resultados obtenidos con ambos catalizadores, muestran que no hay diferencia significativa.

Ambos productos cumplen con los requerimientos del estándar ASTM.

Sin embargo, cuando se utilizó NaOH como catalizador, se presentaron muchos problemas durante la etapa del lavado, ya que se obtuvieron grandes cantidades de jabón y fue difícil separar las fases orgánica y acuosa debido a la formación de emulsiones. Además el NaOH tiene un precio superior al del KOH. Todo lo anterior, lleva a la conclusión que entre los 2 catalizadores evaluados, es más factible usar el hidróxido de potasio.

### **Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción**

Como se muestra en la Figura 27, la temperatura sí tiene un efecto sobre la velocidad de reacción ya que se ve mayor disminución de la viscosidad a distintos tiempos llevando a cabo la reacción a 60 °C que a 22 °C. Pero si analizamos, puede ser más productivo aumentar el tiempo de reacción como en el caso de los 180 min, dado que se obtienen viscosidades muy similares como cuando se aumenta la temperatura de reacción, lo que significaría un gasto energético alto y además, aún así, nos encontraríamos en los límites establecidos por las normas ASTM.

## Efecto del Tiempo y Viscosidad

Como se observa en la Figura 28, la reacción de transesterificación, se lleva a cabo de manera muy rápida, por lo que el tiempo de reacción ideal para una producción grande de biodiesel es 1 hora, pero si queremos asegurar que la reacción llegue a su punto de equilibrio y que la calidad del biodiesel producido sea la mejor, se deberá dar un tiempo de reacción de 3 horas o más.

## Efecto del Alcohol

En la Figura 29 se puede observar que las viscosidades obtenidas al usar el etanol son ligeramente mayores que las que se obtuvieron con el metanol. Probablemente, esto se debe a la diferencia en el tamaño de la molécula del alcohol (etanol es más grande que el metanol). Además de esto, el etanol presenta muchos problemas durante la etapa de lavado de biodiesel, ya que en presencia de agua forma emulsiones que impiden la separación de fases. Otro factor a tomar en cuenta es que el etanol es más caro ya que se tendría que usar etanol anhidro. Por lo que es recomendable usar metanol para poder producir biodiesel.

A continuación se muestran las condiciones recomendables para el caso de reacción de transesterificación.

Temperatura	Ambiente
Tiempo	180 minutos
Relación Molar	1:6
Alcohol	Metanol
Catalizador	KOH
w/w de Catalizador	1%

### **7.3 Aplicación de las metodologías desarrolladas para la obtención de biodiesel a partir de diferentes materias primas**

#### **7.3.1 Caracterización de las materias primas utilizadas**

En la Figura 30 podemos observar las primeras tres columnas las cuales corresponden a los aceites refinados que son las materias primas de bajo contenido de AGL. Las últimas dos columnas corresponden a las materias primas no refinadas de alto contenido de AGL. La grasa de carnitas presentó el mayor contenido de AGL (9%), por lo cual es necesario hacer un tratamiento previo a la obtención de biodiesel, es decir, realizar primero la esterificación con el objetivo de reducir el %AGL. Cabe mencionar que, a pesar de esto, este tipo de materias primas son de nuestro interés debido a la conveniencia de dar uso a estos desechos. En cambio, con los aceites que presentan un bajo contenido de AGL, se puede realizar el tratamiento en una sola etapa es decir, mediante la transesterificación directa. Sin embargo, estos aceites son de mejor calidad y mayor precio (con la excepción del aceite de cocina ya usado). Como se puede observar el uso de aceites de cocina resulta en un incremento del contenido de AGL en ellos debido a la hidrólisis de ésteres a altas temperaturas.

## **Determinación de la Viscosidad y Densidad**

Cabe mencionar que la viscosidad cinemática fue tomada como un primer parámetro para evaluar el rendimiento de la reacción de producción de biodiesel.

La viscosidad absoluta es menor que la cinemática pero no hay una diferencia considerable entre las dos.

### **7.3.2 Caracterización de biodiesel preparado a partir de diferentes aceites**

Si comparamos los resultados obtenidos de la caracterización del biodiesel obtenido a partir de diferentes materias primas (Tabla 16) con las normas ASTM, observamos que en estos casos todos cumplen. La muestra de biodiesel comercial se podría decir que no es de tan buena calidad comparada con el biodiesel que obtuvimos de los diferentes aceites, y en algunos de los parámetros (viscosidad) no cumple con los intervalos que establece la norma ASTM.

Para el caso de la grasa de carnitas (9% AGL), se siguió la metodología de la esterificación ácida y luego transesterificación, es decir, en dos etapas bajo las condiciones mencionadas en las tablas 7 y 8 del Capítulo 4.



Con la esterificación ácida se logró disminuir la cantidad de AGL de 9% a 3.1%.

Una vez que se pudo reducir el %AGL, se realizó la transesterificación, en la que nuevamente se redujo la cantidad e AGL de 3.1% a 0.2%.

Para comparar la calidad del biodiesel obtenido en cada uno de las reacciones realizadas, se consiguió una muestra de biodiesel comercial, que produce la empresa Wimer. Éste se caracterizó y se le determinó la composición al igual que a las diferentes muestras de biodiesel que obtuvimos.

### **7.3.3 Comparación de diferentes biodiesel obtenidos**

En la Figura 32 se muestra la composición del biodiesel preparado de cada uno de los aceites utilizados la cual fue determinada por medio de la técnica de cromatografía de gases, identificando los metil ésteres de diferentes ácidos grasos. Para esto, se utilizaron los estándares de cromatografía, con el fin de determinar el tiempo de retención que estos tienen y poder identificarlos al inyectar la muestra de biodiesel. Se encontró que la composición varía dependiendo de la composición del aceite o grasa utilizado.

También podemos observar claramente que la composición de los ésteres depende del aceite o grasa de origen. Esto afecta los parámetros de las propiedades del biodiesel, mientras mayor cantidad de ésteres ligeros tenga el biodiesel, la viscosidad es menor.

En los cromatogramas de la Figura 33 se puede observar la variación en composición de ésteres entre los distintos biodiesel realizados. Los biodiesel que presentan mayor cantidad de ésteres con tiempo de retención mayor (metil oleato, metil estearato) presentaron una mayor viscosidad como son el caso del biodiesel de girasol, de soya y de carnitas, mientras los que contienen en mayor cantidad los ésteres más ligeros, resultaron con una viscosidad menor. Esto se debe a que los ésteres con mayor tiempo de retención tienen cadenas de carbonos mas largas lo que resulta en una mayor viscosidad.

### **Resonancia Magnética Nuclear**

Las señales de protones de aceite se observaron solo en el caso de biodiesel preparado a partir de aceite de coco. La conversión de aceite a biodiesel en este caso, fue estimada como 93%. Todas las demás muestras mostraron 100% de conversión.

## 8. Conclusiones

En este trabajo se logró poner a punto la metodología para la preparación de biodiesel a partir de diferentes materias primas y fueron definidos el catalizador adecuado y condiciones de reacción.

El biodiesel se puede producir a partir de diferentes materias primas, dentro de las que nosotros utilizamos están: el aceite de girasol, soya, coco, aceite quemado de cocina y grasa de carnitas.

Para seleccionar la ruta adecuada (1 ó 2 etapas) se realizó primero la caracterización de materias primas y se encontró que para los aceites puros se puede realizar la transesterificación directa debido al bajo contenido de AGL, mientras que para la grasa de carnitas, la preparación de biodiesel se realizó en 2 etapas, esterificación-transesterificación debido a su alto contenido de AGL presentes (9)%.

Después se sintetizó el biodiesel y se caracterizó por medio de cromatografía de gases y también por medio de  $^1\text{HRMN}$ , en los que se pudieron determinar la composición del biodiesel obtenido. Se observó que todas las muestras de biodiesel cumplen con especificaciones de las normas ASTM pero hay diferencias en la composición de ésteres, y por consiguiente en la viscosidad de acuerdo a la naturaleza del aceite.

Para el proceso de preparación de biodiesel por dos etapas en la primera etapa se realizó la esterificación de AGL con el objetivo de disminuir su cantidad a menos de 5%, para evitar la formación de jabón durante la reacción de formación de biodiesel por transesterificación. El jabón dificulta la separación de las fases

formadas en la reacción de transesterificación a través de la formación de una emulsión.

Para seguir el curso de reacción de esterificación de AO fue necesario determinar la cantidad de ácido en la mezcla reaccionante. Esta determinación se llevó a cabo por dos métodos de análisis, por cromatografía de gases y por titulación de los AGL. Para el caso de titulación, este método de análisis es mucho más rápido en comparación con la cromatografía de gases, debido a que en el caso de la cromatografía de gases el tiempo de retención del ácido oleico se encuentra aproximadamente por el minuto 51, lo que significa que para la obtención de la conversión es necesario esperar aproximadamente una hora, mientras que con la titulación, es cuestión de minutos además de que es el método estandarizado por ASTM.

Para la reacción de esterificación se estudiaron diferentes variables dentro de las cuales se concluye lo siguiente:

El tiempo de 90 min es suficiente para obtener conversiones deseadas y disminuir el porcentaje de AGL por debajo de 5% en peso.

La relación molar óptima AO:Alcohol es 1:2. El uso de una relación mayor resulta en un gasto mayor debido a la necesidad de separación del alcohol tomado en exceso.

Los alcoholes como el propanol y otros de cadena más larga que el metanol, ayudan a obtener una conversión mayor, pero tienen un precio mayor. Por lo tanto, metanol parece un alcohol adecuado para ambas reacciones esterificación y transesterificación.

La concentración de 5% w/w. del catalizadores ( $H_2SO_4$ ) es apropiada debido a que es baja y al terminar la reacción el catalizador puede ser eliminado, neutralizando y causando así un menor impacto al medio ambiente.

Además de ácido sulfúrico, fueron probados otros catalizadores (HPMo y ácido fosfórico). La actividad catalítica del HPMo es muy notable debido a que la cantidad que se agregó de éste a la reacción, solo fue 1% en peso y se obtuvo una conversión muy alta, por lo cual si se agregara la cantidad equivalente a 5% en peso como se hizo en el caso del ácido sulfúrico, la conversión sería mucho más alta. Sin embargo, este catalizador tiene la desventaja de ser muy caro. En el caso del ácido fosfórico, la actividad catalítica es menor que la obtenida con otros catalizadores, lo cual nos lleva a descartarlo por completo. Este resultado puede deberse a que el ácido fosfórico es el ácido más débil entre todos los catalizadores evaluados.

En el caso de la reacción de transesterificación, fueron evaluados diferentes aceites vegetales y grasas animales dentro de las cuales se concluye lo siguiente:

De acuerdo a nuestros resultados la reacción de transesterificación se puede realizar a  $T=amb$  y 180 min o se puede aumentar la temperatura disminuyendo el tiempo de reacción hasta 90 min.

El uso de una relación molar aceite : alcohol mayor de 1:6 parece no ser necesario cuando se usa un catalizador básico.

Al utilizar etanol y metanol en los experimentos realizados, se pudo observar que el uso de etanol resulta más complicado, ya que se formaban emulsiones lo que dificultaba la separación de fases. Por lo que resulta más viable el uso de metanol además de que tiene un menor costo.

Al utilizar diferentes catalizadores (KOH y NaOH) se pudo ver la ventaja que KOH tiene sobre el NaOH. El uso de sosa resulta en algunas dificultades al realizar los lavados ya que se forma jabón en gran cantidad. Por otro lado el KOH, tiene ventajas adicionales ya que es que es más barato que el NaOH.

Para el caso de la transesterificación, se optó por utilizar una cantidad pequeña del catalizador básico (1% en peso). No fue necesario incrementar esta cantidad ya que esto también generaría un gasto mayor.

Se realizó la caracterización de las materias primas (valor ácido, viscosidad, densidad y %FFA), con el objetivo de determinar la metodología experimental a seguir para obtener el biodiesel. Todos los aceites puros mostraron valores bajos de %AGL (Entre 0.07% y 0.22% de AGL) y los aceites de coco y grasa de carnitas mostraron acidez más alta (3% coco y 9% grasa de carnitas).

Para los aceites puros y refinados se puede realizar la transesterificación de manera directa. En el caso de aceites o grasas usadas el %FFA es alto y se requiere esterificar antes de la transesterificación para evitar la formación de jabones y pérdida de materia prima.

Se obtuvieron muestras de biodiesel partiendo diferentes materias primas, se determinó su composición (Cromatografía de Gases), viscosidad, densidad, número ácido y %FFA, y se realizó la comparación con el biodiesel comercial de marca Wimer. Se encontró que todas las muestras de biodiesel obtenidas cumplen con las especificaciones de la ASTM.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Disponible en <http://www.pemex.com>
- [2]. Disponible en <http://www.sener.gob.mx>
- [3]. El medio ambiente en México 2005: Resumen. SEMARNAT.
- [4]. Biocarburantes líquidos: Biodiesel y Bioetanol. Informe de Vigilancia Tecnológica.
- [5]. Fundación Mexicana para la investigación Agropecuaria y Forestal, A. C. Plan de negocio.
- [6]. A.Louwrier, Biodiesel: Tomorrows Liquid Gold. *Biologist* 45 (1998), pp. 17-21.
- [7]. Disponible en <http://www.hhh.umn.edu/img/assets/24452/Naveen%20Kumar%20-%20October%2024%202006.ppt>
- [8]. Castro Paula. Opciones para la Producción y Usos del Biodiesel en el Perú. *Soluciones Prácticas*. Libro 51.
- [9]. ASTM Designation: PS 121-99, Goering, W. Scwab, J. Daugherty, H. Pryde and J.
- [10]. ASTM D65751 – 07 A Specification for Biodiesel (B100).
- [11]. Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters. Peterson C. University of Idaho 1994.
- [12]. A.W. Schwab, M.O. Bagby and B. Freedman, Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetables Oils. *Fuel* 66 (1987).
- [13]. **“Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México”** 2006.SENER.
- [14]. Disponible en <http://www.epa.gov>
- [15]. Fangrui Ma, Milford A. Hanna. Biodiesel Production: a Review. *Bioresource Technology* 70 (1999).
- [16]. Lawson H. Aceites y Grasas Alimentarios – Tecnología, Utilización y Nutrición. Zaragoza, Acribia 1994.



- [17]. Bailey A. Aceites y Grasas Industriales. Buenos Aires, Argentina, Reverte. 1951.
- [18]. Mc Murry, Química Orgánica. Quinta Edición. Thompson Editores. 2000.
- [19]. Yijun Liu. et.al. Effect of Water on Sulfuric Acid Catalyzed Esterification. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical 245(2006)132-140.
- [20]. Ayhan Demirbas. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. Energy Conversion and Management xxx (2007).
- [21]. Ayhan Demirbas. Biodiesel Production from Vegetables Oil Via Catalytic and non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods.
- [22]. Naoko Ellis, Feng Guan, Tim Chen, Conrad Poon. Monitorind Biodiesel Production (Transesterification) Using in Situ viscosimeter. Chemical Engineering Journal (2007).
- [23]. Disponible en <http://www.quimicaorganica.net>
- [24]. L.C. Meher, D.Vidya Sagar, S.N. Naik. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification -a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006) 248-268.
- [25]. Schuchardta, U., Serchelia, R., and Vargas, R. M., **"Transesterification of Vegetable Oils: a Review".**, Scielo, J. Braz. Chem. Soc., 9, 199-210, (1998).
- [26]. Tun H R. Obtención de Biodiesel a Partir del Aceite de Coco.
- [27]. **Morrison and Boyd.**, **"Química Orgánica".**, 5/e, Pearson Educación, 860 – 869, (1998).

- [28]. Shailendra Sinha, Avinash Kumar Agarwal, Sanjeev Garg. Biodiesel Development from Rice Bran Oil: Transesterification Process Optimization and Fuel Characterization. Energy Conversion and Management (2007)
- [29]. ASTM D5555-95, Standard Test Method for Determination of Free Fatty Acids, Annual Book of Standards, mayo 1995.
- [30]. Adecuación Tecnológica de la Obtención de Biodiesel. La Paz – Bolivia 2007
- [31]. Titipong Issariyakul, Mangesh G. Kulkarni, Lekha C. Meher, Ajay K. Dalai, Narendra N. Bakhsi, Biodiesel Production form Mixtures of Canola Oil and Used Cooking Oil, Chemical Engineering Journal (2007), doi: 10.1016/j.cej.2007.09.008
- [32]. Skoog Douglas A, Holler F. James, Nieman Timothy A, Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición, Mc Graw Hill. pp 481.
- [33]. Gerhard Knothe, Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ARS, USDA, NCAUR, Peoria, Illinois 61604.