



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

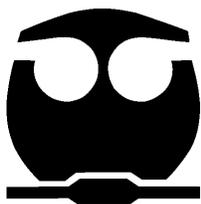
**ESTUDIO DE LA CATÁLISIS ALCALINA PARA LA OBTENCIÓN DE  
BIODIESEL, UTILIZANDO LIOH Y LA COMBINACIÓN NAOH CON  
UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO**

*TESIS*

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MIGUEL ANGEL AYONA ARGUETA**



**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:** Profesor: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA

**VOCAL:** Profesor: MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO

**SECRETARIO:** Profesor: RAMIRO EUGENIO DOMINGUEZ DANACHE

**1er. SUPLENTE:** Profesor: ALMA MIRIAM NOVELO TORRES

**2° SUPLENTE:** Profesor: JUVENAL FLORES DE LA ROSA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** INSTITUTO DE QUÍMICA,  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

**ASESOR DEL TEMA:** DR. MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO

**SUSTENTANTE:** MIGUEL ANGEL AYONA ARGUETA

## **Agradecimientos**

*A Dios por estar siempre conmigo.*

*A mi padre y madre sin cuyo amor y apoyo este trabajo no sería posible.*

*A Paola que me motiva, ayuda y acompaña en las buenas y en malas.*

*A mis hermanos Lupe, Armando y Alex cuya compañía siempre es entrañable.*

*Al Dr. Manuel Rubio por su apoyo y paciencia.*

*A mis compañeros de generación de los que aprendí mucho.*

*A mis profesores cuya orientación siempre fue muy valiosa.*

## INDICE

<b>1</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
3.1	PROPIEDADES DEL BIODIESEL .....	8
3.2	VENTAJAS DEL USO DEL BIODIESEL .....	11
3.3	DESVENTAJAS DEL BIODIESEL.....	12
3.4	EL BIODIESEL DENTRO DE UNA POLÍTICA SUSTENTABLE .....	14
<b>4</b>	<b>VÍAS CATALÍTICAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL .....</b>	<b>17</b>
4.1	CATÁLISIS PARA ESTERIFICACIÓN.....	17
4.2	CATÁLISIS BÁSICA PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN.....	19
4.3	CATÁLISIS ÁCIDA .....	22
<b>5</b>	<b>DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
5.1	CATÁLISIS BÁSICA UTILIZANDO LIOH .....	24
5.2	CATÁLISIS COMBINADA.....	25
5.3	MÉTODO DE ANÁLISIS.....	26
<b>6</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>28</b>
6.1	CATALIZADOR HETEROGÉNEO.....	28
6.2	ACEITE DE GIRASOL (HELIANTHUS ANNUUS).....	32
6.3	CATÁLISIS BÁSICA.....	33
6.4	CATÁLISIS COMBINADA .....	33
<b>7</b>	<b>DISCUSIÓN .....</b>	<b>38</b>
7.1	CATÁLISIS BÁSICA.....	38
7.2	CATÁLISIS COMBINADA.....	39
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>40</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>42</b>



## **1 Objetivo.**

Determinar dentro de los diversos factores que afectan la rapidez de reacción, el catalizador que interviene positivamente en la reacción de transesterificación de glicéridos para la obtención del biodiesel. Con este estudio se plantea una alternativa a la demanda creciente de energéticos que experimenta el país.

## **2 Justificación**

Lo limitado de los combustibles de origen fósil aunado a la dependencia tecnológica de los mismos, plantea el desarrollo de tecnologías no solo enfocadas a la optimización en el uso de los mismos sino también en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas.

A lo largo de la historia el humano se ha adaptado habilitando las materias primas a su alcance, ello con el fin de solventar sus necesidades materiales y energéticas.

No es sino hasta la revolución industrial y principalmente a inicios del siglo XX que la dependencia de los combustibles fósiles ha alcanzado un crecimiento extraordinario debido a la demanda masiva de energía. Esta dependencia pone en riesgo la estabilidad de regiones enteras al generarse las confrontaciones derivadas de la satisfacción de la necesidad energética.

La yuxtaposición entre una creciente demanda y una disponibilidad limitada provoca una tensión que tiene repercusiones económicas, ambientales, sociales y políticas. De ahí que diversos gobiernos han implantado programas para diversificar la disposición de las fuentes energéticas. En México este rubro ha sido considerado con la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos aprobada por el Congreso en 2007. Es indudable que la solución para los problemas de abastecimiento de combustibles y los

originados por el uso de los mismos pueden solucionarse con el uso de ciertas fuentes que tienen como característica principal que son renovables dentro de un ciclo elemental, se puede aprovechar así la energía disponible en una región en específico sin afectar el ciclo de manera importante.

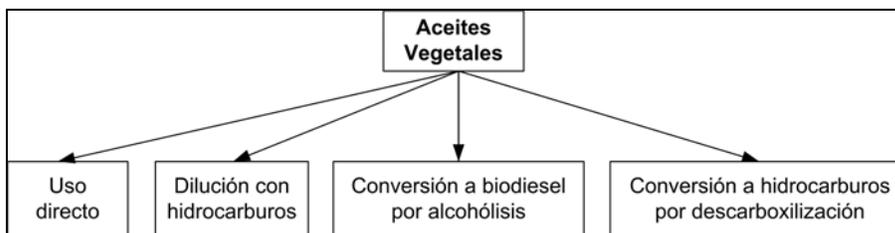
El factor ambiental tiene un peso importante debido a que el uso de combustibles fósiles contribuye al descenso de la calidad del aire, que a su vez repercute a la salud de la población en general. Una de las principales características negativas dentro del enfoque ambiental del uso y obtención de los combustibles fósiles es que al realizarse las transformaciones químicas de la que se extrae la energía generan compuestos que de acuerdo a su naturaleza se difunden y fijan al medio, provocando reacciones indeseables, y que de acuerdo a su concentración y naturaleza química pueden ser muy nocivas. Es precisamente con respecto a este criterio que la utilización de otras fuentes de energía estimula la generación de alternativas viables. Estas alternativas aunque satisfacen el criterio antes señalado deben ajustarse también a otros, como son los factores económicos, que dependiendo de las condiciones existentes determinan la viabilidad de las mismas. Sin embargo en los últimos años la disponibilidad de combustibles fósiles y las normativas ambientales sobre todo en el rubro de gases de efecto invernadero, son cada vez más estrictas, promoviendo el desarrollo y aplicación de tecnologías encaminadas a obtener energía de fuentes alternativas. Tan sólo en México el crecimiento de emisiones anuales en el 2007 fue del 4.3% uno de los más altos en el mundo [8]. La sustitución de los combustibles fósiles por fuentes alternativas aunque no realizable actualmente, promete llegar a realizarse en el largo plazo, con la ventaja de ajustarse a la disponibilidad de la materia prima en una región determinada.

### 3 Introducción

En la actualidad alrededor del 98% del transporte depende del petróleo, hecho que suscita su importancia como factor estratégico para el desarrollo económico. Si tomamos en cuenta el incremento en el parque vehicular, el efecto ambiental que provoca la combustión de los derivados del petróleo, empieza a ocupar parte de las políticas gubernamentales enfocadas a reducir en lo posible las emisiones que anualmente se registran. Dentro de las diferentes alternativas para la obtención de energía se encuentra la utilización de biocombustibles, los cuales -dependiendo del tipo de motor que los emplea- se organizan en dos grandes grupos:

- Bioalcoholes y sus derivados (motores a gasolina)
- Aceites vegetales y sus derivados (motores a diesel)

Cabe señalar que el uso de los biocombustibles no se limita al rubro de los motores pudiéndose utilizar también en sistemas de calefacción. Ambos grupos de biocombustibles se engloban dentro de las conversiones bioquímicas de la biomasa. La figura (1) muestra las posibilidades en el uso de los aceites vegetales como combustible.



**Figura 1.** Uso de aceites vegetales como alternativa energética a los combustibles fósiles. [17]

Como se presenta en la figura anterior, dentro del grupo de los aceites vegetales, se encuentra el biodiesel cuya obtención se logra a través de transformaciones químicas. No sólo se pueden usar aceites sino también

grasas que se encuentran en los tejidos celulares de origen animal. En este caso se debe recalcar que el éxito a corto y mediano plazo en el uso de biocombustibles, dependerá de las adecuaciones a realizarse en motores estándar, dichas modificaciones no deben ser relevantes ya que representaría un costo adicional importante.

El uso de aceites directamente como combustibles encuentra una limitante en la viscosidad de los mismos, unas 10 veces mayor que la del diesel normalmente usado, por ello es necesaria una transformación de la materia prima para que pueda utilizarse con las mínimas modificaciones.

Ello encuentra respuesta a través de una reacción química, en el caso de los aceites se consigue a partir de la transesterificación de un ácido graso contenido en la materia prima, con un alcohol de bajo peso molecular, generalmente metanol o etanol.

Al combustible así obtenido se le conoce comúnmente como biodiesel, que de acuerdo a la definición de ASTM comprende “el éster monoalquílico de la cadena larga de ácidos grasos, derivados de recursos renovables para utilizarlos en motores de ignición por compresión o en calderas de calefacción”.

El biodiesel obtenido tiene la ventaja de representar un mínimo de cambios en los motores a diesel y en la infraestructura actual que se ocupa para el diesel de petróleo [8].

Dentro de los combustibles alternativos, el biodiesel es el único en cumplir con los requisitos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de America (EPA por sus siglas en ingles) bajo la Sección 211(6) de “Clean Air Act”.

La producción de combustible vía transesterificación de ácidos grasos presentes en aceites y grasas se viene desarrollando desde principios del siglo pasado. Es hasta 1986 que se estudia de manera formal la cinética química de la transesterificación, los estudios posteriores de la reacción se realizan con respecto a una vía catalítica en específico (alcalina o ácida) o también los procesos no catalíticos como la transesterificación supercrítica con alcohol (metanol, etanol, 1-propanol o 1-butanol).

Las características del biodiesel dependen de los ácidos grasos presentes en los aceites o grasas que como materia prima se utilicen en su elaboración, ejemplo de la diversidad cualitativa y cuantitativa de los ácidos se muestra en la tabla (1).

Dado su origen biológico, los ácidos grasos naturales siempre tienen un número de carbonos par como resultado de la biosíntesis que los origina. Asimismo en algunos se presentan uno o más enlaces dobles que dan lugar a la división de ácidos grasos saturados y no saturados (insaturados). Como características propias tienen:

- Presentan un grupo polar en la cadena de grasa ( $\text{C}-\text{OH}$ )
- Isómeros de situación con respecto al doble enlace tipo cis-trans
- Presentan comúnmente tri-esterificación y pueden ser homo ó hetero glicéridos según los radicales ácido unidos a una misma molécula de glicerina.

Los ácidos más comunes en aceites y grasas son el palmítico, oleico y linoleico.

<b>Tabla 1. Composiciones típicas de ácido graso de aceites vegetales y grasas animales [11].</b>								
	Composición de ácido graso, %masa							
Ácido graso*	Mirístico 14:00	Palmítico 16:00	Palmitoléico 16:01	Esteárico 18:00	Oleico 18:01	Linoleico 18:02	Linolénico 18:03	% de saturación
Aceite de colza		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2	4.4
Aceite de oliva virgen		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6	12.6
Aceite de girasol		6.0		4.2	18.7	69.3		10.2
Aceite de cártamo		5.2		2.2	76.3	16.2		7.4
Aceite de soya	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2	15.5
Aceite de palma	1.2	47.9		4.2	37	9.1	0.3	53.3
Grasa blanca		23.3	3.5	11.0	47.1	11	1.0	37.8
Grasa de aves		22.2	8.4	5.1	42.3	19.3	1.0	35.7
Manteca de cerdo	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4	34.6
Sebo comestible	4.8	28.4		14.8	44.6	2.7		52
Grasa amarilla	2.4	23.2	3.8	13.0	44.3	7.0	0.7	38.6
Grasa café	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	37.0

\* Para representar los ácidos grasos se considera la siguiente convención que consta de dos números con dos dígitos cada uno, separados por ":".Ejemplo 14:00, el 14 es el número de átomos de carbono que contiene la cadena alifática (14) y el (00) el número de dobles enlaces que presenta.

### 3.1 Propiedades del Biodiesel

Las diferencias entre las características del biodiesel y diesel se muestran en la siguiente tabla de comparación.

<b>Propiedad</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Diesel</b>
Gravedad específica (kg/L)	0.87-0.89	0.84-0.86
Número de cetano	46-70	47-55
Punto de turbiedad (K)	262-289	256-265
Punto de escurrimiento (K)	258-286	237-243
Punto de inflamación (K)	408-423	325-350
Punto de ebullición (K)	588-623	453-613
Viscosidad cinemática a 40°C	4.0-6.0	1.3-4.1
Poder calorífico (mínimo) MJ/kg	37.5	42.4
Poder calorífico (máximo) MJ/kg	39.3-39.8	45.3-46.7
% Peso Azufre	0.0000-0.0024	0.04-0.01 <sup>1</sup>
% Peso Cenizas	0.002-0.01	0.06-0.01
% Peso Carbono	77	87
% Peso Hidrogeno	12	13
% Peso Oxigeno	11	0
% Volumen de agua y sedimentos	0.05 máx.	0.05 máx.
Número de yodo	60-135	-

Los rangos en los valores de las propiedades del biodiesel son resultado de la diversidad de fuentes de materia prima y procesos para la obtención del biodiesel. Dentro de las características que se pueden ver afectadas por las

<sup>1</sup> Como valor máximo permitido 0.05 %

grasas o aceites utilizados como materia prima, están el número de cetano, el flujo frío, la estabilidad, las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores, etc.

Dentro de la variedad de aceites y grasas encontramos:

- Grasas animales: sebo comestible y no comestible, manteca de cerdo, grasa blanca, grasa amarilla, grasa de aves de corral y los aceites de pescado.
- Aceites vegetales: soya, maíz, canola, girasol, algodón, colza, palma, coco, cacahuate, olivo, e incluso algas, hongos, bacterias y levaduras.
- Grasas recicladas: aceites de cocina usados (domésticos o comerciales).

La química de estos diferentes compuestos es muy similar, dado que cada molécula de grasa o aceite se compone de una molécula de glicerina con tres carbonos que forman un enlace con tres cadenas de ácidos grasos. En las grasas recicladas, los ácidos grasos se encuentran también en su forma libre en porcentajes mayores al 15% en peso. Son estos ácidos los que reaccionan con el alcohol para formar un éster alquílico y glicerina. Algunas de las cadenas de ácidos grasos son las que determinan las características del biodiesel, sobre todo el grado de saturación de éstos, como se muestra en la Tabla 3.

<b>Tabla 3. Características del biodiesel con respecto a la materia prima utilizada [23].</b>			
Ácido graso	Saturado	Mono-insaturado	Poli-insaturado
	12:0, 14:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0	16:1, 18:1, 20:1, 22:1	18:2, 18:3
Número de Cetano	Alto	Medio	Bajo
Punto de turbiedad	Alto	Medio	Bajo
Estabilidad	Alto	Medio	Bajo

De acuerdo a la Tabla 3, lo más recomendable sería utilizar grasas y aceites mono-insaturados como materia prima para la obtención del biodiesel.

Otra diferencia existente entre el biodiesel y el diesel de petróleo, es el referente a las emisiones derivadas de su combustión. Se puede realizar una comparación entre ambos combustibles, midiendo diversos parámetros de las emisiones –monóxido de carbono, material particulado, gases tóxicos- de un motor a diesel que opere con cada combustible. En la Tabla 4 se observa que, a excepción de los óxidos de nitrógeno, los parámetros muestran un decremento porcentual, utilizando biodiesel puro o mezclado como combustible, tomando como referencia las emisiones del motor cuando opera con diesel de petróleo.

<b>Tabla 4. Comparativo de % de las emisiones de combustión de Biodiesel B100<sup>2</sup> y una mezcla B20<sup>3</sup> con respecto al diesel de petróleo [11].</b>		
	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Monóxido de carbono	-48	-12
Hidrocarburos totales sin quemar.	-67	-20
Material particulado	-47	-12
Óxidos de nitrógeno	+10	+2
Sulfatos	-100	-20
Gases tóxicos	-60 a -90	-12 a -20
Compuestos mutagénicos	-80 a -90	-20

<sup>2</sup> Cuando el biodiesel no se encuentra en ninguna mezcla con otro combustible se le denomina B100.

<sup>3</sup> En este caso se trata de una mezcla Diesel-Biodiesel en una proporción 80-20 %, a esta mezcla se le denomina B20.

### **3.2 Ventajas del uso del biodiesel**

Se pueden mencionar las siguientes ventajas técnicas del biodiesel podemos mencionar:

- Prolonga la vida del motor y reduce la necesidad de mantenimiento dado que el biodiesel tiene una mejor calidad lubricante que el diesel de petróleo. Se han hecho estudios donde se comprueba una reducción en el desgaste de ciertas partes del motor lo que aumenta su vida útil [23].
- Es más seguro de manejar, siendo menos tóxico y con un tiempo de biodegradación mucho menor que el diesel de petróleo. Cuenta con un punto de inflamación más alto (aunque este último puede verse afectado por los residuos de metanol o etanol presentes en el biodiesel).
- Se reducen las emisiones de ciertos compuestos nocivos en la combustión a comparación del diesel de petróleo (Ver Tabla 4). Se puede hablar de una emisión neta de CO<sub>2</sub> amortiguada con el ciclo del carbono, aportando una reducción neta del 78% y de un 15.66% cuando se utiliza en una mezcla B20. Se han reportado disminuciones lineales de la emisión de CO<sub>2</sub> con respecto al porcentaje de biodiesel presente en mezclas con diesel [1]. Se reduce asimismo el material particulado y los hidrocarburos sin quemar debido a su contenido de oxígeno, que contribuye a una combustión más completa del combustible con respecto al diesel de petróleo. Se reducen los compuestos emitidos de la combustión asociados al uso del diesel y que son tóxicos o se sospecha que causan cáncer.
- Actúa como disolvente de residuos en el tanque de combustible evitando la acumulación de materia orgánica en tuberías de alimentación y en los cilindros de combustión.
- Disminuye la dependencia del petróleo, adecuándose a los recursos disponibles en una región.
- No requiere de tecnologías especiales para su combustión y almacenamiento las cuales pueden ser las mismas que para el diesel de

petróleo. En el caso de México la infraestructura actual que se utiliza para el diesel puede utilizarse para el biodiesel.

### **3.3 Desventajas del biodiesel.**

Dentro de las desventajas asignables al uso de biodiesel se pueden mencionar:

- Características menos favorables para el flujo frío comparado con el diesel de petróleo. Dado que presenta congelamiento o gelificación a bajas temperaturas lo cual puede provocar obstrucciones en filtros o fallas en el bombeo del depósito de combustible al motor.
- Densidad de energía reducida. Un 8% menos energía por litro que el diesel y en una mezcla de B20 un 1% a 2% menos, lo que conlleva un aumento en el consumo de combustible para mantener una potencia en el motor equivalente a la del diesel.
- Degradación del combustible bajo almacenaje, por períodos prolongados, debido a, la presencia de ácidos grasos libres, reacciones de oxidación y polimerización que puede contribuir a un aumento de la viscosidad.
- Se observa un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), se han reportado incrementos lineales de las emisiones con respecto a al porcentaje de biodiesel presente en mezclas con diesel [1]. Esto no se relaciona con el contenido de nitrógeno en el biodiesel sino la reacción del nitrógeno atmosférico con el oxígeno a altas temperaturas en el cilindro del motor.

Se ha observado también en algunas pruebas la variabilidad de las emisiones con respecto al aceite utilizado para obtener el biodiesel. Para el aceite de soya como materia prima se observa un aumento del 15% en la emisión de  $\text{NO}_x$  [16, 9]; aunque si se utiliza como combustible para calderas se observa una disminución en la emisión de  $\text{NO}_x$  de hasta el 20%, lo mismo que en generadores de electricidad [19], y de manera general para el biodiesel obtenido de ácidos grasos saturados. Se han reportado también [13] incrementos en ciertas emisiones de carbonilos

como el formaldehído (35.5%), acetaldehído (15.8%), acroleína y acetona (22.0%), propano aldehído (10%) y butiraldehído (26.0%), con respecto al diesel de petróleo.

- Se encuentran problemas en los motores –obstrucciones en válvulas, inyectoros y filtros- cuando la mezcla B20 o el B100 es por primera vez introducido en un motor con una larga historia consumiendo diesel del petróleo, esto debido a que el biodiesel actúa como disolvente de los residuos dejados por el uso del anterior combustible.
- El biodiesel no es compatible con algunos materiales (caucho natural, compuestos de nitrilo, polipropileno, polivinilo, Tygon®) ya que los puede ablandar o degradar. También es incompatible con algunos metales como el cobre, sus aleaciones (latón, bronce), el plomo, el zinc y de manera general con superficies galvanizadas, debido a que el contacto con ellos promueve la formación de sedimentos y la aceleración de la oxidación del biodiesel. De manera similar puede impregnar algunos plásticos como el polietileno, y el polipropileno, por lo que no deben utilizarse para almacenar biodiesel.

Como puede apreciarse en este y en el anterior apartado el biodiesel plantea una buena alternativa, cuidando las condiciones que le son desfavorables. Es por ello que en su implantación se deben de tomar en cuenta los factores técnicos y los económicos.

### **3.4 El biodiesel dentro de una política sustentable**

La aplicación de la química sustentable –también llamada “química verde”- en las agroindustrias encuentra un buen ejemplo con la producción de biodiesel, principalmente por dos circunstancias; su origen basado en fuentes renovables y a su naturaleza menos nociva (ver tabla 4) con respecto al diesel de petróleo. Ambos aspectos fundamentales para establecer una política socio-económica sustentable, es decir, que promueva la satisfacción de una demanda a mediano y largo plazo minimizando las repercusiones al ambiente.

En caso del biodiesel, esta disminución en las repercusiones ambientales, se da por la inserción de la producción y uso del biodiesel como combustible al ciclo natural del carbono. Aunque una evaluación exhaustiva del balance de carbón emitido a la atmósfera depende del cultivo utilizado, se tiene de manera general una baja considerable en estas emisiones con respecto al diesel de petróleo. Esto debido a que durante la etapa de cultivo las plantas forman una parte activa de la fijación y transformación del carbono (contenido en el CO<sub>2</sub>) en el tejido vegetal.

La inserción del biodiesel al ciclo del carbono implica la disponibilidad de materia prima de manera regular, hecho que promueve el desarrollo de procesos de producción y transformación a largo plazo, que brinda estabilidad económica a una región en particular.

Actualmente el aspecto económico es el principal obstáculo para la implantación del biodiesel, el costo de producción de Biodiesel se encuentra en promedio de 15% a 39% más alto que el costo por litro de diesel de petróleo, motivo por el cual su uso sólo puede darse bajo ciertas condiciones económicas tales como; incentivos fiscales que le ayuden a ser competitivo con respecto al diesel de petróleo, materia prima a bajo costo, puntos de demanda cercanos a puntos de oferta, etc... Alrededor de un 70% del costo de la producción del biodiesel se deriva del costo de la materia prima, en específico del aceite o grasa utilizada.

La integración de la producción de biodiesel a la producción de aceites y de alcohol derivado de la caña, no sólo reduce los costos de producción del

combustible sino, promueve el desarrollo económico de los productores agrícolas correspondientes, a través de la formación de cooperativas especializadas. Estas cooperativas pueden integrar a productores de oleaginosas y de caña, así como a proveedores de tecnología en diversas etapas del proceso. Este proceso integrado puede estar conformado de la siguiente manera:

- Desarrollo de procesos agrícolas encaminados a optimizar la producción de las tierras de cultivo de plantas oleaginosas – México el girasol, y potencialmente la palma (*Elaeis Guineensis*) y la jatropha (*Jatropha Curcas*) dadas sus condiciones de riego- y de caña.
- Desarrollo de procesos para extracción de aceite de las semillas.
- Desarrollo de bioprocesos flexibles para la obtención de alcohol –etanol y metanol- a partir de la caña de azúcar, que contemplan la utilización de bacterias (*Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli*) o levaduras (*Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis*) en el proceso de fermentación.
- Desarrollo de procesos para la obtención de biodiesel. Tenemos una gran división entre la vías catalíticas y no catalíticas (proceso supercrítico 350°C y presiones mayores a 20MPa). Entre las primeras podemos mencionar la catálisis alcalina, ( cuyo catalizador es KOH, NaOH, LiOH, MeO<sup>-</sup>) la ácida (cuyo catalizador es H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl) ó enzimático ( a través de lipasas como *C. antarctica*, *Mucor miehei*).
- Desarrollo de normatividades y estándares que tomen en cuenta las diversas regiones del país y en coordinación con la industria automotriz.

Nuestro país, que a pesar de la diversidad climática, ha experimentado un estancamiento en la producción de aceites en los últimos 7 años, que puede revertirse con la implantación de una política de incentivos fiscales, subsidios y asistencia técnica que garantice un desarrollo sustentable al sector agrícola destinado a la producción de biocombustibles. Para que esta política este situada dentro de un marco sustentable tomará en cuenta el tamaño de la producción de materias primas por parte de cada productor y las regulaciones

en materia de cultivos destinados a la alimentación. Asimismo puede fomentarse la especialización de cooperativas rurales que promuevan el desarrollo socio-económico de la población.

En México la demanda de diesel estimada para 2009 es alrededor de los 25 mil millones de litros<sup>4</sup>. Considerando una política en la que sólo se sustituya el 5% del diesel de petróleo por biodiesel traería como consecuencia una demanda de 500 millones de litros de biodiesel anuales contra los 25 millones de litros que se producen actualmente. El aumento en la demanda esperada de biodiesel en México, de acuerdo a la Secretaría de Energía, se estima de un 10% a un 17% anual hasta el 2012 tomando en cuenta diversos escenarios [15] que van desde una sustitución del 3% a una del 15% del diesel por biodiesel. De satisfacerse esta demanda, no sólo implicaría una diversificación de las fuentes energéticas, sino también ayudaría al desarrollo agrícola en nuestro país.

---

<sup>4</sup> PEMEX Refinación, Subdirección de Planeación, Coordinación y Evaluación.

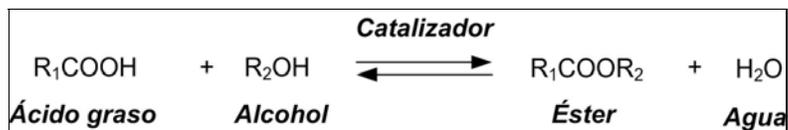
## 4 Vías catalíticas para la obtención de biodiesel

Dentro de las dos principales reacciones para la obtención de ésteres está la esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos.

Cabe señalar que de los dos tipos de reacciones, el más difundido a nivel industrial es la transesterificación de triglicéridos; ambos mecanismos se muestran a continuación.

### 4.1 Catálisis para esterificación

La esterificación Fig. (2) se realiza entre un ácido graso libre y un alcohol de bajo peso molecular (siendo los más usados metanol y etanol).



**Fig. 2** Reacción de esterificación de un ácido graso.

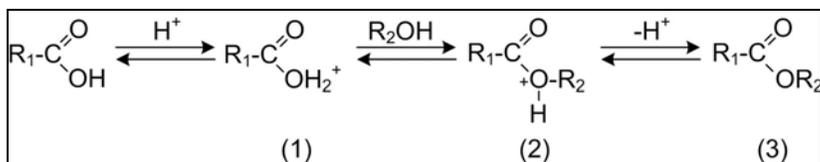
El producto de esta esterificación es un mono-alquiléster y agua. Sobre esta reacción se puede utilizar un catalizador de tipo alcalino o ácido, sin embargo cabe señalar que a diferencia de la reacción de transesterificación, la catálisis alcalina solo puede ser usada a altas temperaturas para evitar que parte del catalizador reaccione para formar jabón, dada la presencia de agua en los productos, como se muestra en la figura (3). En cuanto al uso de catalizadores heterogéneos ácidos se ha documentado una disminución de su actividad en presencia de agua.



**Fig. 3 Reacciones indeseables durante la reacción de esterificación.**

En la figura (3) se muestra la reacción directa con el catalizador aunque comúnmente la reacción se lleva a cabo con el alcóxido formado por el catalizador y el alcohol  $R_2OM$  donde generalmente  $R_2$  es un alquilo de cadena corta y M es un metal alcalino.

Para evitar este inconveniente se recurre a la catálisis ácida utilizando ácido sulfúrico como catalizador para la esterificación. El mecanismo mostrado en la figura (4) comienza con la protonación del ácido graso para formar un ion oxonio (1), el cual intercambia un protón con el alcohol (2) este paso implica la formación de agua. Una vez que el intercambio se ha llevado a cabo el intermediario (2) pierde un protón y forma un éster (3).



**Fig. 4 Mecanismo de reacción para la catálisis ácida.**

## 4.2 Catálisis básica para la transesterificación

La transesterificación presenta el siguiente esquema general, en donde se parte de un triglicérido que reacciona con el alcohol en presencia de un catalizador para formar una mezcla de ésteres.

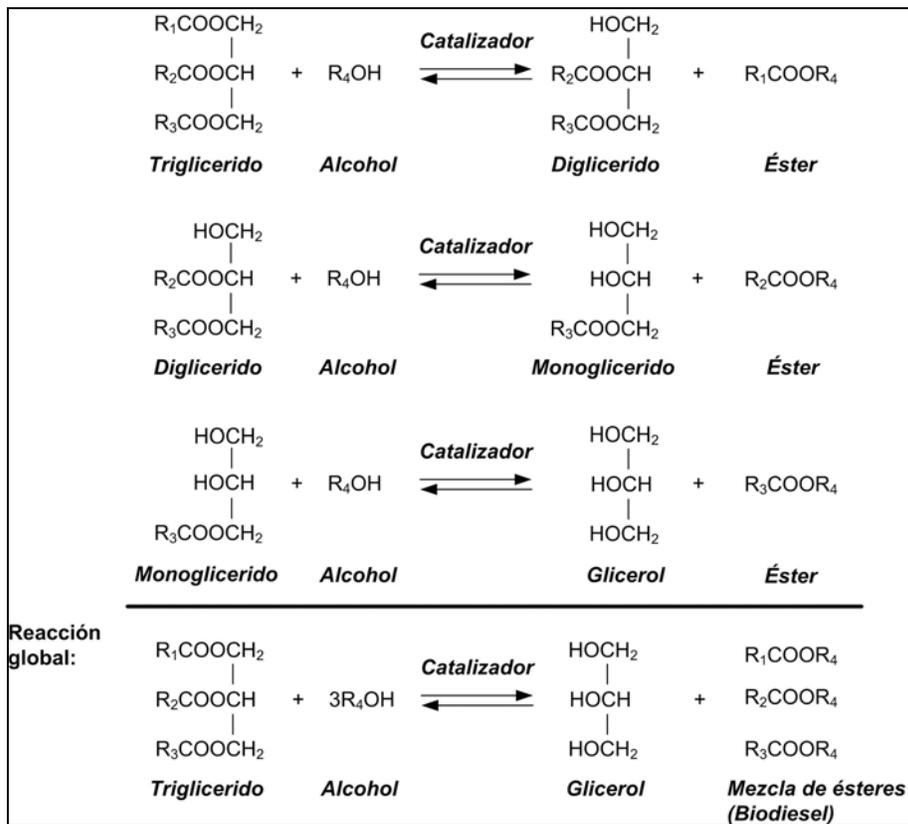
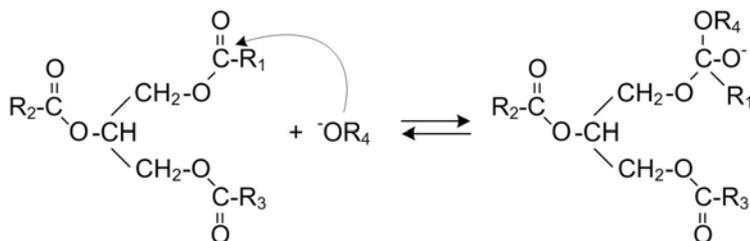


Fig. 5 Esquema general de la transesterificación de un triglicérido.

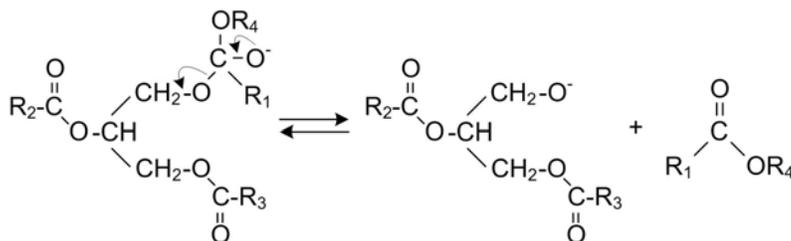
El mecanismo comienza con la interacción entre el catalizador alcalino B y el alcohol  $R_4OH$ <sup>1</sup>, produciendo una especie activa llamada comúnmente alcóxido  $R_4O^-$  la cual es muy reactiva.



Este alcóxido interactúa realizando un ataque nucleofílico a un carbonilo en la molécula del triglicérido formando un compuesto intermedio que en la región del ataque forma un tetraedro.



En este compuesto intermedio se rompe el enlace entre el éster del ácido graso y el anión del diglicérido.



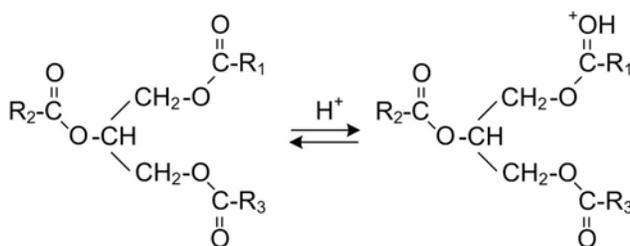
Por último, el protón transferido al ion diglicérido regenera a la especie activa  $R_4O^-$ . Esta secuencia se repite para obtener consecutivamente el monoglicérido y finalmente el glicerol.

<sup>1</sup> Pudiendo ser metanol o etanol he incluso propanol, siendo el primero el más usado debido a las altas conversiones que se alcanzan con el mismo.

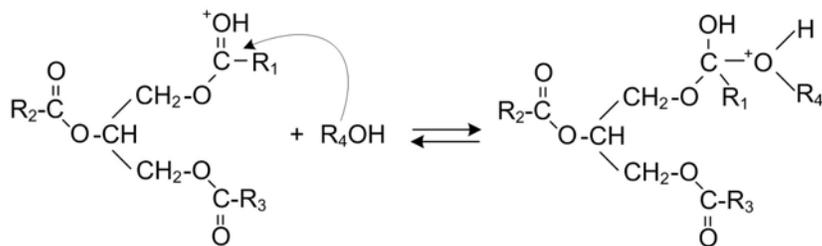


### 4.3 Catálisis ácida

Dentro de los compuestos que se utilizan para la catálisis homogénea ácida están el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos, etc. Por medio de estos compuestos se cataliza tanto la transesterificación como la esterificación. Sin embargo la rapidez es mucho menor que con la catálisis homogénea alcalina, alrededor de 1000 veces más lenta. Otro detalle que hay que tomar en cuenta son los líquidos corrosivos que se manejan por medio de esta vía de catálisis, sin embargo posee la ventaja, de ser ideal cuando se tiene un porcentaje de ácidos grasos libres en la materia prima (aceite o grasas) mayor al 0.6% en peso. El mecanismo de reacción de una transesterificación vía catálisis ácida comienza cuando el grupo carbonilo del triglicérido adquiere un protón presente que cede el catalizador ácido



Posteriormente el grupo carbonilo activado experimenta una sustitución nucleofílica por parte de la molécula de alcohol, formando un compuesto intermedio.



El solvente colabora en la migración del protón que sale del grupo, promoviendo la división del mono-alquiléster protonado y la molécula del

diglicérido. Por último el protón es transferido y regenera el catalizador. Estos pasos se repiten hasta que se tienen los 3 mono-alquilésteres y el glicerol como producto.

Nótese que la vía ácida de catálisis tiene la diferencia de crear especies electrofílicas en comparación con la vía alcalina que genera nucleófilos fuertes. La catálisis ácida requiere relaciones molares alcohol-aceite más elevadas, para tener tiempos de reacción comparables con la vía alcalina, además de que la relación molar no afecta de manera proporcional el avance de la reacción, siendo el máximo valor de 98.4% a una relación molar de 30:1.

Existen estudios en donde se obtiene un avance del 90% en 15 minutos, utilizando metanol, ácido sulfúrico 1.7% en peso, a 240<sup>0</sup>C y 70 bar, no obstante esta elevada temperatura y presión puede originar reacciones indeseables, como la generación de éteres de alquilo. La presencia de agua puede afectar de sobremanera el avance de la reacción por vía ácida, si ésta sobrepasa el 5% en peso con respecto al aceite, ya que se inhibe la reacción.

## 5 Descripción experimental

Dentro del alcance del presente estudio se realizó la experimentación utilizando como catalizador básico LiOH (98% Aldrich), así mismo se realizó la experimentación utilizando sosa como catalizador básico tradicional considerando ahora su utilización en combinación con un catalizador heterogéneo óxido de estaño IV ( $\text{SnO}_2$ ) sobre material mesoporoso (MM)  $\text{SnO}_2/\text{MM}^1$ [21]. Como materia prima se utilizó aceite de girasol (densidad de 0.910g/mL a 23°C, masa molar promedio de 279.91 g/mol) y metanol (densidad de 0.787 g/mL y pm = 32.041 g/mol).

### 5.1 Catálisis básica utilizando LiOH

Para el caso de la catálisis utilizando el hidróxido de litio, se realizó una serie de reacciones donde se modificó la cantidad de catalizador agregado, en un porcentaje con respecto al peso de aceite. El rango de valores fue de 0.2% a 0.9%, y la relación molar alcohol-aceite fue de 7:1. El proceso se describe a continuación:

- 1) Se calientan 31.85g de aceite en de girasol equivalente a 35mL<sup>2</sup> hasta que alcanza una temperatura de 50 °C.
- 2) Por otra parte se agregan 0.064g (0.2% en peso con respecto al aceite) de LiOH a 32 mL de metanol, se agita hasta que se diluya todo el LiOH.
- 3) Una vez que se tiene el aceite a 50 °C se agrega la mezcla del LiOH-metanol.
- 4) Se mantiene agitación y temperatura constante de 45 °C y presión atmosférica.

---

<sup>1</sup> La descripción de este catalizador se omitirá debido a que actualmente se encuentra el trámite de patente en curso con número de expediente MX/a/2007/012523.

<sup>2</sup> La densidad determinada a 23°C en el laboratorio es de 0.910 g/mL

- 5) Transcurridos 30 minutos se empieza a destilar por espacio de 15 minutos más a presión reducida. Para evitar intoxicación por causa del metanol se realiza esta destilación con equipo de enfriamiento para coleccionar el metanol residual. Para este avance de reacción la mezcla adquiere un tono ámbar claro.
- 6) Una vez que la mezcla ha dejado de ebulir dada la evaporación del metanol, se enfría la mezcla, se observa la formación de dos fases una del biodiesel y otra de glicerina.
- 7) Se realiza un proceso de lavado con agua destilada.
- 8) Se realiza la separación con ayuda de un embudo de separación.
- 9) Se filtra el biodiesel separado en un matraz kitasato y se deja a presión reducida por espacio de 1 hora, tiempo en el cual se aclara y asegura la eliminación de metanol residual.

Se repiten las condiciones anteriores, modificando únicamente la cantidad de LiOH utilizado.

## **5.2 Catálisis combinada**

Para el caso de la catálisis combinada [20].

- 1) Se calienta en un recipiente 35.73g de aceite de girasol (39.30mL) a 50 °C y se agregan 0.178g (0.5% en peso con respecto al aceite) del catalizador ( $\text{SnO}_2/\text{MM}$ ) manteniendo agitación constante.
- 2) Por otra parte se agregan 0.275g de NaOH a 36 mL de metanol, se agita hasta que se diluya toda el NaOH.
- 3) Una vez que se tiene la solución homogenizada de NaOH-MeOH y la mezcla de aceite de girasol-catalizador sólido se encuentra a una temperatura de 50° C se agrega la solución a la mezcla con agitación constante.

- 4) Se mantiene en agitación, a temperatura constante de 45 °C y presión atmosférica. Transcurridos 2 minutos se manifiesta un cambio de color de amarillo claro a ámbar.
- 5) Una vez que transcurren los 15 minutos se eleva la temperatura hasta los 63 °C en donde empieza a destilar el metanol residual; esto se hace por el lapso de 30 minutos a presión atmosférica, y 15 minutos a presión reducida.
- 6) Una vez que ha enfriado hasta los 30°C se procede a su lavado con agua destilada en donde se diferencian dos fases.
- 7) Con ayuda del embudo de separación se separa el biodiesel, quedando aparte el glicerol con el catalizador heterogéneo.
- 8) Se filtra el biodiesel separado en un matraz kitasato y se deja a presión reducida por espacio de 1 hora, tiempo en el cual se aclara y se asegura la eliminación de metanol residual.

Se procedió a variar la cantidad de catalizador básico NaOH manteniendo el porcentaje en peso de (SnO<sub>2</sub>/ MM) con respecto al aceite, y por último variando este porcentaje de (SnO<sub>2</sub>/ MM) a otras dos series de datos. Se realizó asimismo una prueba utilizando el proceso tradicional en donde no se añadía el catalizador (SnO<sub>2</sub>/ MM), esto con fines comparativos.

### **5.3 Método de análisis**

Para la caracterización del catalizador heterogéneo se recurrió a la técnica de difracción de rayos X, con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  a ángulos altos, tanto para el soporte como para el catalizador. El espectro de difracción obtenido muestra en el eje de las abscisas los ángulos de barrido ( $2\Theta$ ) del detector (donde  $\Theta$  es en ángulo de incidencia de los rayos X) y en el eje de las ordenadas la Intensidad relativa registrada por un detector en cuentas por segundo. Asimismo se realizó el estudio de adsorción de N<sub>2</sub> para el soporte.

Como método de análisis para el producto se utilizó la técnica de espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN (Resonancia Magnética Nuclear) la cual permite revisar la distribución de componentes en el producto de una reacción de transesterificación entre el aceite y el metanol, y sobre todo proporcionar información cuantitativa de la misma. Se aplicó también la metodología para caracterizar al aceite de girasol que se empleó. Esto se consigue al realizar la comparación de las integrales de las señales de los protones del glicérido con los protones del éster de metilo presentes en el espectro de RMN. Existen también estudios donde la comparación entre las señales de los protones del glicérido, dan un indicio de la saturación de los ácidos grasos que lo conforman. En el presente estudio se utilizó esta ventaja en la integración de las señales para determinar la conversión de la reacción a partir de la siguiente ecuación [10].

$$C = 100 \times \left( \frac{2A_{\text{ME}}}{3A_{\alpha\text{-CH}_2}} \right) \dots\dots\dots(1)$$

Donde:

C es la conversión de los triglicéridos a sus correspondientes metil ésteres.

$A_{\text{ME}}$  es el valor de la integral de la señal que se encuentra a 3.6ppm (partículas por millón)<sup>3</sup> en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, que corresponde a los protones del metil éster (biodiesel)

$A_{\alpha\text{-CH}_2}$  es el valor de la integral de la señal correspondiente a los protones del metileno a 2.3ppm en el espectro  $^1\text{H}$  RMN, los cuales se encuentran en aceites que contienen una cadena de ácido palmítico, y puede haber señales fuertes en 2.03 y 2.72 correspondientes a los protones de metileno en una cadena de ácido linoleico dentro del triglicérido. El espectro se realizó a 300 MHz, usando

---

<sup>3</sup> Esta escala de abscisas se refiere a la posición relativa que tiene el pico con respecto a un patrón de referencia TMS (tetrametilsilano) cuyo valor es de 0ppm. Esta posición relativa se llama desplazamiento químico ( $\delta$ ) y se define como:

$$\delta = \frac{\nu_S - \nu_R}{\nu_R} \times 10^6 \text{ ppm}$$

donde  $\nu_S$  representa la frecuencia de resonancia del analito y  $\nu_R$

representa la frecuencia de resonancia de la sustancia patrón TMS, la diferencia entre las frecuencias es demasiado pequeña por lo que para poder manejar numéricamente este valor se multiplica por  $10^6$  ppm.

como disolvente cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$ . En un equipo Jeol Eclipse. Se realizó también el análisis de infrarrojo para la muestra de biodiesel obtenida.

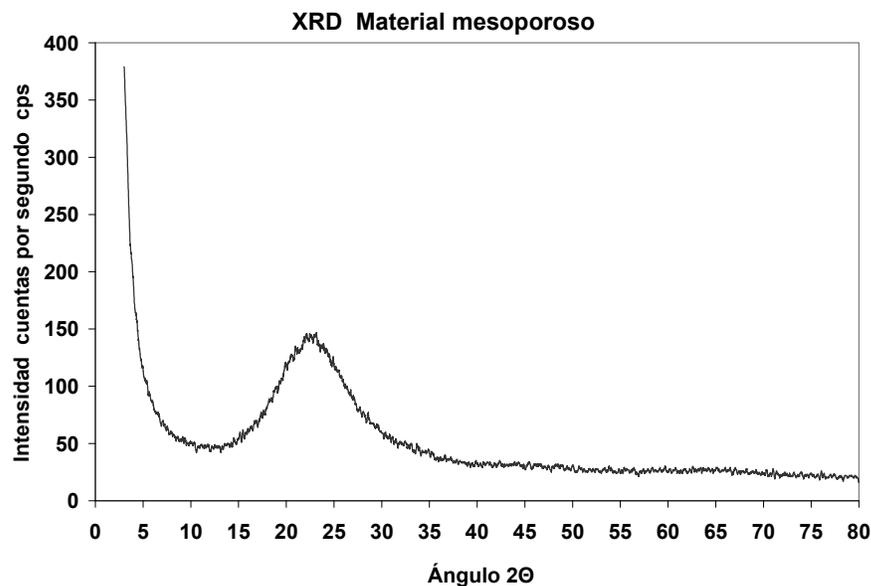
## 6 Resultados

### 6.1 Catalizador heterogéneo

La caracterización del soporte mesoporoso y del catalizador arrojó los siguientes resultados Tabla 5.

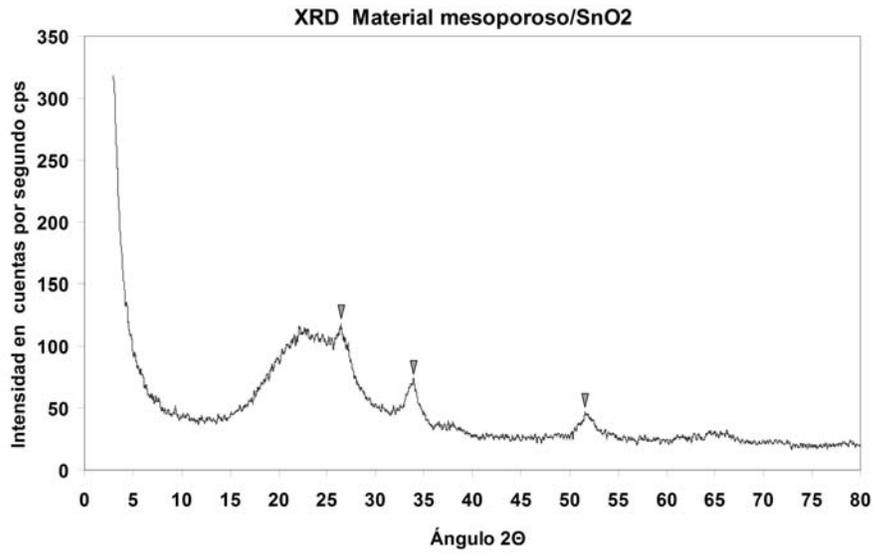
Tabla 5. Caracterización del soporte y catalizador			
Muestra/ Parámetro	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro cc/ g	Diámetro de poro Å
MM	1331.96	0.9732	29.22
SnO <sub>2</sub> /MM (10% w/w)	1179.28	0.6857	23.26

En la grafica (1) se muestra el espectro de difracción de rayos X (DRX) en ángulos altos para el soporte.



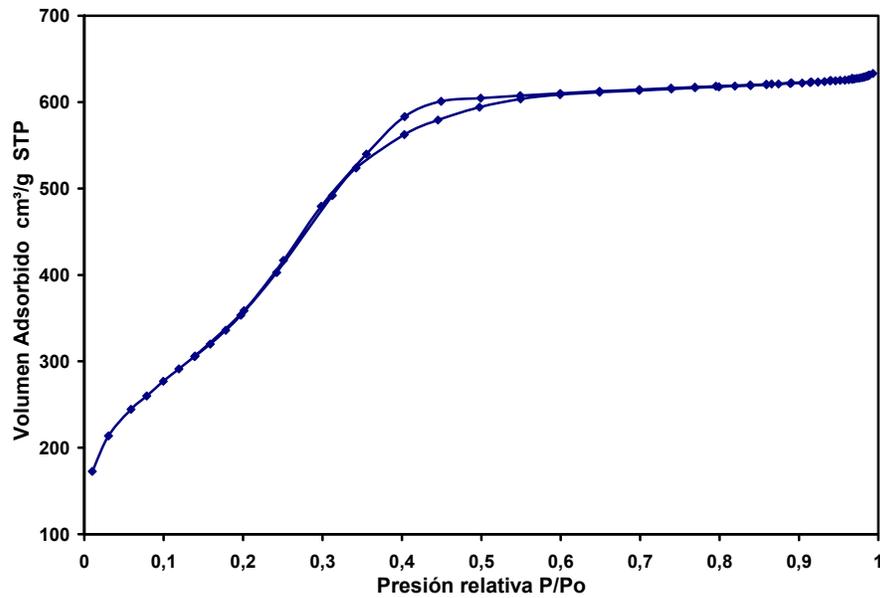
**Grafica 1.** Espectro de difracción de rayos X para ángulos altos del soporte MM.

En la grafica (2) se muestra el espectro de difracción en ángulos altos para el catalizador SnO<sub>2</sub>/MM. Nótese las marcas a 26.6°, 33.9° y 51.8° las cuales corresponden a las reportadas para el óxido de estaño casiterita con sistema tetragonal.



**Grafica 2.** Espectro de difracción de rayos X para ángulos altos del catalizador SnO<sub>2</sub>.

En la grafica (3) se muestra la isoterma de adsorción-desorción para el soporte utilizando como gas de análisis nitrógeno ( $N_2$ ) a una presión de saturación de 607.6 mmHg<sup>1</sup>.



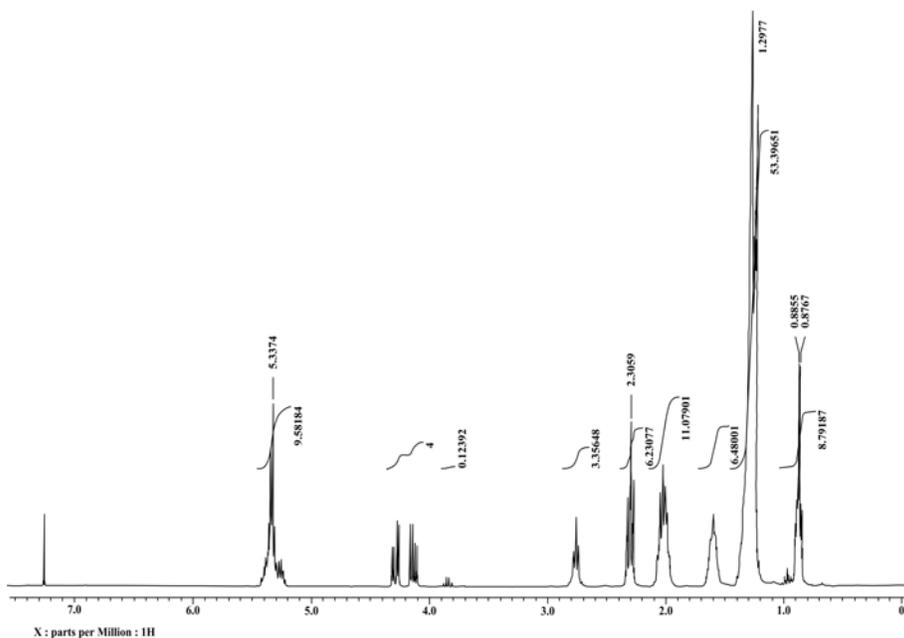
**Grafica 3.** Isotherma de adsorción-desorción para el soporte MM

---

<sup>1</sup> Aunque la presión relativa se refiere a la presión manejada sobre la presión de saturación del  $N_2$  los resultados del volumen adsorbido se obtuvieron en base a la calibración y formato del equipo a condiciones estándar STP.

## 6.2 Aceite de girasol (*Helianthus annuus*)

Para el aceite de girasol (*Helianthus annuus*) se realizó un análisis para caracterizarlo la gráfica 4 muestra el espectro de RMN.



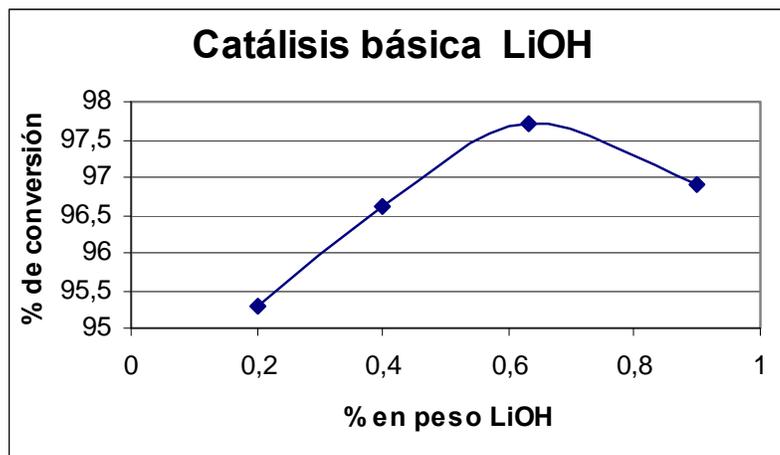
**Gráfica 4.** Espectro de RMN del aceite de girasol empleado en el presente trabajo.

En la gráfica (4) puede apreciarse el espectro RMN, como puntos importantes se encuentra el pico en 5.3374 que corresponde a los protones H que se ubican sobre los dobles enlaces de la cadena de los ácidos linoleico y oleico. El pico de 2.3059 corresponde a los protones H que se encuentran

consecutivamente de los protones anteriores. El pico mas grande de 1.2977 corresponde a los protones que se encuentran en  $-(CH_2)_n-$  ubicados en las cadenas de los ácidos que incluyen a los saturados esteárico, palmítico, y a los insaturados oleico y linoleico. La región de 4.1 a 4.4 corresponde a los protones que se encuentran sobre la unión de los ácidos para formar el triglicérido.

### 6.3 Catálisis básica

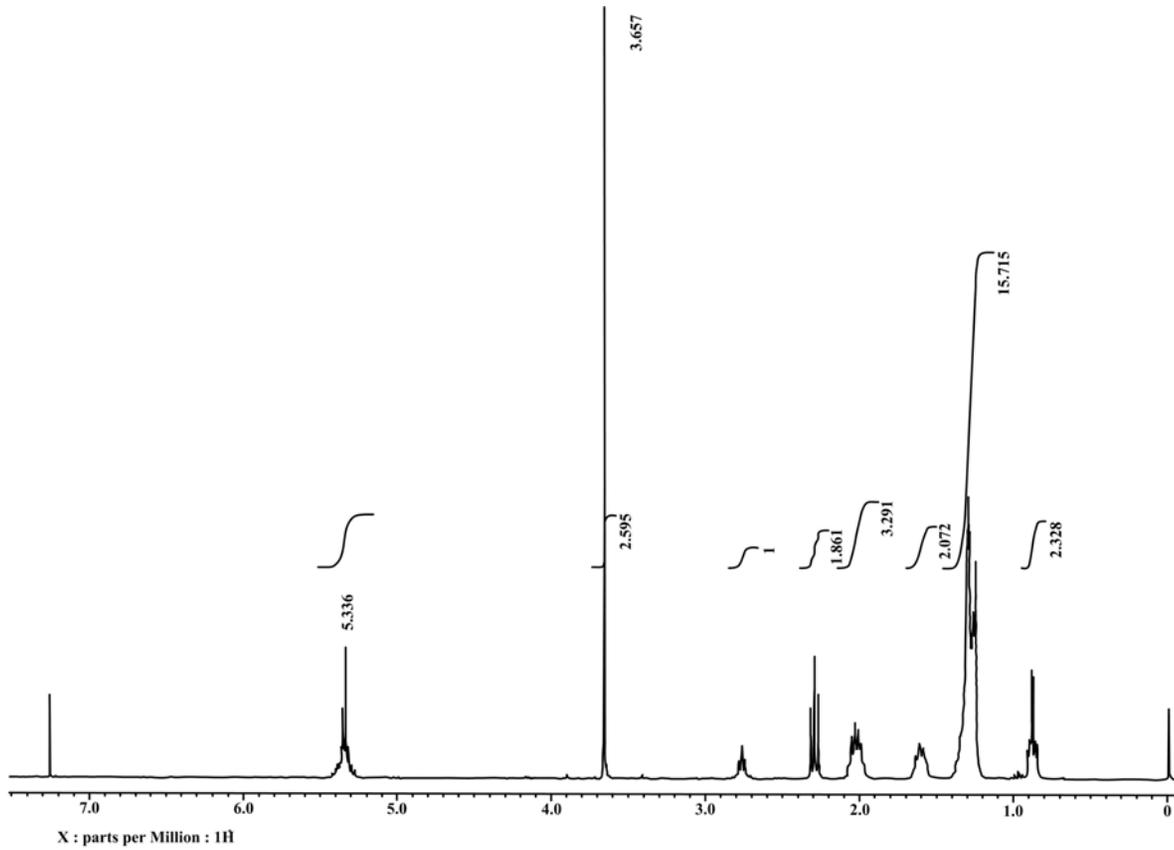
Para la catálisis básica utilizando el LiOH se muestran los resultados en la grafica (5) en donde se puede ver la correlación entre el % en peso de catalizador básico LiOH con respecto al aceite y la conversión utilizando la ecuación (1) y las integrales de las señales de los espectros.



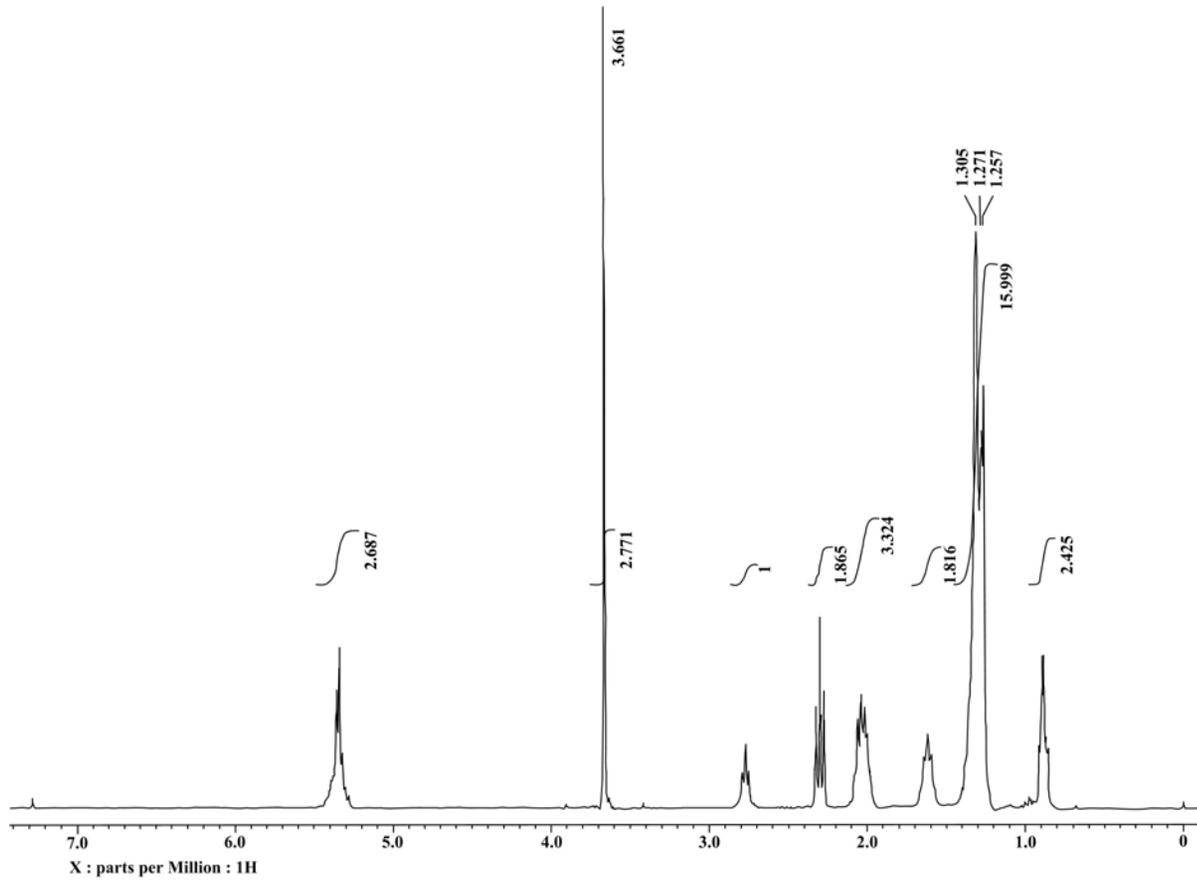
Grafica 5. Avance de reacción obtenido contra % en peso de catalizador.

### 6.4 Catálisis combinada

Se muestra el espectro, grafica (6), para la catálisis básica común, con NaOH como catalizador, y en la grafica (7) se muestra el espectro para la catálisis combinada.

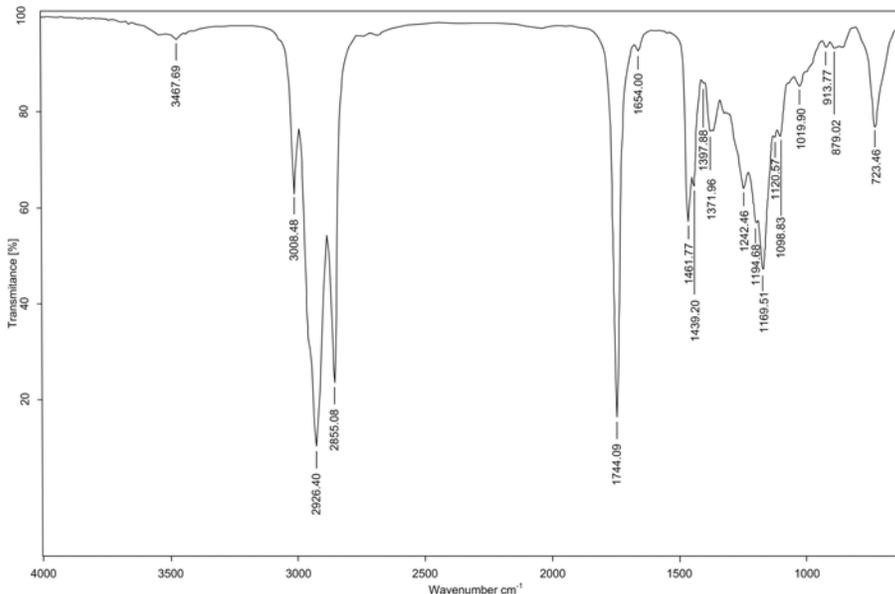


**Grafica 6.** Espectro de RMN para el biodiesel obtenido por medio de catálisis alcalina.



**Grafica 7.** Espectro de RMN para el biodiesel obtenido por medio de catálisis combinada.

Al emplear la ecuación y determinar las conversiones se observa que para la catálisis convencional se alcanza un 92.96%, mientras que con la catálisis combinada se alcanza un 99.05%. Se anexa el espectro de infrarrojo Grafica (8) obtenido para la catálisis combinada.



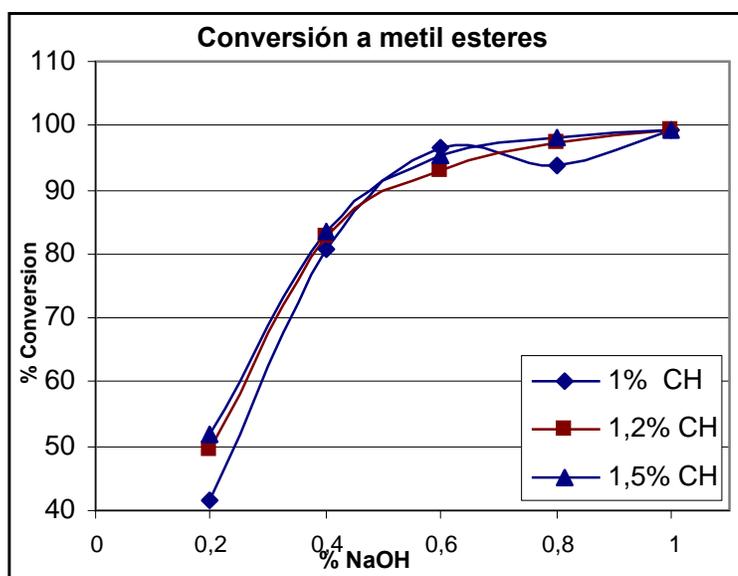
**Grafica 8.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida por medio de la catálisis combinada.

La Grafica (8) muestra el espectro de infrarrojo en donde se aprecian una fuerte señal a  $1744\text{ cm}^{-1}$  asignable al enlace C=O que forman parte de los metil esterres de la muestra. Otra señal característica es la  $1169.51\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O. La señal  $2926.40\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H cercano a un C=C propio de la cantidad de esterres insaturados obtenidos.

La carencia de una señal entre  $2500\text{ y }2700\text{ cm}^{-1}$  característica del enlace O-H asignable al los ácidos grasos indica una alta conversión.

En cuanto a la serie de experimentos en la grafica (9) se muestra el comportamiento de la conversión con respecto al % de NaOH a un determinado % en peso de (SnO<sub>2</sub>/ MM), los datos encuentran tabulados en la tabla (6)

<b>Tabla 6.</b> Resultados de % de conversión de las series experimentales					
1.0% <sup>2</sup> en peso de catalizador SnO <sub>2</sub> / MM		1.2% en peso de catalizador SnO <sub>2</sub> / MM		1.5% en peso de catalizador SnO <sub>2</sub> / MM	
% W NaOH	% Conversión	% W NaOH	% Conversión	% W NaOH	% Conversión
0,2	41,77	0,2	49,62	0,2	52,00
0,4	80,66	0,4	82,78	0,4	83,58
0,6	96,56	0,6	93,18	0,6	95,31
0,8	93,61	0,8	97,48	0,8	98,00
1.0	99,41	1.0	99,32	1.0	99,45



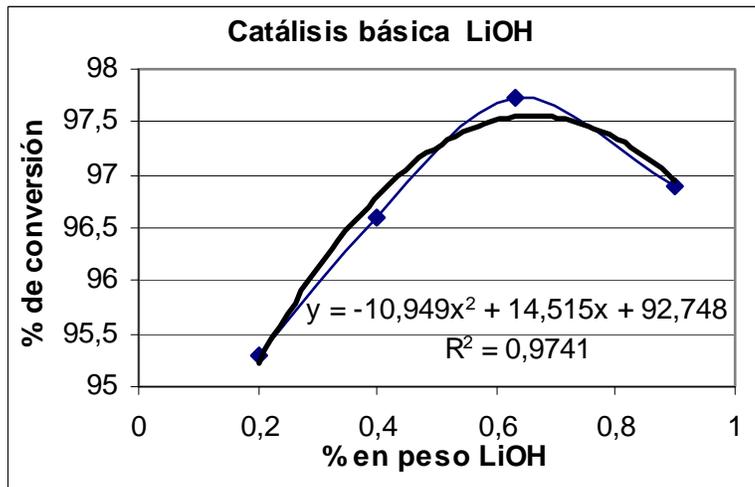
**Grafica 9.** Correlación entre el % masa NaOH /aceite con respecto al avance de reacción a distintos % de catalizador heterogéneo (CH).

<sup>2</sup> Este porcentaje esta referido con respecto al aceite.

## 7 Discusión

### 7.1 Catálisis básica

En la grafica (10) puede observarse una curva cuyo valor máximo se ubica en un % en peso de 0.63, un ajuste de curva sobre esta grafica se muestra a continuación.



**Grafica 10.** Catálisis básica LiOH para obtener biodiesel

Puede notarse que el ajuste tiene un coeficiente de correlación aceptable. Sin embargo si se descartara el último dato y se tomara únicamente el rango de 0.2 a 0.63 la regresión sería prácticamente lineal con ecuación:

$$y = 5.6325x + 94.227, \text{ con coeficiente de correlación } 0.9927.$$

Se puede señalar que la conversión lograda para un 0.63% fue de 97.72% mientras que de acuerdo a la catálisis tradicional con NaOH la conversión para un porcentaje de 0.77% fue de 92.96%, se observa un incremento en la conversión para las mismas condiciones. La presencia de un máximo en la conversión puede deberse a un aumento en la cantidad de agua, resultado de un aumento en la cantidad de LiOH que interacciona con el metanol. La

presencia de agua fomenta la formación de jabón, la cual es indeseable en el proceso. Dentro del rubro experimental se presentan problemas para disolver el litio en cantidades mayores al 0.1g por cada 10 mL de metanol.

## **7.2 Catálisis combinada**

Se puede observar un incremento en la conversión al emplear la catálisis combinada, un incremento cuantificable en un 6.55% más alto que al utilizar solo la catálisis básica convencional. Se observan el pico característico del protón del metil éster a 3.67 ppm, y la señal de comparación del metileno de los ácidos grasos a 2.3 ppm. En cuanto a la tabla (6) y la grafica (8), se observa asimismo que existe una diferencia apreciable cuando la concentración de NaOH es pequeña para las diferentes concentraciones de catalizador heterogéneo, no ocurriendo así cuando las cantidades se acercan al 1% donde la diferencia con respecto a cada porcentaje de catalizador heterogéneo es mínima. Se observa también una desviación en la primera serie en el penúltimo dato, si se omite el ajuste sería para la última sección muy parecido para cada porcentaje de catalizador heterogéneo. Esto aplicaría si se divide la grafica en dos secciones de 0.2 a 0.4 % y de 0.5% a 1% en ambos casos se tiene un modelo lineal con un buen coeficiente de correlación.

## 8 Conclusiones.

Se observa una mejora en el porcentaje de conversión del 4.76% con un tiempo de reacción de 45 minutos cuando se utiliza el hidróxido de litio que cuando se usa el hidróxido de sodio, siendo explicable, por su radio iónico más pequeño que el del sodio afectando así la transferencia de materia entre el catalizador con el triglicérido, aumentando sus propiedades catalizadoras con respecto al ion sodio. Sin embargo para ciertos valores se observa una disminución en la conversión cuando el porcentaje en masa es mayor al 0.63% característica ya observada también con el KOH [6] como catalizador y que puede deberse a la formación de jabón en la reacción promovida por la mayor presencia de agua derivada de la interacción entre el metanol y el hidróxido de litio. Dado el costo más elevado del LiOH (dependiendo del proveedor un 50% a un 200% mas caro que el NaOH) su aplicación a nivel industrial se ve limitada, a reserva de optimizar la recuperación del mismo de la glicerina y de la recuperación del litio del jabón formado.

En cuanto a la catálisis combinada se observa una mejoría en los porcentajes de conversión a 45 minutos de reacción con respecto al método convencional de catálisis básica. Así mismo se observa que para cantidades menores de catalizador (NaOH) existe una sensibilidad mayor en la conversión con respecto al porcentaje de catalizador heterogéneo. Sin embargo esta diferencia para valores cercanos al 1% no es importante siendo para estos valores de  $\pm 0.066\%$ . Motivo por el cual el porcentaje en peso del catalizador heterogéneo no es relevante cuando el catalizador homogéneo tiene valores cercanos al 1% de NaOH, obteniéndose conversiones muy cercanas para cada una de las series. Por lo que es recomendable trabajar con 1% en peso del catalizador  $\text{SnO}_2/\text{MM}$  con respecto al aceite.

Su aplicación a nivel industrial implica una modificación en el proceso continuo de catálisis alcalina, ya que deberá contemplar la separación de la glicerina del catalizador heterogéneo. Si bien existe un aumento en el costo de producción debido al uso del catalizador heterogéneo éste se ve compensado con un incremento del 6.55% en la conversión, manteniendo las condiciones de

reacción (temperatura de 45°C, tiempo de reacción de 45 minutos, presión atmosférica, proporción molar alcohol / aceite 7:1), con respecto a la catálisis alcalina convencional, esto motiva una evaluación económica que considere los costos agregados de la catálisis combinada contra su ventaja en la mayor obtención de biodiesel.

Como la modificación con respecto a la catálisis alcalina convencional consiste en incluir un catalizador heterogéneo, la inclusión de este método a un método integrado de producción de biodiesel (que incluya la producción del aceite y del alcohol metanol ó etanol) es totalmente factible. Podemos entonces hablar de un proceso integral que implique la extracción del aceite y la obtención de etanol a partir de la catálisis enzimático (con *Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis* como catalizadores) con la posterior combinación de estos compuestos vía catálisis combinada (NaOH y SnO<sub>2</sub>/MM o SnO<sub>2</sub>/SBA-15) para la obtención de biodiesel.

## 9 Bibliografía

1. Agudelo J., Bedoya I. & Agudelo A. Emisiones gaseosas y opacidad del humo de un motor operando con bajas concentraciones de biodiesel de palma, Ingeniería & Desarrollo 18, Colombia 2005.
2. Arzamendi G., et al. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, Chemical Engineering Journal 134, EUA 2007.
3. Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, EUA 2008.
4. Calle J., Coello J., Castro P. Opciones para la producción de biodiesel en el Perú, Mosaico Científico 2(2), 2005.
5. Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, Energy Conversion and Management, EUA 2007.
6. Dorado M.P., et al. Optimization of álcali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production, Energy & Fuels 18, EUA 2004.
7. Hancsók J., Kovács F., Krár M. Production of vegetable oil fatty acid methyl esters from used frying oil by combined acidic/alkali transesterification, Petroleum & Coal 46(3), EUA 2004.
8. Islas J., Manzini F. & Masera O. A prospective study of bioenergy use in Mexico, Energy, EUA 2007.
9. Kegl B. Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine, Bioresource Technology 99, EUA 2008.
10. Knothe G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, ASAE 44, EUA 2001.
11. Lotero E. et al Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, Ind. Eng. Chem. Res. 44, EUA 2005.
12. Ma F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70, EUA 1999.
13. Machado S., Arbilla G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust, Atmospheric Environment 42, EUA 2008.

14. Masera O., coord. Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México, SENER/BID/GTZ, México 2006.
15. Mata J. Estudio de Biocombustibles en México, Secretaría de Energía, México 2006.
16. Nascimento M., et al. Biodiesel fuel in diesel micro-turbine engines. Modelling and experimental evaluation, Energy, EUA 2007.
17. Pandey A. editor Handbook of Plant-Based Biofuels, CRC Press, EUA 2009.
18. Pedrido M.L., et al. Composición de mezclas de biodiesel con gas oil por espectroscopia de infrarrojo cercano, LabCiencia 3, 2008.
19. Pereira R., et al. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel, Renewable Energy 32, EUA 2007.
20. Rubio M.F., Ayona M.A., Poisot M., Ramirez G. Biofuel obtained from transesterification by combined catalysis, Energy & Fuels 23, EUA 2009.
21. Rubio M.F., Ayona M.A. Método de transesterificación para obtener un biocombustible basado en la aplicación de una catálisis combinada, Patente MX/a/2007/012523, México 2007.
22. Sheenan J., et al. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus, US Department of Agriculture & US Department of Energy, EUA 1998.
23. U.S. Department of Energy Biodiesel. Handling and use guidelines, 3ra Edición, USA 2006.
24. Van Gerpen J. Busines Management for Biodiesel producers, NREL, EUA 2004.